

# ELD용 형광체의 특성

이 상 윤

(경북대 자연과학대 물리학과 교수)

## 1. 서 론

정보표시소자로서 전자관(Cathode Ray Tube, CRT)이 주로 사용되어 왔지만 최근 경량화, 고체화, 평면화의 요구에 따라 차세대 정보표시소자로서 ELD(Electroluminescence Device), LCD(Liquid Crystal Display), LED(Light Emitting Diode), PDP(Plasma Display Panel)등의 연구가 활발히 전개되고 있으며 특히, 고전기장에 의해 생성된 에너지성 전자와 발광중심과의 상호작용에 의해 빛을 방출하는 EL소자는 능동형 고체표시소자로서 표시면적이 크고 휘도, 색대비, 시야각 등이 우수하여 주목을 받고 있다. 1936년 O.W. Destriau[1]가 ZnS : Cu의 결정성 분말을 두개의 전극사이에 넣고 교류전장을 인가하여 EL현상을 발견한 이후, 분말형 EL에 관한 연구가 집중되었으나 단지 전자관용 형광체 개발에 불과하였고, 휘도와 수명등의 문제가 해결되지 않았다. 박막제조기술의 진보에 따라 박막형 EL소자의 연구·개발의 결과, 1969년 D. Kahng 등이 ZnS모체에 친이원소인 Mn과 희토류불화물을 첨가하여 다색의 EL발광현상을 관측하였고, [2] 1974년 T. Inoguchi 등에 의한 박막형 EL소자에 대한 연구 결과는 EL소자의 형광체에 대한 새로운 관심을 불러 일으켰다. [3]

ZnS를 모체로 하는 ZnS : Mn(황등색)과 ZnS : TbF<sub>3</sub>(녹색)소자는 실용화하기에 충분한 휘도를 얻고 있지만 적색발광(ZnS : SmF<sub>3</sub>, ZnS : NdF<sub>3</sub>)이나

청색발광(ZnS : TmF<sub>3</sub>)에 있어서는 충분한 휘도를 얻지 못하고 있다. 고휘도의 EL소자의 다색화를 실현하기 위하여 ZnS모체 이외의 새로운 모체로서 CaS나 SrS형광체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들의 조합으로 Red-Green-Blue(RGB)발광층의 적층구조에 의한 stack법과 화학적 에칭에 의한 stripe법을 이용한 삼원색 발광소자의 제작으로 완전한 정보표시소자의 가능성이 제시되고 있다. [4, 5] 또한, 알카리토류 모체에 이중발광중심을 첨가한 SrS : Ce, K, Eu 백색광소자에 관한 연구가 진행되고 있으며 이는 단색표시소자로서 이용할 수 있고 filter에 의한 삼원색 발광을 제어할 수 있기 때문에 주목 받고 있다.

본 연구에서는 EL에 사용되고 있는 분말형광체에 대한 물리적 제현상을 소개하고, 아울러 본 연구실에서 연구해 온 ZnS : Mn, ZnS : TbF<sub>3</sub>, ZnS : SmF<sub>3</sub>, CaS : EuCl<sub>3</sub>, SrS : CeCl<sub>3</sub> 형광체 및 박막EL소자에 관한 실험과 내용을 바탕으로 형광체의 특성을 종합 분석하고 현상을 고찰, 검토하고자 한다. [6, 7]

## 2. 분말 EL형광체

분말EL형광체의 연구는 근본적으로 전자관 산업에 의한 분말기술의 발전 결과이다. 대표적인 분말 ACEL 형광체는 ZnS의 분말에 고농도의 Cu를 첨가한 ZnS : Cu형광체이다. 교류전장 인가시 Cu 발광중

심에서 형성된 전자와 정공의 재결합이 발광의 원인이 된다. 이때 Cu는 결합형태의 발광중심으로 작용하며  $Cl^{-1}$ ,  $Br^{-1}$ ,  $Ca^{+3}$ ,  $In^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ 과 같은 보조발광 중심을 필요로 하여 전자 또는 정공이 ZnS 속으로 주사되는데 기여하는 Cu 또는  $Cu_xS$ 의 스파이크가 형성되어야 한다. 높은 저항성의 ZnS쪽으로 전자 또는 정공이 주사되는 효율은 이스파이크의 응결에 관계되는데, 교류전장의 인가는 스파이크를 둔화시킴으로서 분말 ACEL 소자의 발광출력을 감소시킨다. ZnS:Cu의 분말 형광체의 EL은 근본적으로 불안정하고, 이에 따라 지속성이 미약하다. 지속성은 부분적으로 황의 빈자리(Sulphur Vacancies)에 기인되고, 이것은 붕괴를 가속시킨다고 생각되어 왔다. 이러한 문제는 황화열처리(Sulphurizing heat treatment)함에 의하여 지속성의 문제가 해결된다고 W. Lehmann 등이 보고한 적도 있으나, [8] 이는 재현성이 없는 것으로 알려져 있고, 형광체 제조과정에서 급격한 냉각에 의하여 붕괴를 정지시킬 수 있는 것으로 나타났다. 1982년, K. Hirabayashi 등은 붕괴된 소자를 열처리하여 휘도가 회복되는 것을 관찰했다. [9] 위의 일련의 연구는 개선된 분말 ACEL의 실현 가능성을 보여주며, 분말 ACEL의 지속성 문

제는 다시 연구되어지고 있다.

한편 분말 DCEL 형광체는 효율적인 재결합이 일어나는 전도막 표면 부근에서 균일한 고전계영역을 얻는 것을 목적으로 한다. 높은 저항 영역을 형성하기 위하여 한방향으로 전계가 인가될때 Cu는 전도막으로부터 멀리 확산되어야 하며 이러한 확산은 형성 과정(forming process)이라고 하는데, 이 형성 과정은 전면전극(front electrode) 부분에 균일한 전계영역을 형성하고, 소점(burn out)을 예방하는 자체치유기능으로서, 그리고 직렬성 저항으로서 작용함과 동시에 절연 및 전도입자 또는 면 사이의 훌륭한 주입성 접촉(injection contact)을 형성하는 기능을 한다. Cu 이외 금속을 입혀 전도성 분말을 만든 소자에서는 EL현상이 거의 발견되지 못했다. 이것은  $Cu_xS$  구조와 ZnS구조의 특별한 접합 관계를 강하게 시사한다. 분말 DCEL의 붕괴는 Cu의 과도한 이동에 의하여 고전계 저항층의 확장, 즉 과도한 형성과 형성이 일어나지 않는 전도성 물질이 절연 물질로서 작용함에 따라 직렬성 저항의 증가, 그리고 Cu이온의 역확산 또는 전도막등으로부터 불순물이 저항층으로 확산하므로 절연영역의 시간에 따른 저항의 감소 등으로 분석되어지고 있다. [10] 저항성의 감소와

표 1. 알카리토류황화물 분말 DCEL 형광체

Lattice	Activator	Approx. emission Wavelength (nm)	Continuous(ftL) at given voltage	Pulsed(ftL) at given voltage
CaS	Ce	580 and 520 Green(band)	500(70V)	175(110V)
CaS	Er	550 and 530 Green(lines)	100(80V)	25(120V)
CaS	Tb	550 Green(lines)	5(80V)	15(120V)
CaS	Eu	650	30(50V)	5(120V)
SrS	Ce	520 and 480 Blue-green(band)	120(70V)	60(110V)
SrS	Mn	550 Green(band)	80(120V)	
SrS	Cu/Na	540 Green(band)	80(80V)	15(120V)

표 2. 3원 황화물 분말 DCEL 형광체

Lattice	Activator	Approx. emission wavelength (nm)	DC (ftL) at 100V	Pulsed DC (ftL) at 120V
Ba <sub>2</sub> ZnS <sub>3</sub>	Mn	630 Red (band)	10	5
NaYS <sub>2</sub>	Tb	550 Green (lines)	5	5
SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Eu	Green (band)	5	5

표 3. ZnS계와 알카리토류황화물의 물리적 특성

	ZnS	CaS	SrS	BaS
Crystal structure	Zincblende	Rocksalt		
Lattice constant (Å)	5.409	5.697	6.019	6.384
Ionic radii of cation (Å)	0.74 (Zn <sup>2+</sup> )	0.99 (Ca <sup>2+</sup> )	1.13 (Sr <sup>2+</sup> )	1.35 (Ba <sup>2+</sup> )
Ionicity	0.623	≥ 0.785		
Energy bandgap (eV)	3.83 (direct)	4.41	4.30 (indirect)	3.78
Dielectric constant	8.3	9.3	9.4	11.3

직렬성 저항의 증가는 열처리에 의하여 제거될 수 있다.

장래의 소자로서 큰 잠재력을 지닌 분말 DCEL 형광체의 중요한 발전의 하나는 2원과 3원 황화물 영역으로의 확장이다. [11] 이러한 3원 황화물 형광체를 사용하여 여러색의 분말 DCEL 형광체가 연구되어지고 있다. 표 1과 표 2은 분말 DCEL 소자의 대표적인 결과를 나타낸다. 2원 황화물계는 3원 황화물계보다 비교적 좋은 특성을 보이고 있으나 발광색의 한정으로 다색화와 휘도에 따른 재료 선정에 있어 많은 연구가 요구되고 있다.

### 3. 박막 형광체

#### 3.1 박막 EL형광체

박막EL형광체의 모체조건으로서는 가시광영역의 스펙트럼을 갖는 발광중심이 첨가될 수 있는 넓은 에너지 밴드갭을 가져야 하며 모체와 발광중심과의

전하보상 및 이온 반경이 잘 맞아야 한다. 따라서 주로 II-VI족 화합물 반도체가 사용된다. IIb-VIb족 화합물인 ZnS모체에 천이원소인 Mn을 발광중심으로 첨가한 황등색 박막EL소자는 computer 등의 표시소자로 실용화되고 있으며, 다량의 정보표시가 가능한 다색표시소자가 요구됨에 따라 ZnS모체에 희토류이온을 첨가한 ZnS : TbF<sub>3</sub>(녹색), ZnS : TmF<sub>3</sub>, ZnS : SmF<sub>3</sub>를 중심으로 연구되었다. [2, 12, 13] 그러나 고휘도 EL소자의 다색화를 실현하기위해 최근 IIa-VIb족 화합물인 SrS, CaS 등의 알카리토류황화물이 유망한 모체재료로 이용되고 있다. [14, 15, 16]

표 3은 ZnS와 알카리토류황화물의 물리적 성질을 나타낸다. [17] 알카리토류양이온(Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>)의 반경은 Zn<sup>2+</sup>의 반경(0.74Å)보다 상당히 커서 희토류 발광 중심의 첨가에 유리하게 작용하고 양이온과 쉽게 치환된다고 고려되어 진다. 또한 ZnS의 에너지 밴드갭은 3.8eV이고 알카리토류황화물의 에너지 밴드갭은 3.8-4.4eV로서, 희토류 이온의 발광중심을 첨가하여 필요한 발광색을 얻을 수 있을 뿐만 아니

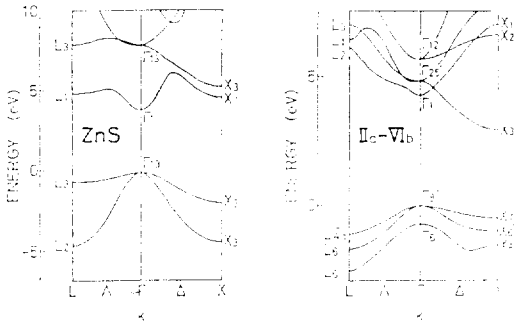


그림 1. 에너지 띠 도형. (a) ZnS계 (b) 알칼리도류황화물

라 EL여기에 필요한 고전계를 인가하는데 유리하다.

그림 1은 ZnS와 알칼리도류황화물의 에너지 밴드 구조를 나타낸다. [18, 19]

ZnS는 전도대의 minimum과 가전자대의 maximum이 k공간의 Γ점에 위치하고 있어 직접 천이형 에너지 밴드갭을 갖는 허용천이이다. 알칼리도류황화물의 가전자대의 maximum은 Γ점에 위치하나 전도대의 minimum은 X점에 위치하고 있어 간접형금체천이이다. 이러한 ZnS와 알칼리도류황화물의 밴드 구조의 차이는 EL발광에 있어서 다른 여기 mechanism을 가진다고 고려할 수 있다.

표 4는 대표적인 박막 EL 형광체를 나타낸 것이다.

### 3.2 박막 EL 여기 mechanism

박막 EL의 발광현상은  $10^6 \text{V/cm}$  이상의 고전계가 인가될 때 형광층 내에서 전자가 전계로부터 에너

지를 얻어 에너지성 전자(hot electron)가 되고, 이 에너지성 전자가 발광중심을 여기, 완화시키는 물리 현상이다. 형광층 내에 주입되는 일차 전자는 형광층-절연층 사이의 계면 준위로 부터 터널링 효과, 형광층 내의 깊은 준위로 부터 Frenkel-Poole 효과, 격자 결함에 의한 정공 포획준위 등으로 부터 생긴다고 고려되나 주로 계면 전하의 터널링에 의하여 일어난다. 이 계면 준위로 부터 터널링하는 전자의 선속,  $F_c$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$F_c \propto \int_0^\infty f_0 \cdot N_s \cdot A(\epsilon, E_c) \exp(-a\epsilon^{3/2}/E_c) d\epsilon \quad (1)$$

여기서  $E_c$ 는 계면에서의 전계,  $\epsilon$ 는 계면준위의 구속에너지,  $f_0$ 는 계면상태의 점유함수,  $A(\epsilon, E_c)$ 는  $\epsilon$ 와  $E_c$ 에 의존하는 상수,  $a$ 는 상수를 나타낸다. (1)식에서 알 수 있듯이 일차 전자의 수는 절연층과 형광층 사이의 계면상태에 크게 의존하며 계면상태는 계면 재료의 종류, 계면 형성방법에 의존한다. 한편, 일차 전자의 수는 EL 발광 강도에 영향을 미치므로 절연층, 형광층의 종류, 증착 방법 및 조건은 EL 발광에 영향을 미친다. 따라서 EL 여기 기구를 명확히 하기 위해서는 계면상태에 대한 많은 정보가 요구되나 아직 알려진 정보는 많지 않다. 계면 전계에 의해 형광층의 전도대에 주입된 일차 전자는 형광층 내의 전계에 의하여 에너지를 얻어가속이 되며 전자사태 효과로 다수의 이차 전자를 생기게 한다. 일차 전자와 이차 전자는 발광 중심과 상호작용을 통하여 에너지를 발광중심에 전달하여 발광중심이 여기, 완화함으로써 발광 중심의 천이 형태에 따라

표 4. 박막 EL 형광체

II-VI Compound			II-VI Compound						
Host	Dopant	Color	Host	Dopant	Color	Host	Dopant	Color	
ZnS	Sm	red	CaS	Tb	Y-W	SrS	Pr, Nd	white	
	Tb	green		Eu	red		Sm, Eu	orange	
	Tm	blue		Ce	green		Dy	yellow	
	Dy	Y-W		Mn	orange		Tb, Er	green	
	Pr	white		BaS	Ce		yellow	Tm	blue
	Mn	orange		SrS	Ce		blue	Ho	white

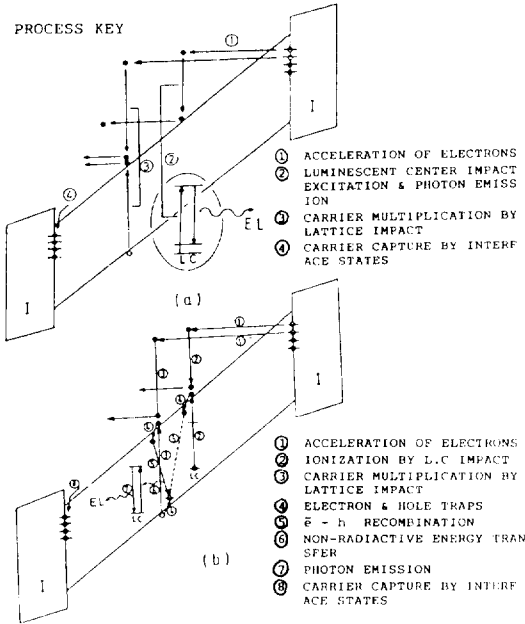


그림 2. 박막 EL소자의 여기기구  
(a) 직접충돌여기기구  
(b) 에너지전달여기기구

고유한 스펙트럼을 나타내게 한다. 전도 전자와 발광 중심과의 상호작용은 전도대의 밴드 구조와 발광 중심의 전자 상태에 따라 다르며 대체로 그림 2의 (a), (b)에 나타난 직접 충돌여기 mechanism과 에너지 전달여기 mechanism으로 설명될 수 있다.

그림 2의 (a)에 나타난 것과 같이 직접 충돌여기 mechanism은 에너지성 전자인 전도전자가 내각 전자를 직접 충돌 여기시켜 에너지를 잃는 반면에 발광 중심의 내각 전자는 에너지를 얻어 전자각 내의 높은 에너지 준위로 여기된다. 여기된 발광 중심이 기저 상태로 천이할 때 복사 에너지를 낸다. 한편 일부의 에너지성 전자는 모체를 충격, 이온화시켜 이차 전자를 방출하고 일차 전자와 이차 전자는 전계에 의해 다시 에너지성 전자가 되어 발광 중심을 여기시키고 반대편 계면 준위에 포획된다. 직접 충돌여기 mechanism은 ZnS : Mn이나 ZnS : ReF<sub>3</sub> (Re : 희토류 원소)에 있어서 Mn의 3d<sup>5</sup> 전자나 희토류 이온의 4f 전자의 발광 현상을 잘 설명하며 EL 강도, L(E)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$L(E) = \eta_p \cdot F_c \cdot \sum_{\nu, k} \int \sigma(\nu, k, E) \cdot V(\nu, k) \cdot N_L \cdot f(\nu, k, E) d^3k \quad (2)$$

여기서  $\eta_p$ 는 방사 양자 효율,  $\sigma(\nu, k, E)$ 는 전계의 함수로서 충돌단면적,  $V(\nu, k)$ 는 밴드 내의 전자속도,  $N_L$ 은 발광중심의 농도,  $f(\nu; k, E)$ 는 전계의 함수로서 전자분포의 함수이며  $F_c$ 는 (1)식의 전자전속이다.

(2)식에서 나타난 것과 같이 발광 강도, L(E)는 충돌 단면적  $\sigma(\nu, k, E)$ 의 계산과 분포 함수  $f(\nu, k, E)$ 의 설정으로 부터 구해지나 이들에 관한 이론적, 실험적 결과도  $F_c$ 와 마찬가지로 별로 없다. 그림 2 (b)의 에너지 전달여기 mechanism은 에너지성 전자 발광중심을 충돌 이온화시켜 전자-정공쌍을 만든다. 전자-정공 재결합시 비방사적으로 생성되는 재결합 에너지가 발광 중심에 전달되어 내각전자를 여기시키는 것이다. ZnS : Tb, F소자나 SrS : Ce, Eu 소자의 발광 현상을 설명할 수 있다. Dexter의 에너지전달 이론에 따르면 에너지 전달여기 mechanism에 의한 EL 강도는 재결합 에너지의 발광 중심에서 전달 확률에 비례하며 에너지 전달 확률  $P_{sa}$ (dipole-dipole)은 다음과 같다. [20]

$$P_{sa}(d-d) = \frac{3hc^2 Q_a Q_s}{4\pi^3 n^2 R^6} \cdot \left[ \frac{g_s}{g_{s'}} \right] \left[ \frac{\epsilon}{x^{1/2} \epsilon_c} \right]^4 \cdot \int \frac{f_s(E) F_a(E)}{E^2} dE \quad (3)$$

$$I(E) \propto \eta_p \cdot N_{e-n}(E) \cdot P_{sa}(d-d) \quad (4)$$

여기서  $n$ 은 모체의 굴절률,  $x$ 는 유전상수,  $R$ 은 전자-정공쌍과 발광 중심 사이의 거리,  $g_s$ 는 발광 중심의 기저 상태의 축퇴도,  $g_{s'}$ 는 전자-정공의 여기상태의 축퇴도,  $E$ 는 진공에서의 전계,  $E_c$ 는 결정에서의 전계,  $Q_a, Q_s, f_s(E), F_a(E)$ 는 흡수 단면적  $a(E)$ 와  $a(E) = Q \cdot F(E)$ 로 관계하는 양과 함수이다.

SrS : CeCl<sub>3</sub>, CaS : EuCl<sub>3</sub> 소자는 상기의 두 여기 mechanism로서는 설명되지 않는 독특한 발광현상을 보이고 있으며 이를 규명하기 위해 최근 연구가 진행되고 있다. [21] EL소자의 확도와 발광 효율 및 발광 스펙트럼 개선을 위해서는 EL 여기 기구의 설명에 필요한 양자론적인 정보가 나오지 않는 실정이다. 그러나 지금까지의 이론적, 실험적인 제 사실을 종합하면 EL 강도는 다음 식으로 요약될 수 있다.

$$L = L(E, F_c(E)) \cdot f(\nu, k, E) \cdot \sigma(\nu, k, E) \cdot N_{e-n} \cdot P_{sa} \cdot N_c \cdot \lambda \quad (5)$$

즉, 발광 강도  $L$ 은 전계  $E$ , 전도전자속  $F_c(E)$ , 전도대의 전자 분포 함수  $f(\nu, k, E)$ , 전도전자와 발광중심의 충돌 단면적  $\sigma(\nu, u, E)$ , 전자-정공쌍의 생성수  $N_{e-h}$ , 에너지 전달 확률  $P_{sa}$ , 발광중심의 농도  $N_c$ , 전도전자의 평균 자유행정  $\lambda$ 의 변수 등에 의존한다. 이들변수는 소자의 구조, 형광층과 절연층의 계면재료의 종류, 증착방법 및 조건에 따른 계면상태 등에 좌우된다.

### 3.3 박막 EL소자의 특성

그림 3는 박막 EL소자의 구조를 나타낸다. ZnS층은 형광층과 절연층의 화학반응을 막고 형광층의 결정성을 향상시키기 위한 buffer층이다. [22]

소자의 절연층, 형광층 및 Al배면전극을 표 5와 같은 조건으로 제작하고 전기적, 광학적 특성을 조사하였다.

그림 4는 각 소자의 발광중심 농도에 따른 휘도변화를 나타낸다.

각 소자는 발광중심농도에 따라 휘도가 증가하다가 어느 농도 이상에서는 감소하는 경향이 있다. 즉 각 소자는 최대 휘도를 보이는 최적 농도를 가지고 있으며 ZnS : Mn 소자는 0.45wt%일 때 3000cd/m<sup>2</sup>, ZnS : TbF<sub>3</sub> 소자는 3.3wt%일 때 1800cd/m<sup>2</sup>, ZnS : SmF<sub>3</sub>소자는 1.0wt%에서 300cd/m<sup>2</sup>, CaS : EuCl<sub>3</sub> 소자는 0.2wt%에서 350cd/m<sup>2</sup> 및 SrS : CeCl<sub>3</sub> 소자는 0.2wt%에서 450cd/m<sup>2</sup>였다. 농도가 증가할 때의 휘도증가는 각 소자의 EL 여기 mechanism이 충격여기 mechanism이든 에너지전달여기 mechanism이든 (2), (3), (4)식에 의해 설명될 수 있다. 즉 농

도증가는 (2)식에서 발광중심  $N_L$ 의 증가와 충돌단면적  $\sigma(\nu, k, E)$ 의 증가를 의미하고 (3)식에서 거리  $R$ 의 감소와 흡수 단면적  $Q_a F_a$ 의 증가를 의미한다. 따라서 두 여기 mechanism 모두 발광중심농도 증가에 따라 휘도는 증가한다. 그러나 농도가 더욱 증가하게 되면 우선 발광중심사이의 거리가 좁아지게 되고 전도전자의 불순물산란이 증가하게 된다. 발광중심 사이에 거리감소는 발광중심사이의 비방사적 상호작용이 증가하게 되어 방사에너지의 소실이 일어난다. 또한 전도전자의 불순물 산란은 (2)식에서 분포함수  $f(\nu, k, E)$ 의 변화를 일으키고 (4)식에서  $N_{e-h}$ 의 감소

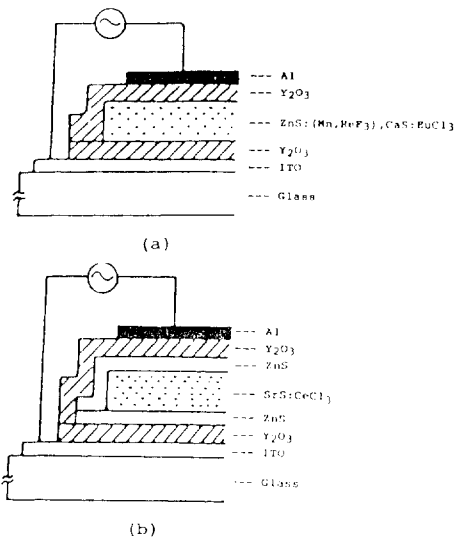


그림 3. 박막 EL소자의 구조  
(a) ZnS : (Mn, HoF<sub>3</sub>)와 CaS : EuCl<sub>3</sub>소자  
(b) ZnS완충층을 갖는 SrS : CeCl<sub>3</sub>소자

표 5. 박막 EL소자의 제작조건

	증착물질	진공도 torr	증착속도 Å/s	기판온도 °C	증착두께 Å
절연층	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 × 10 <sup>-6</sup>	2-4	100	3000
buffer층	ZnS	4 × 10 <sup>-6</sup>	2-10	R.T-400	3000
형광층	ZnS : Mn, Tb, Sm	2-5 × 10 <sup>-6</sup>	6-8	R.T-400	6000
	SrS : Ce	2-5 × 10 <sup>-6</sup>	8-10	R.T-450	8000
	CaS : Eu	2-5 × 10 <sup>-6</sup>	8-10	R.T-450	8000
배면전극	Al	2 × 10 <sup>-6</sup>	5-8	R.T	2000

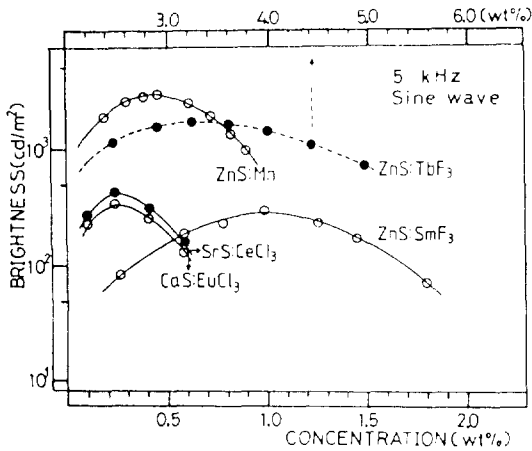


그림 4. 발광중심농도에 따른 휘도 의존성

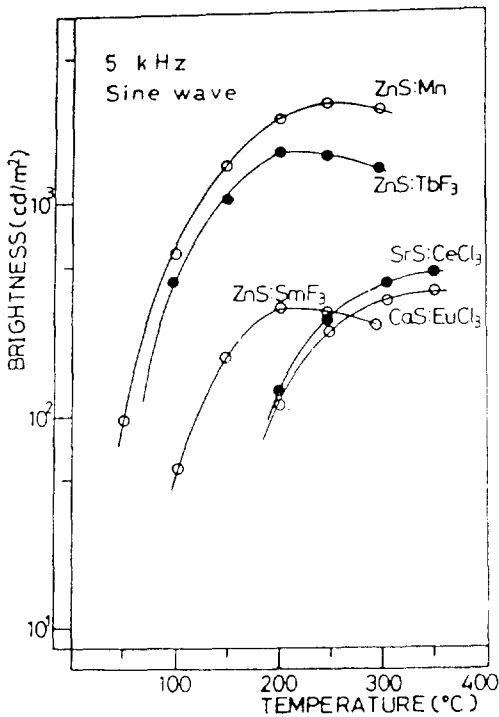


그림 5. 기판온도에 따른 휘도 의존성

를 야기시킨다. 따라서 발광중심농도의 증가에 의한 비방사적 에너지소실과 충격 mechanism 및 에너지 전달의 필요한 에너지성 carrier의 감소는 휘도의 감소를 초래한다. 각 소자의 농도에 따른 휘도 변화는 모두 충격여기 및 에너지전달여기 mechanism을 포함하고 있음을 시사한다.

그림 5는 발광중심의 농도를 최적농도로 하고 형광층의 증착 시 기판온도에 대한 휘도의 변화를 나타

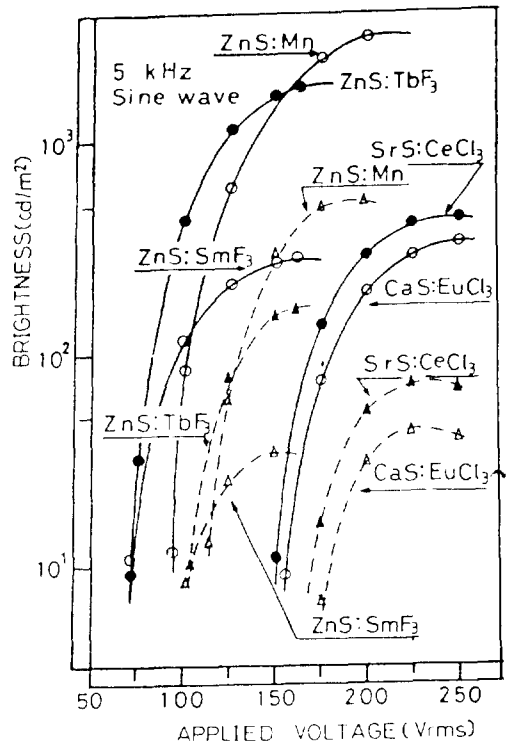


그림 6. 열처리효과에 따른 휘도-전압특성  
실선 : 열처리후  
점선 : 열처리 전

내고 있다.

각 소자는 모두 기판온도의 증가에 따라 휘도가 증가하며 어느 온도 부근에서 감소하는 경향이 있다. 저온 영역에서 기판 온도에 따른 휘도 증가 현상은 각 모체와 발광 중심의 증기압 차에 따른 조성 부정합의 감소와 표면 에너지의 변화에 기인하는 결정구조의 변화의 결과로 해석된다.

그림 6은 각 소자의 열처리에 따른 휘도-인가 전압 특성을 나타내고 있다.

열처리는 온도, 진공도, 열처리시간 및 분위기가스 등에 의존하나 본 실험에서는 형광층을 증착한 후 약  $10^{-4}$ Torr의 진공도에서 450°C, 1시간 열처리하였다. 열처리에 의한 휘도의 증가는 열처리에 의하여 발광중심의 확산으로 모체와 발광중심과의 정합성 개선과, 격자결함 및 막의 stress의 감소로 인하여 결정입계가 커지는데 기인한다고 고려된다. 특히 결정입계는 계면전자가 전계로부터 에너지를 얻어 발광중심을여기시키거나 모체를 이온화시킬 수 있을 만큼 커야 하고, 결정입계의 산란에 의한 에너지 손

실을 가능한 줄여야 함으로 더욱 중요한 요인이 된다. 열처리한 각 소자에 전압을 인가했을 때 나타나는 휘도 변화는 인가 전압의 파형, 주파수 등에 휘도 변화는 의존하나 본 실험에서는 5KHz 정현파를 인가하여 측정했다. 각 소자는 모두 문턱전압을 가지고 문턱전압 이상에서는 강한 비선형을 보이며, 어느 전압 이상에서는 포화되고 있다. 문턱전압까지는 소자는 용량적이며 더 높은 전압이 인가될 때 절연층과 형광층의 계면에서 전자 터널링이 일어나고 형광체 내에 전도전자가 흐르게 된다. 따라서 문턱전압은 (1)식에서 추측되는 바와 같이 계면상태에 의존하며, 사용된 형광체와 절연체의 종류 및 제작 조건에 의존한다. 문턱전압 이상의 전압에서 강한 비선형은 소자의 여러 기구에 상관없이 전도전자의 선속이 (1)식 처럼 전계의 지수함수로 나타나는데 기인한다. 즉, 전도전자선속은 충돌여기 mechanism에서는 직접 휘도에 기여하고, (2식) 에너지전달 mechanism에서는 모체의 이온화에 의한 전자-정공 쌍 생성에 기여하므로 휘도에 관계된다. (4식) 한편, 휘도포화현상은 전도대 내에 전자의 흐름에 의한 field-clamping효과로 설명될 수 있다. 즉, 어느 전압 이상에서는 전계는 전압에 선형적으로 증가하지 않고 내부전계에 의해 clamping되기 때문에 휘도는 포화된다. 전압에 의한 휘도 변화를 명확히 하기 위해서는 전계가 터널링과 전도전자에 미치는 효과, 그리고 전계의 함수로서 충돌단면적, 이온화률, 에너지 전달 확률 등을 산정해야 한다. 그림 7은 각 소자의 EL스펙트럼을 측정된 결과이다.

ZnS : Mn 소자의 EL스펙트럼은 피이크 파장이 5850 Å이며  $Mn^{2+}$  이온의  $3d^5$  내각전자의 천이 ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ )에 의해 발광이 일어난다.  $Mn^{2+}$  이온의 기저준위는 가전자대에 위치하여 전자-정공재결합이 일어나기 어려우므로 ZnS : Mn의 여기 mechanism은 에너지성 전자의  $Mn^{2+}$  중심의 충돌여기에 의한 내각전자의 천이로 고려된다. ZnS :  $TbF_3$ 와 ZnS :  $SmF_3$ 의 경우,  $Tb^{3+}$ 와  $Sm^{3+}$  이온의  $4f^n$  전자배치내는 f-f 급제천이로서 피이크파장은 각각 5420 Å, 6500 Å이다. 여기서  $Tb^{3+}$ 의 n은 8,  $Sm^{3+}$ 의 n은 5이다.  $4f^n$ 의 전자상태는  $5S^25P^6$  폐각전자에 의해 정전차폐되어 결정장의 영향을 거의 받지 않으므로 모체에 따라 스펙트럼의 변화는 없으며 f-f 급제천이이므로 EL 스펙트럼은 선상으로 나타난다. 동일 모체인

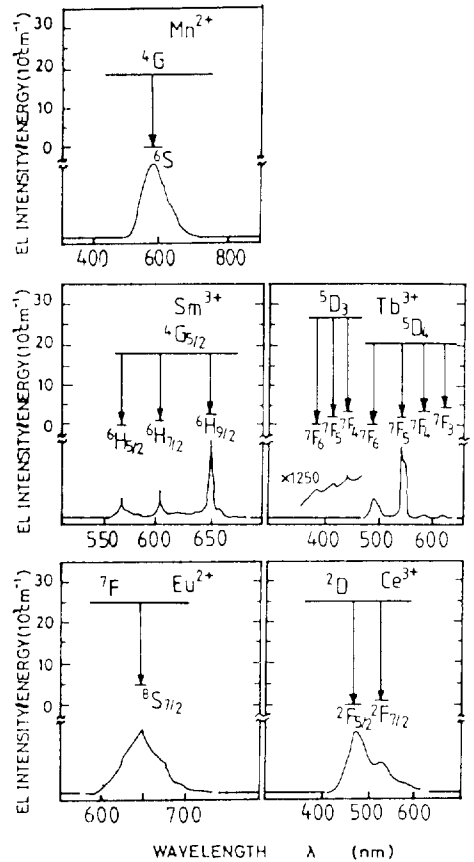


그림 7. EL스펙트럼

ZnS에 대한 휘도 차이는  $Tb^{3+}$  이온과  $Sm^{3+}$  이온 사이의  ${}^5D_3$  준위와  ${}^5D_4$  준위사이의 에너지만  $F_3$  준위의 여기에 일부 소실되지만  $Sm^{3+}$  이온의 여기준위인  $4G_{5/2}$  준위의 에너지가  $H_3$  준위를 여기서서 소실되는 이른바 비방사교환여기효과가 크기 때문에 일어난다. 따라서 비방사교환여기효과가 큰 ZnS :  $SmF_3$  소자에서 충분한 휘도를 얻기는 어렵다. CaS :  $EuCl_3$ , SrS :  $CeCl_3$  소자의 EL 스펙트럼은  $Eu^{2+}$  이온의  $4f^65d$  준위에서  $4f^7$  준위,  $Ce^{3+}$  이온의  $5d$  준위에서  $4f$  준위로의 d-f 허용천이로서 피이크 파장이 각각 6500 Å, 5050 Å을 나타낸다. d 준위의 전자는 결정장에 영향을 크게 받으므로 동일 발광중심을 다른 모체에 첨가할 때, 스펙트럼이 달라질 것으로 예상되며, [23] 또한 d 준위의 전자와 전도전자 혹은 격자 진동과의 상호작용에 기인하며 d-f천이는 넓은 스펙트럼으로 나타난다. CaS :  $EuCl_3$ , SrS :  $CeCl_3$  소자의 여기기구는 아직 불투명하며 많은 연구가 진행되고 있다. 모



은 EL소자의 여기기구는 모체의 밴드구조와 발광 중심의 전자상태, 즉 모체의 결정장내에 위치하는 발광 중심의 에너지 준위가 결정되고 이러한 밴드구조와 전자상태 사이의 전계 효과를 고려해야 규명될 수 있다. 또한 전도전자의 전계 함수로서의 파동 함수, 발광 중심의 국소여기준위의 전계에 의한 탈국소화학을 산정하여야 한다. 이것은 모체에 밴드 구조와 발광 중심의 밴드 내의 위치를 이론적, 실험적 방법에 의한 계산을 요청하고 있다[21].

#### 4. 결 론

새로운 평면표시소자로서 EL소자는 고도의 정보화의 진행에 따라 양질의 정보표시소자로 주목받고 있다. 분말 EL소자는 제작방법과 구동에 있어 비교적 용이한 반면 표시소자로서 요구되는 휘도, 색순도, 색대비, 지속성등의 문제점을 지니는 것으로 알려져 있으며 최근에는 휘도와 지속성이 열처리에 의해 개선됨이 제시되어 새로운 연구, 개발의 가능성을 시사하고 있다.

박막 EL소자의 형광체로는 주로 II-VI족화합물인 ZnS와 알칼리토류화합물(SrS, CaS, BaS)을 모체로 하고 천이원소(Mn)와 희토류이온을 발광중심으로 하는 박막EL소자의 연구·개발의 결과 이러한 재료 중 일부는 다색 박막EL소자로서 유망하다는 것을 보여 주고 있다. 최근 연구 결과를 고려하면 적색발광 박막 소자로서는 ZnS : SmF<sub>3</sub>와 CaS : EuCl<sub>3</sub> 박막소자가 우수하며, 본 연구에서 제작한 ZnS : SmF<sub>3</sub> 박막 소자는 5KHz의 구동 주파수에서 300cd/m<sup>2</sup>와 CaS : EuCl<sub>3</sub> 박막 소자에서는 350cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 나타내었다. ZnS : SmF<sub>3</sub> 박막소자와 CaS : Eu 박막소자를 비교하면 휘도는 같은 정도이지만 색순도에 있어 ZnS : SmF<sub>3</sub>이 등적색의 발광을 하므로 CaS : Eu 소자가 색순도에 있어 우수하다. 그러나 CaS : Eu의 휘도는 60Hz 사용주파수로 구동될 때 실용상 요구되는 휘도(20-30cd/m<sup>2</sup>)에 3분의 1정보밖에 되지않기 때문에 앞으로 보다 많은 개선이 요구된다. 녹색 발광 EL소자 ZnS : TbF<sub>3</sub> 박막소자는 5KHz의 구동 주파수에서 1800cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 보여 ZnS : Mn 소자(3000cd/m<sup>2</sup>)와 큰 차이가 없었고, 색순도도 양호하여 실용화가 가능하다. 청색발광 EL소자의 형광체로서 연구되고 있는 SrS : Ce 소자는 450cd/m<sup>2</sup>의 휘

도를 나타내 우수하였지만 청녹색의 넓은 스펙트럼을 가져 색순도에 문제가 있다. 완전한 정보표시소자로서, 다색 박막 EL의 실현을 위해서는 소자의 구조, 형광층과 절연층 계면재료의 종류, 제작방법 및 조건에따른 계면상태등에 관한 많은 정보가 요구되며, 형광체의EL여기 mechanism에 대한 연구가 선행되어야 한다. 이를 위해서는 각 재료에 대한 모체와 발광 중심의 전자상태, 전계인가시의 전자분포, 전도전자와 발광 중심의 불순물준위 사이의 상호작용 등에 대한 연구가 요청된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] O.W. Destriau, J. Chem. Phys. 33, 587, 1936.
- [2] D. Kahng, E.W. Chase, R.T. Hepplewhite and D.C. Krupka, J. App. Phys. 40, 2512, 1969.
- [3] T. Inoguchi, M. Takeda, U. Kakihara, Y. Nakata and M. Yoshida, S.I.D. Int'l symposium Digest, 84, 1974.
- [4] N. Yamauchi, H. Kozawaguchi, O. Kogure and B. Tsujiyama, S.I.D. 87 Digest, 230, 1987.
- [5] S. Tanaka, Y. Mikami, J. Nishiura, S. Ohshio, H. Yoshiyama and H. Kobayshi, S.I.D. 87 Digest, 234, 1987.
- [6] K.D. Jeong, S.H. Shon and S.Y. Lee, Korean App. Phys. to be published
- [7] S.Y. Lee, B.W. Rah, S.D. Rhee and S.H. Shon, Research Review of K.P.N.U. 42, 147, 1986.
- [8] W. Lehmann, J. Electrochem. Soc. 113, 40, 1966.
- [9] K. Hirabayashi and Y. Itoh, J. Electrochem. Soc. 129, 362, 1982.
- [10] C.J. Alder, A.F. Cattel, K. Dexter, J. Kirton, H.S. Skolnick, I.E.E.E. Trans. Electron Devices, ED28, 680, 1981.
- [11] M. Higoton, A. vecht and J. Mayo, S.I.D. Int'l. Symp. digest, 136, 1978.
- [12] T. Suyama, N. Sawara, K. Okamoto and Y. Hamakawa, Proc. 13th Conf. Solid State Devices, Tokyo. 1981, Jpn. J. Appl. Phys. 21, Suppl. 21-1, 383, 1982.
- [13] H. Kobayashi, S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, T. Kunou, J. Mita and H. Sasakura, Phys. Stat. Sol. (a) 88, 2, 713, 1985.
- [14] S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, H. Deguchi and A. Kobayashi, Digest of 1985 Soc. for Infomation Display Int'l. Symp. 218, 1985.
- [15] W.A. Barrow, R.E. Coovert and C.N. King, S.I.D.

---

84 Digest, 249, 1984.

- [16] S. Okamoto, E. Nakazawa and Y. Tsuchiya, NHK Science and Technical Research Laboratories unpublished
- [17] 小林洋志, 田中省作, 化学工业, 第39卷, 第3号, 177, 1986.
- [18] C.S. Wang, Phys. Rev. B 24, 3393, 1981.
- [19] A. Hasegawa and A. Yanase, J. Phys. C. Solid

State Phys. 13, 1995, 1981.

- [20] D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 5, 836, 1953.
- [21] S.H. Shon, H. Yoshiyama, S. Tanaka and H. Kobayashi, 4th. Int'l workshop on EL. Tottori, Japan, 1988.
- [22] Y. Tamura, J. Ohwaki, H. Kozawaguchi and B. Tsujiyama, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L25, 1986.
- [23] 小林洋志, 田中省作, 应用物理, 第55卷, 第2号, 131, 1986.