

論文97-34D-2-4

Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SiN<sub>2</sub>를 모체로 한 박막 전계발광소자용 형광체의 발광특성(Luminescent Characteristics of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SiN<sub>2</sub> Based Phosphors for Thin Film Electroluminescent Device Applications)

李 淳 錫 \* , 林 聖 奎 \*

(Soon Seok Lee and Sungkyoo Lim)

## 요 약

박막 전계발광소자를 위한 새로운 형광체를 개발하기 위하여 (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 및 (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb 형광체를 합성한 후에 photoluminescence(PL) 및 cathodoluminescence(CL) 특성을 조사하였다. (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>의 합성을 위하여 Mg, Zn, 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말을 사용하였고, 발광중심체인 Tb 및 Eu를 첨가하기 위하여 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 및 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. 각각의 재료를 혼합한 후 N<sub>2</sub> 분위기에서 소결온도를 변화시켜가며 형광체를 합성하였다. 합성한 형광체 중에서 1400℃에서 소결한 Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>SiN<sub>2</sub>:Tb 시편의 PL 특성을 측정할 결과 Tb<sup>3+</sup>에 의한 녹색 스펙트럼을 관찰하였으며 발광 peak의 파장은 550nm였다. (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체는 발광중심체 농도, 혼합방법, 및 Mg/Zn 비율을 변화시켜가며 합성한 결과, Eu 농도 1.2%, Methanol Mixing, 및 Mg/Zn의 비율이 0.3/0.7의 경우에 최대 발광강도를 나타내었으며, 발광 peak의 파장은 470nm로서 청색을 나타내었다. (Mg<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu를 sputtering 하여 박막 전계발광 소자를 제작하여 전기 광학적 특성을 측정할 결과 황백색 발광을 확인하였으며 이 때 형광층 내부 전계의 세기는 약 2MV/cm이었다.

## Abstract

Photoluminescent and cathodoluminescent characteristics of inorganic luminescent materials were investigated to develop possible phosphors for thin film electroluminescent(TFEL) device applications. Mg, Zn, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders were used to synthesize (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub> host materials. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were added as luminescent centers. Very sharp emission spectra of Tb<sup>3+</sup> ions were observed from (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb samples sintered at 1400℃ for an hour and the maximum intensity of emission spectra occurred at wavelength of 550nm(green light). Synthetic conditions of (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu phosphors were optimized for the highest luminescence. The Eu concentrations were varied from 0.2% to 1.6%. Before firing, the powders were mixed using ball mills, methanol, acetone, or D.I. water. The Mg/Zn ratio also were varied from x=0.3 to x=0.7. The maximum PL intensity was obtained from a sample with 1.2% Eu concentration and the powder was mixed with methanol and dried before firing. The maximum intensity of the emission spectra occurred at the wavelength of 470nm(blue light). TFEL devices fabricated by using sputter deposition of Mg<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>SiN<sub>2</sub>:Eu phosphor layer showed yellowish white emission at the phosphor field of 2MV/cm.

\* 正會員, 檀國大學校 電子工學科

(Department of Electronics Engineering)

接受日字:1996年10月8日, 수정완료일:1997년2월5일

## 1. 서 론

발광(luminescence)이란 형광체 내의 발광중심체 원자들이 외부로부터 에너지를 흡수하여 전자를 여기

시키고 다시 기저상태로 떨어지면서 그에 해당하는 에너지를 빛으로 방출하는 현상을 말한다. 이때 전자를 여기시키는 방법은 여러 가지가 있으며, 그 방법에 따라 음극선발광(cathodoluminescence : CL), 빛발광(photoluminescence : PL), 열발광(thermoluminescence : TL) 및 전계발광(electroluminescence : EL)등으로 구분할 수 있다.

현재 대부분의 정보 표시장치로 사용되고 있는 cathode ray tube(CRT)는 CL 현상을 이용하여 만든 장치로 천연색의 재현과 제조 기술의 확보라는 측면에서는 성숙되어 있지만, 대면적으로 만들 경우 부피와 무게가 급격히 증가하는 단점을 가지고 있다. 이에 대한 해결책으로 연구되고 있는 것이 EL, CL, 및 PL의 발광 현상 또는 액정의 빛 편광 특성을 이용하여 만든 EL Display(ELD), Field Emission Display(FED), Plasma Display Panel(PDP) 및 Liquid Crystal Display(LCD) 등의 평판 디스플레이이다. 평판 디스플레이는 얇은 두께에 대면적의 정보 표시장치로 만들 수 있다는 장점 때문에 더 많은 연구가 이루어질 것으로 기대되며, 미래의 정보 표시장치가 점차 평판 디스플레이로 전환됨은 필연적이라 하겠다. 이 중에서 ELD는 완전 고체 소자(all solid state device)로서 사용 온도 범위가 넓고 진동 및 충격에 강하므로 특수한 분야의 응용에 적합하다<sup>1,2,1</sup>. ELD는 metal / insulator / phosphor / insulator / metal의 박막 구조로 되어있으며 형광체(phosphor)의 종류에 따라 서로 다른 가시광선을 방출한다<sup>3,4</sup>.

현재 ELD용 형광체로 사용되고 있는 물질은 CaS:Eu(적색), ZnS:Tb(녹색), CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce(청색) 및 ZnS:Mn(황색)등이 있으며 이를 이용하여 mono-color, multi-color, 및 full-color ELD를 생산하고 있다. Full-color ELD를 위하여서는 상당한 휘도의 적색, 녹색, 및 청색 발광이 요구된다. 이들 중에서 적색 및 녹색광의 휘도는 충분히 높으나 청색광의 휘도는 충분하지 못하여 고휘도 full-color ELD를 만들기 위하여서는 새로운 형광체의 개발이 시급한 실정이다<sup>5-10</sup>.

본 논문에서는 TFEL 소자에 적용될 수 있는 새로운 질소화합물 계통의 형광체를 합성하였다. G. K. Gaido 등에 의하여 MgSiN<sub>2</sub>에 Eu를 소량 첨가한 재료로부터의 PL 현상이 보고된 바 있어<sup>11</sup> 여기에 Zn를 적당량 첨가한 (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>를 모체로 하고 Tb 및 Eu를 발광중심체로 한 형광체를 합성하여 PL 및

CL 특성을 조사하였다<sup>12</sup>. 또한 이 재료의 XRD 특성을 통하여 성분을 분석하였으며 이 재료를 이용하여 TFEL 소자를 제작하여 이의 전기적 특성을 조사하였다.

## II. (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub> 형광체의 합성

(Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub> 모체의 합성과 Tb과 Eu 발광중심체를 첨가하기 위하여 Mg, Zn, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 및 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미분말을 사용하였다. 재료합성에 사용된 각 성분들은 모두 325 Mesh의 입자크기를 가지며, 순도는 Mg(99.6%)을 제외한 모든 성분의 순도가 99.9% 이상 되는 것을 사용하였다. 우선, (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb 형광체를 제작하기 위하여 Tb 1%를 첨가하였고, 균일한 혼합을 위하여 ball milling으로 10시간 동안 혼합시켰다. 혼합된 분말은 성형한 후, 알루미늄 boat에 담아 전기로의 중앙에 놓고 800°C, 1000°C, 1200°C, 및 1400°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 이때 전기로 내의 잔류기체에 의한 오염을 방지하기 위하여 온도 상승 전부터 질소 가스를 200sccm 양으로 흘려 튜브 내의 잔류기체를 모두 제거시켰다.

(Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체를 제작하기 위하여 Eu 농도, 미분말의 혼합방법, 및 Mg/Zn 비율을 변화시켰다. Eu 농도는 0.2 ~ 1.6 % 범위에서 0.2%씩 증가시켰으며, 미분말의 혼합은 ball milling 외에 methanol, acetone, 및 D.I. water 용액에 미분말을 넣고 초음파를 이용하여 혼합하였다. 또한 Mg/Zn 비율을 0.3/0.7 ~ 0.7/0.3까지 변화시켜 가며 1400°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

소결된 형광체의 PL 특성은 제논(Xe) 램프(Osram XBO 150W)를 사용하여 측정하였고, 음극선 발광은 cathode-anode간의 전압을 12KV로 고정하고 전류가 60nA일 때의 조건에서 측정하였다.

## III. TFEL 소자의 제작

TFEL 소자는 전계발광을 이용한 평판디스플레이의 화소를 구성하는 소자로서 일반적인 TFEL 소자의 구조는 Al electrode / insulator / phosphor / insulator / ITO / glass substrate로 구성되어 있다. 금속전극과 ITO 사이에 교류전압을 인가하면 형광체와 부도체 사이의 계면에 존재하는 전자들이 인가된 전압

에 의한 생성된 전계에 의하여 형광체 내부로 tunneling하게 되며 이 때 전계로부터 에너지를 얻어 형광체 내의 발광중심 원자와 충돌하게 된다. 이 때 충돌 에너지에 의해 발광중심 원자 내의 전자들이 여기되고 기저상태로 돌아오면서 특정한 영역의 가시광선을 발생시킨다. ZnS:Mn을 형광체로 사용할 경우에 발생하는 빛은 약 580nm에서 발광 peak를 갖는 황색발광 소자가 된다.

TFEL 소자 양단에 인가된 전압이  $V_{th}$ (threshold voltage)를 넘게 되면 형광체내의 전계의 세기가 임계치를 넘게 되어 형광체 내부로 전자가 주입되며 이 때 형광체는 단락회로가 되어 TFEL 소자의 capacitance는  $V_{th}$ 가 인가되기 전의 값에 비하여 커지게 된다. 교류전압이 인가되므로 한쪽 계면에서 출발한 전자가 다른 쪽 계면에 도달하며 이와 같은 현상이 반복된다. 형광체와 부도체 사이의 계면에 전자들이 많을 수록 발광효율이 좋아질 것으로 예상되며 따라서 한쪽 계면에서 다른 쪽 계면으로 이동된 전하량이 많을 수록 출력광의 세기가 커 질 것으로 예상된다. 따라서 TFEL 소자의 capacitance 변화 및 이동되는 내부 전하량 등의 전기적 특성을 측정하면 TFEL 소자의 내부에서 일어나는 여러 현상들을 알 수 있다<sup>[13-16]</sup>. 형광체내부에서 발생된 빛은 insulator, ITO, 및 glass substrate를 통하여 투과하여 우리가 볼 수 있게 되므로 투명한 유리기판 위에 박막을 성장시켜야 한다.

(Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 응용을 위하여 이를 이용한 TFEL 소자를 제작하였다. 제작된 TFEL 소자의 구조는 그림 1과 같다. 이 구조는 일반적인 TFEL 소

자의 구조와는 달리 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체와 한쪽 insulator 사이에 매우 얇은 ZnS charge injection 층을 추가하였다. 이는 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu를 형광체로 사용할 경우에 insulator/ phosphor 계면에 전자가 충분치 않을 경우에 효과적인 발광을 시킬 수 없으므로 얇은 ZnS 층을 넣어 insulator / ZnS / phosphor 구조로 TFEL 소자를 제작한 후에 전압을 인가하면 insulator와 ZnS 계면에 존재하는 전자들이 ZnS 층을 통과하여 형광체 내부로 주입되므로 이에 의하여 형광체 내에서 발광현상을 향상시킬 수 있는 매우 효과적인 방법이라 생각되기 때문이다.

그림 1의 구조를 갖는 TFEL 소자를 제작하기 위하여 ITO 및 ATO(Aluminum-Titanium-Oxide) 박막이 이미 성막되어 있는 2"x2" 크기의 Corning 7509 유리기판을 사용하였다. 이때 ITO 및 ATO의 두께는 각각 1,500Å 및 2,200Å이었다. 이와 같은 유리 기판 위에 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu를 3,000Å의 두께로 sputtering하였으며 기판의 온도는 250°C로 고정하였다. Sputtering 후에는 PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 1,100Å 두께의 SiON 층을 증착하였다. 제작된 TFEL 소자를 850°C에서 5분간 RTA(rapid thermal annealing) 처리를 하였다. 마지막으로 열처리한 기판위에 Al 전극을 thermal evaporator를 이용하여 1500Å의 두께로 성장시켰다.

제작된 TFEL 소자의 전기적 특성을 측정하기 위하여 그림 2 (a)의 측정 system을 구성하였다. 여기에 그림 2 (b)의 전압을 인가하여 제작된 TFEL 소자의

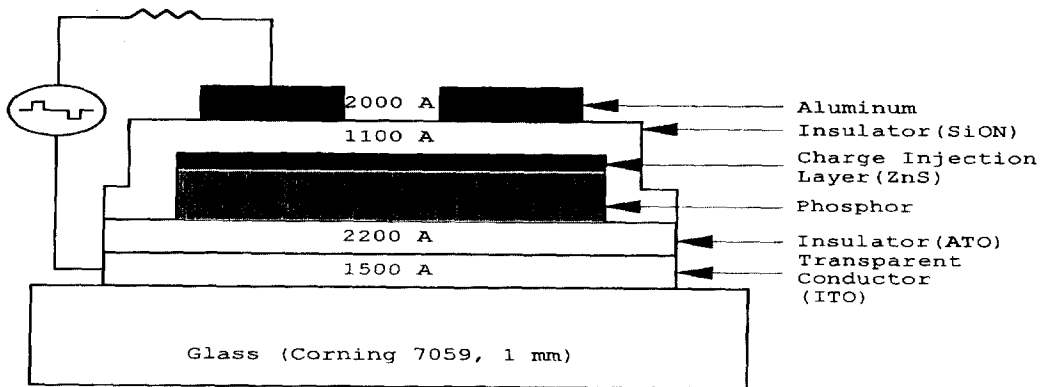


그림 1. Charge injection layer를 포함한 TFEL 소자의 구조  
Fig. 1. Structure of a TFEL device with a charge injection layer.

C-V(capacitance-voltage) 및 Q-F<sub>p</sub>(internal charge-phosphor field) 특성을 측정하였다. TFEL 소자의 C-V 특성으로부터 TFEL 소자내의 부도체 및 형광체의 capacitance 값을 구할 수 있고 V<sub>th</sub>를 명료하게 나타내 주며 여기서 구한 capacitance 값은 형광체 내부의 특성을 정확하게 나타내는 Q-F<sub>p</sub> 특성을 구하는데 입력 parameter가 된다. 이들 전기적 특성으로부터 많은 정보를 얻을 수 있으며 특히 TFEL 소자내의 전압에 따른 conduction charge 양의 변화를 분명히 찾아낼 수 있다.

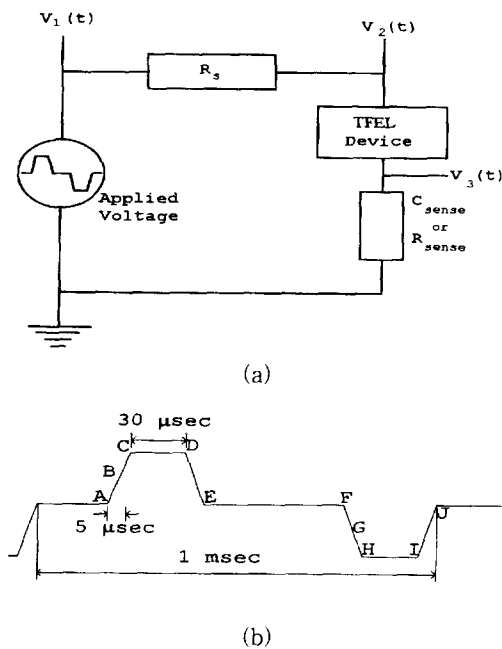


그림 2. (a) TFEL 소자의 전기적 특성 측정회로 및 (b) 인가전압의 파형  
Fig. 2. (a) Circuit for electrical measurement of TFEL devices and (b) applied voltage.

#### IV. 결과 및 검토

합성한 (Mg<sub>5</sub>Zn<sub>5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb 형광체의 PL 및 CL 특성을 분석하였다. 또한 (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 XRD(X-ray diffraction), PL, CL, 및 전기적 특성을 살펴보았다.

##### 1. (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu의 XRD 결과

먼저 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체 중에서 1400°C에서 소결한 형광체의 성분을 XRD를 이용하여 분석하여 보

았다. 그림 3에 소결하기 전 및 소결한 후의 XRD 결과를 나타내었다. 그림 3 (a)는 Mg, Zn, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 XRD peak를 보여주고 있다. 그림 3 (b)는 소결한 후의 XRD peak를 보여주고 있다. 소결 전에 보였던 Mg, Zn, 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 XRD peak중에서 대부분의 Mg 및 Zn peak는 사라졌으나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peak는 아직도 남아 있음을 보였고 새로운 MgSiN<sub>2</sub> peak가 여러개 나타남을 볼 수 있었다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peak가 남아 있는 이유는 소결중에 상당한 양의 Mg 및 Zn가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 반응하기 전에 증발되었기 때문이라 생각된다. 특히 Mg과 Zn는 용점이 낮으므로 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SiN<sub>2</sub> 구조를 합성하기 위하여서는 형광체 원료의 혼합시에 Mg 및 Zn 분말의 양을 소결시 소모되어 없어지는 양을 고려하여 더 첨가하거나 또는 이들을 quartz tube에 넣어 진공 sealing한 후에 고온에서 소결하는 방법이 좋을 것으로 생각된다.

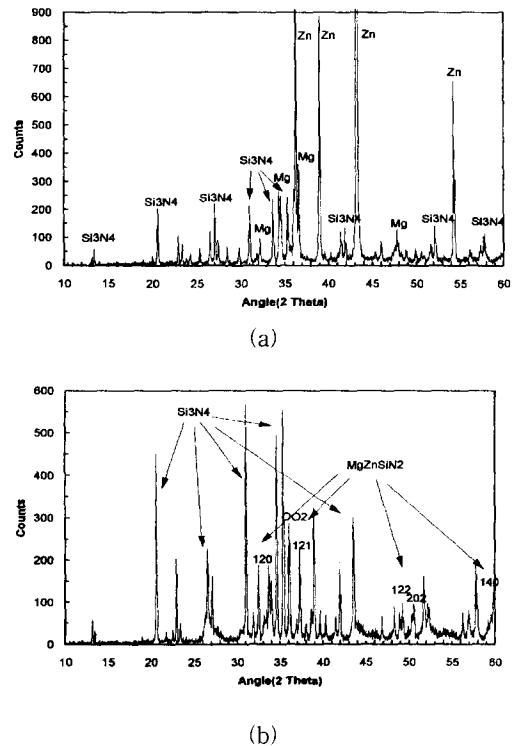


그림 3. (a) 열처리 전 및 (b) 열처리 후의 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu의 XRD 결과  
Fig. 3. XRD data of (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu (a) before and (b) after sintering.

##### 2. (Mg<sub>5</sub>Zn<sub>5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb 형광체

그림 4는 열처리 온도에 따른 (Mg<sub>5</sub>Zn<sub>5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb

형광체의 PL 여기 스펙트럼을 조사한 것이다. 800°C에서 열처리한 시편은 광흡수가 미약하였으나 온도가 상승함에 따라 광흡수 파장은 300nm에서 270nm로 이동하였고 광흡수량도 크게 증가되었다. 이와 같이 광흡수파장의 변화와 광 흡수량의 증가는 열처리 온도가 증가함에 따라 발광중심체가 모체에 잘 치환되어 많은 양의 광이 흡수되기 때문에 나타난 것이다.

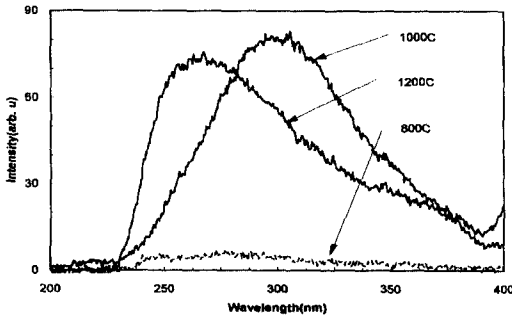


그림 4. 열처리 온도에 따른 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb 형광체의 PL 여기 스펙트럼  
Fig. 4. Dependence of PL excitation spectra on sintering temperatures.

그림 5는 열처리 온도에 따른 PL 방출 스펙트럼을 분석한 곡선이다. 열처리 온도에 관계없이 4가지 형광체 시편 모두 550nm의 녹색 부근에서 가장 큰 세기의 빛을 방출했으며, 방출 스펙트럼의

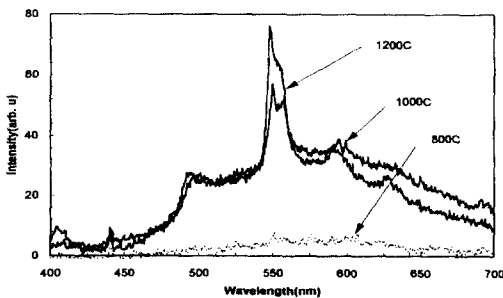


그림 5. 열처리 온도에 따른 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb의 PL 방출 스펙트럼  
Fig. 5. Dependence of PL emission spectra on firing temperatures.

크기는 열처리 온도의 증가에 따라 그 크기가 매우 증가함을 알 수 있다. 1200°C에서 열처리한 형광체 시편은 PL 방출 스펙트럼이 800°C, 1000°C에서 열처리한 형광체 시편과 동일한 형태를 가지면서도 가장 큰 세

기의 빛을 방출하여 날카로운 방출스펙트럼을 얻을 수 있었다.

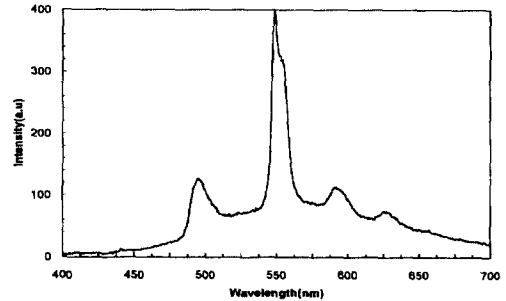


그림 6. (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb의 PL 방출 스펙트럼  
Fig. 6. PL emission spectra of (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb.

그림 6은 1400°C에서 열처리한 시편의 PL 방출 스펙트럼을 나타낸 것으로 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb 형광체가 빛에너지를 흡수, 방출할 때 발광중심체인 Tb 원자의 흡수, 방출과 관련된 에너지 준위를 자세히 나타내고 있다. 495nm에서의 방출은 Tb<sup>3+</sup>이온의 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위에 있는 전자가 <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 준위로 떨어지면서 방출하는 파장이고, 550nm의 파장은 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위에서 <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 준위로, 590nm의 파장은 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위에서 <sup>7</sup>F<sub>4</sub> 준위로, 625nm의 파장은 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위에서 <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 준위로 떨어지면서 그에 해당하는 에너지를 빛으로 방출하기 때문에 나타난 것이다. 이와 같은 PL 스펙트럼은 형광체 모체로 ZnS를 사용한 경우도 동일한 결과를 얻는다<sup>[5]</sup>. Tb<sup>3+</sup> 이온을 발광중심체로 사용하면 모체에 영향을 받지 않고 안정된 녹색 빛이 방출됨을 확인할 수 있었다. 이는 발광중심체 원자의 전자가 에너지를 받아 여기된 후 기저상태로 떨어질 때 외부의 f 준위에 있던 전자가 내부의 f 준위로 떨어지고, 외부의 f 준위는 그 외각에 d 준위가 있기 때문에, 모체격자의 crystal field의 영향이 Tb<sup>3+</sup> 이온 외각의 d 껍질에 의해 현저히 감소되어 Tb<sup>3+</sup> 이온을 발광중심체로 사용할 경우의 PL 방출 스펙트럼은 항상 일정하다.

그림 7은 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb 형광체의 CL 방출 스펙트럼이다. CL 방출 스펙트럼의 형태가 PL 방출 스펙트럼과 같은 것으로 보아, 발광기구가 모두 동일함을 알 수 있고, EL 형광체로의 사용 가능성을 한층 높여 주고 있다.

그림 5, 그림 6, 및 그림 7로 부터 새로운 형광체 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb는 열처리 온도에 관계없이 모두 잘

은 크기의 파장에서 빛을 방출하는 것으로 보아 형광체내의 원자가 에너지를 흡수하여, 전자가 여기상태에서 기저상태로 떨어질 때 그 발광기구가 모두 같음을 알 수 있었고, 이를 EL의 형광체로 사용할 경우 안정된 녹색을 방출할 것으로 기대된다.

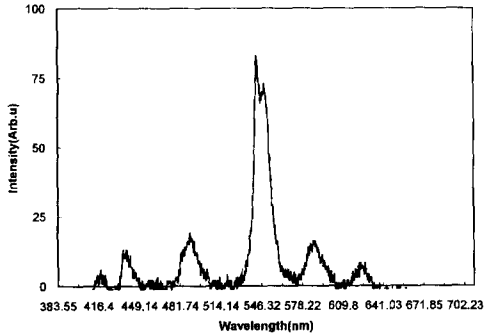


그림 7. (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb의 CL 방출 스펙트럼  
Fig. 7. CL emission spectrum of (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Tb.

### 3. (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체

그림 8은 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 PL 여기/방출 스펙트럼이다. 제작조건을 달리해도 최대 여기/발광 파장은 항상 일정하였고 시편에 따라 상대적 크기만 변화하였다. 그림 8에 보인 것처럼 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체는 348nm에서 최대의 광흡수가 일어났고, 470nm의 발광 peak를 갖는 청색 빛을 방출하였다. 이와 같은 발광은 발광중심체 Eu<sup>2+</sup> 이온의 전자가 4f<sup>6</sup>(<sup>7</sup>F)5d 준위에서 4f<sup>7</sup>(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>) 준위로 천이 하면서 그에 해당하는 에너지를 빛으로 방출하기 때문에 나타난 것이다.

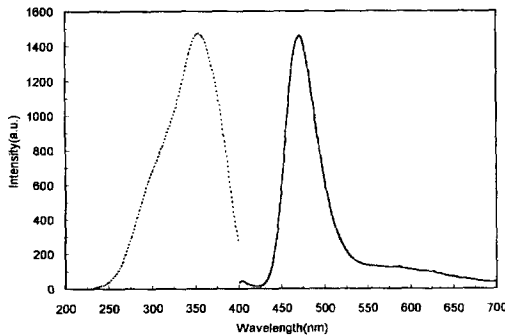


그림 8. (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu의 PL 여기/방출 스펙트럼  
Fig. 8. PL excitation/emission spectra of (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu.

그림 9는 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 모체에 대한 발광중심체 농도에 따른 발광 스펙트럼과 최대 발광 파장의 상대적 크기 변화이다. Eu농도가 모체에 대해 1.2%일 때 가장 많은 빛을 방출하는 것으로 나타났다. Eu 원자가 모체의 Mg, 및 Zn에 치환되는 비율이 1.2%일 때 최대의 빛 에너지가 흡수되고 방출된다. Eu 원자의 농도가 1.2%보다 작은 경우는 외부에서 입사된 빛에너지의 흡수체인 Eu 원자가 더 필요한 상태이다. Eu 원자가 1.2%보다 많을 경우는 Eu 이온에서 빛에너지를 흡수하여 기저상태로 떨어질 때의 방출된 빛은 이웃한 Eu 원자에 재 흡수되어 전체적으로 방출된 빛의 양이 줄어드는 경우가 생기는데 이는 concentration quenching에 의한 현상이다.

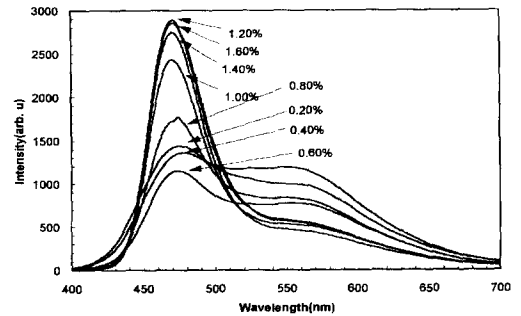


그림 9. 발광중심체농도에 따른 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 PL 방출 스펙트럼  
Fig. 9. Dependence of PL emission spectra of (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu on Eu concentrations.

모체와 발광중심체의 균일한 혼합은 그 무엇보다도 중요하다. 균일한 혼합이 이루어져야만 열처리시 전부분에 걸쳐 균일하게 형광체 합성이 되어 효과적인 빛 발광 특성이 나타나기 때문이다. 그림 10은 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 혼합방법에 따른 PL 방출 스펙트럼과 최대 발광파장의 상대적 크기의 변화를 보여주고 있다. D.I. water를 이용하여 혼합한 경우에 가장 낮은 값을 나타냈고, methanol을 이용하여 혼합하였을 때 가장 높은 효율을 나타냈다. 이로부터 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 제조 시에 methanol을 이용하여 재료를 혼합하는 것이 매우 효과적임을 알 수 있다.

그림 11은 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 형광체의 CL 방출 스펙트럼이다. CL에서의 방출 스펙트럼이 PL 방출 스펙트럼과 같은 것으로 보아, 발광기구가 모두 동일함을 알 수 있고, EL 형광체로의 사용 가능성을 한층 높여

주고 있다.

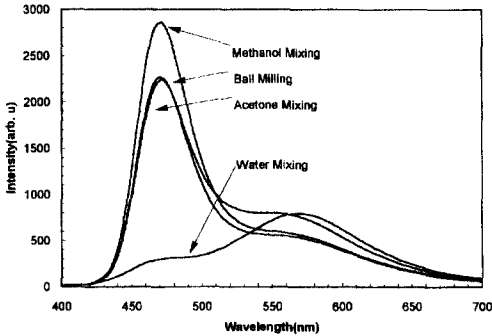


그림 10. 혼합 방법에 따른  $(Mg_{0.5}Zn_{0.5})SiN_2:Eu$ 의 PL 방출 스펙트럼

Fig. 10. Dependence of PL emission spectra on the different mixing methods.

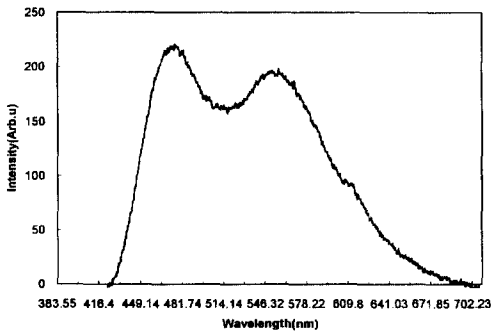


그림 11.  $(Mg_{0.5}Zn_{0.5})SiN_2:Eu$ 의 음극선에 의한 CL 스펙트럼

Fig. 11. CL emission spectra of  $(Mg_{0.5}Zn_{0.5})SiN_2:Eu$ .

그림 12는  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Eu$  형광체의 Mg과 Zn의 비율에 따른 PL 방출 스펙트럼이다. Mg과 Zn는 II 족 원소로  $MgSiN_2$ 의 Mg 자리에 Zn가 치환되는 비율이 높아질 때 더욱 효과적인 빛발광 특성을 나타내었다.  $MgSiN_2$ 와  $ZnSiN_2$ 의 에너지 갭은  $ZnSiN_2$ 가 작은 것으로 되어 있다. 그리고  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2$ 는  $MgSiN_2$ 와  $ZnSiN_2$ 의 혼합물이라 생각하면 이들의 양을 적당히 배합하면 EL 형광체에 적합한 에너지 갭을 갖는  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2$  형광체를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

4.  $(Mg_{0.3}Zn_{0.7})SiN_2:Eu$  TFEL 소자의 전기적 특성  
 제작된  $(Mg_{0.3}Zn_{0.7})SiN_2:Eu$  TFEL 소자를 분석하기 위하여 이의 전기적 특성을 측정하였다. 그림 2 (a)의

회로를 구성하고 그림 2 (b)의 파형을 인가하였다. 인가전압의 최대치가 임계전압을 넘게 되면서 제작된 TFEL 소자로부터 휘도가 매우 약한 황백색의 발광을 확인하였다. 원래 TFEL 소자를 제작하기 전의 형광체의 PL 결과는 청색이었으나 이를 이용하여 제작한 TFEL 소자로부터 황색계통의 백색발광으로 예상과는 다른 결과를 나타내었다. 이와 같이 전계발광 spectrum이 다르게 나온 원인을 찾기 위하여 현재 재실험을 통하여 확인 중에 있으며 아마도 TFEL 소자의 제작 시에 성장시킨 charge injection layer의 ZnS 층에 sputtering chamber 내에 미량 존재하던 Mn이 첨가되어 ZnS:Mn 층이 형성되고 이에 의한 황색발광 및  $(Mg_{0.3}Zn_{0.7})SiN_2:Eu$ 에 의한 청색발광의 영향에 의한 것으로 생각된다. 정확한 원인을 규명하기 위하여 이들의 발광 spectrum을 측정하고 있으며 이의 결과가 나오는 대로 발표할 예정이다.

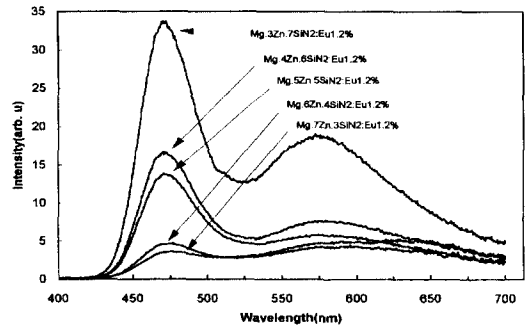
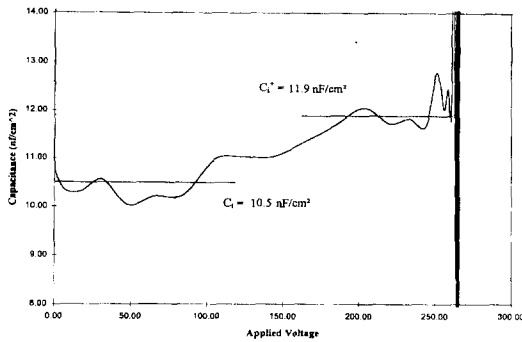


그림 12. Mg/Zn 비율에 따른  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Eu$  형광체의 PL 방출 스펙트럼

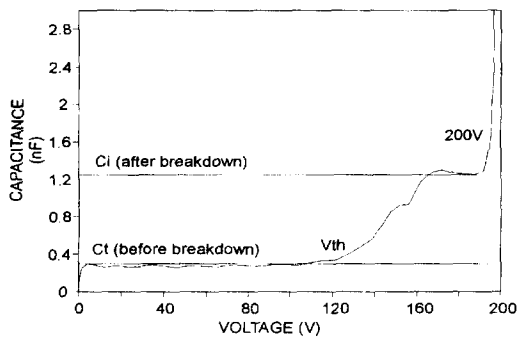
Fig. 12. Dependence of PL emission spectra on Mg/Zn ratio.

그림 13 (a)에는  $(Mg_{0.3}Zn_{0.7})SiN_2:Eu$  TFEL 소자의 C-V특성이 나타나 있다. 그림 13 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 인가된 전압이 100V이하에서는 TFEL 소자의 capacitance 값이 부도체 막과 형광체막이 직렬로 연결되어 있는  $C_i$ (total capacitance)로서 약 10.5 nF/cm<sup>2</sup> 정도이고 200V이상에서는 TFEL 소자의 형광체 층이 breakdown되어 부도체막 만의 capacitance 값이 되므로 이 때의  $C_i$ (insulator capacitance)값이 약간 커짐을 알 수 있다. 이는 TFEL 소자 양단에 인가된 전압이 임계치를 넘으면서 insulator / phosphor 계면의 전자가 형광체 내부로 주입됨에 의한 것으로 이 때 TFEL 소자의 capacitance는 단지

형광체 막을 제외한 부도체 막에 의한 것으로 구성되어 있다. 이와 같은 C-V 특성을 그림 13 (b)의 ZnS:Mn TFEL 소자의 C-V 특성과 비교하여 보면 ZnS:Mn TFEL 소자의 C-V 특성은 형광체가 breakdown 되기 전 및 후의 변화를 명백히 보여주고 있는데 반하여 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu TFEL 소자의 C-V 특성은 그 구분이 명확하지 못하다. 이는 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu TFEL 소자의 구조가 ZnS:Mn TFEL 소자의 구조에 비하여 charge injection layer가 더 들어가 총 capacitance 값이 작고 또한 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu TFEL 소자의 breakdown 특성이 완전하지 못하고 부분적으로 breakdown이 일어나고 있는 것으로 추측된다.



(a)

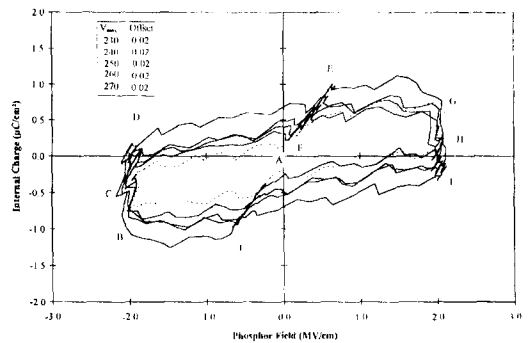


(b)

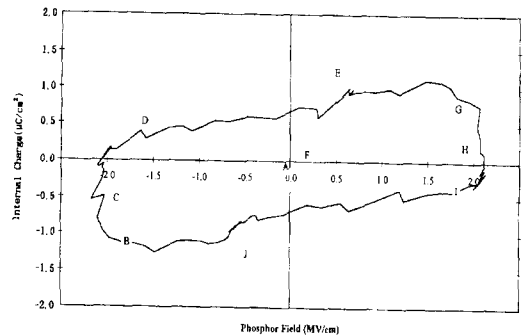
그림 13. (a) (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu TFEL 소자 및 (b) ZnS:Mn TFEL 소자의 C-V 특성  
Fig. 13. C-V characteristics of (a) (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu and (b) ZnS:Mn TFEL devices.

그림 14 (a) 및 (b)에는 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu 소자의 Q-F<sub>p</sub> 특성을 나타내었다. 그림 14 (c)에는 ZnS:Mn TFEL 소자의 Q-F<sub>p</sub> 특성을 나타내었다. 그림 14 (c)

에서 보면 그림 2 (b)의 과형에 따라 변화하는 Zn S:Mn TFEL 소자의 Q-F<sub>p</sub> 특성을 알 수 있다. 여기에서 Q<sub>cond</sub>은 TFEL의 성능을 판단할 수 있는 매우 중요한 변수이며 TFEL 소자내의 한쪽 계면에서 다른 쪽 계면으로 이동한 전하량을 나타낸다. 이 값이 클수록 형광체내의 발광중심원자와 전자와의 충돌에 의하여 효과적인 발광을 할 수 있게 된다. 그림 14 (a)의 특성을 그림 14 (c)의 경우와 비교하여 보면 그림 14 (a)의 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu TFEL 소자의 breakdown 전계의 세기는 약 2MV/cm 임을 알 수 있고 Q<sub>cond</sub>은 약 1.5 μC/cm<sup>2</sup> 정도임을 알 수 있다. 그림 14 (b)의 경우에는 인가전압의 최대치를 변화시킴에 따른 특성의 변화를 나타내었다. 인가전압의 최대치가 증가할수록 이동되는 전하량인 Q<sub>cond</sub>이 증가하였으나 breakdown 전계의 세기는 거의 일정함을 알 수 있었다. 형광체 내부의 공간전하층이 생길 경우에 인가전압의 변화에 따른 breakdown 전계의 세기가 변화하는 경우가 보고되어 있는바<sup>[17]</sup> 제작된 (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>7</sub>)SiN<sub>2</sub>:Eu TFEL 소자의 경우에는 형광체 내에는 공간전하가 생성되지 않는 것으로 생각된다.

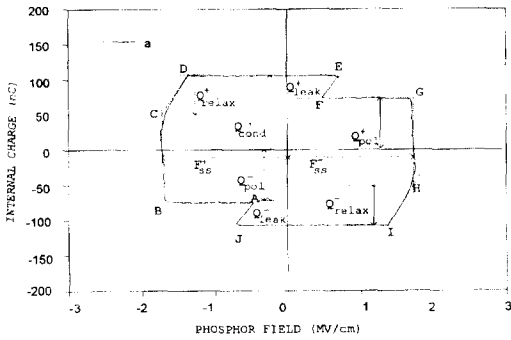


(a)



(b)





(c)

그림 14. (a), (b)  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Eu$  TFEL 소자 및 (c)  $ZnS:Mn$  TFEL 소자의 Q-Fp 특성  
 Fig. 14. Q-Fp characteristics of (a), (b)  $(Mg_{.3}Zn_{.7})SiN_2:Eu$  and (c)  $ZnS:Mn$  TFEL devices.

V. 결론

박막 전계발광소자를 위한 새로운 형광체를 개발하기 위하여  $Mg_xZn_{1-x}SiN_2:Eu$  및  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Tb$  형광체를 합성한 후에 이의 PL 및 CL 특성을 조사하였다. 형광체의 모체를 합성하기 위하여 Mg, Zn, 및  $Si_3N_4$  분말을 사용하였고, 발광중심체인 Tb 및 Eu를 첨가하기 위하여  $Tb_4O_7$  및  $Eu_2O_3$  분말을 사용하여 각각의 재료를 혼합한 후에  $N_2$  분위기에서 소결온도를 변화시켜가며 형광체를 합성하였다. 합성한  $(Mg_{.3}Zn_{.7})SiN_2$  형광체의 XRD 분석결과를 보면 소결전의 혼합물의 경우에 Mg, Zn, 및  $Si_3N_4$ 의 peak를 확인하였으며 소결후의 XRD 결과를 보면 다량의  $Si_3N_4$  peak를 나타내고 있다. 이는 상당량의 Mg 및 Zn가 소결중에  $Si_3N_4$ 와 결합하지 못하고 증발한 때문이라 생각되며 이를 방지하기 위하여서는 quartz tube에 형광체 재료의 혼합물을 넣어 진공 sealing한 후에 소결해야 할 것으로 생각되며 현재 실험을 진행 중에 있다.

합성한 형광체 중에서  $1400^{\circ}C$ 에서 소결한  $Mg_{.5}Zn_{.5}SiN_2:Tb$  시편의 PL 특성을 측정된 결과  $Tb^{3+}$ 에 의한 녹색 스펙트럼을 관찰하였으며 발광 peak의 파장은  $550nm$ 이었다.  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Eu$  형광체는 발광중심체 농도, 혼합방법, 및 Mg/Zn 비율을 변화시켜가며 제작한 결과, Eu 농도 1.2%, methanol mixing, 및 Mg/Zn의 비율이 0.3/0.7의 경우에 최대 발광강도를 나타내었으며, 발광 peak의 파장은  $470nm$ 로서 청색을

나타내었다. 전반적으로  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Eu$  형광체의 PL 스펙트럼을 분석해 보면  $Eu^{2+}$ 에 의한  $470nm$  peak 이외에도 소결 조건에 따라서  $550nm$  근처의 peak가 생기는 것을 볼 수 있다. 이러한  $550nm$  근처의 peak는 공정조건의 최적화에 의하여 어느 정도 제거할 수 있으리라 생각되며 이에 관한 실험을 진행 중에 있다.

$(Mg_{.3}Zn_{.7})SiN_2:Eu$ 를 sputtering 하여 박막 전계발광 소자를 제작하여 전기 광학적 특성을 측정된 결과 약  $2MV/cm$ 의 전계에서 황백색 발광을 확인하였다. C-V 특성으로부터 TFEL 소자의 capacitance 값이 breakdown 전에는  $10.5nF$ , breakdown 후에는  $11.9nF$ 임을 알 수 있었고 이의 특성을  $ZnS:Mn$  TFEL 소자의 C-V 특성과 비교하여 본 결과  $(Mg_{.3}Zn_{.7})SiN_2:Eu$  TFEL 소자의 경우 형광체 층에서 부분적인 breakdown이 일어남을 짐작할 수 있었다.  $(Mg_{.3}Zn_{.7})SiN_2:Eu$  TFEL 소자의 Q-Fp 특성을 분석하여 교류전압 인가 시에 이동되는 전하량을 구할 수 있었으며 또한 인가전압 최대치의 변화에 따른 Q-Fp 특성으로부터  $(Mg_{.3}Zn_{.7})SiN_2:Eu$  TFEL 소자의 형광층에는 공간전하가 형성되지 않음을 추측할 수 있었다.

$(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Tb$  및  $(Mg_xZn_{1-x})SiN_2:Eu$  형광체를 이용한 TFEL 소자를 구현하기 위하여서는 우선 형광체 합성을 위한 최적 조건을 알아내야 하며 TFEL 소자의 전기 광학적 특성이 우수하여야한다. 이를 위하여 최적 PL 특성을 갖는 형광체를 합성하고 합성된 형광체를 이용하여 경도가 높은 sputtering target를 제조하고 있으며 박막의 특성이 우수한 TFEL 소자를 제작하고 있다. 제작된 TFEL 소자의 전기 광학적 특성의 측정을 통한 최적구조의 연구가 진행중이다.

감사의 말씀

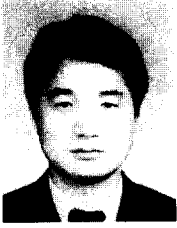
※ 본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부 반도체분야 학술연구조성비(ISRC 95-E-4024)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[ 1 ] E.Soininen, M.Leppanen, R.Tornqvist, and J.Viljanen, "Recent Progress in Color Thin-Film EL Displays," *EL '94 Digest*, pp.

- 19-20, 1994.
- [2] R.Khormaei, S.Thayer, K.Ping, C.King, G.Dolny, A.Ipri, F-L.Hsueh, R.Stewart, T. Keyser, G.Becker, D.Kagey, and M.Spitzer, "High-Resolution Active-Matrix Electro-luminescent Display," *SID 94 Digest*, pp. 137-139, 1994.
- [3] Reiner H. Mauch, "Electroluminescence Based on Rare Earth Alkaline-Earth-Sulfides," *EL'94 Digest*, pp. 17-18, 1994
- [4] Y.A.Ono, *Electroluminescence*, Encyclopedia of Applied Physics, vol. 5, VCH Publishers Inc., Japan, 1992.
- [5] E.W.Chase, R.T.Hepplewhite, D.C.Krupka, and D.Kahng "Electroluminescence of ZnS Lumocen Devices Containing Rare-Earth and Transition-Metal Fluorides," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 2512-2519, 1969, May.
- [6] S.Tanaka and H.Kobayashi, "White Thin-Film EL Phosphors with Filters for Full Color EL Display Panels," *EL'94 Digest*, pp. 21-22, 1994.
- [7] W.A.Barrow, R.E.Coovert, E.Dickey, C.N. King, C.Laakso, S.S.Sun, R.T.Tuenge, R.C. Wentross, and J.Kane, "A new class of blue TFEL phosphors with application to a VGA full color display," *SID 93 Digest*, pp. 761-764, 1993.
- [8] R.H.Mauch, K.O.Velthaus, H.W. Schock, S.Tanaka and H.Kobayashi, "Novel ZnS/SrS:Ce multilayered phosphors for efficient ACTFEL devices," *SID 92 Digest*, pp. 178-181, 1992.
- [9] Y.A.Ono, M.Fuyama, K.Onisawa, K.Tamura, and M.Ando, "White-light emitting thin film electroluminescent devices with stacked SrS:Ce/CaS:Eu active layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, pp. 5564-5571, 1989.
- [10] S.Tanaka, Y.Mikami, H.Deguchi, and H. Kobayashi, "White light emitting thin-film electroluminescent devices with SrS:Ce, Cl/ZnS:Mn double phosphor layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. L225-L227, 1986.
- [11] G.K. Gaido, G.P. Dubrovskii, and A.M. Zykov, "Photoluminescence of MgSiN<sub>2</sub> Activated by Europium," *Inhomogenic Materials*, pp. 487-495, 1974 (Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*, vol. 10, no. 3, pp. 546-566, 1974).
- [12] S.S. Lee, G.K. Chang, and S. Lim, "Lu-minescent Properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SiN<sub>2</sub> Compounds," *SID 96 Digest*, pp., 1996.
- [13] D.C.Krupka, "Hot-Electron Impact Excitation of Tb<sup>3+</sup> Luminescence in ZnS:Tb<sup>3+</sup> Thin Films," *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 2, pp. 476-481, 1972.
- [14] R.C. McArthur, J.D. Davidson, J.F. Wager, I. Khormaei, and C.N. King, "Capacitance-voltage characteristics of alternating-current thin-film electroluminescent devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 19, pp. 1889-1891, 1990.
- [15] J.H. Ryu, S. Lim and J.F. Wager, "Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent (ACTFEL) Devices with Multiple Dielectrics," *Thin Solid Films*, vol. 248, pp. 63-68, 1994.
- [16] A.Abu-Dayah, S.Kobayashi, and J.F. Wager, "Internal charge-phosphor field characteristics of alternating-current thin film electroluminescent devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 7, pp. 744-746, 1993.
- [17] J.F. Wager, P.D. Kier, R.L. Thuemler, and S. Shih, "Thin-Film Electroluminescent Device Space Charge Modeling," *Extended Abstracts*(The 1st International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors), p. 55, 1995.

## — 저 자 소 개 —



李 淳 錫(正會員)

1964年 10月 25日生. 1987年 2月 단국대학교 전자공학과 학사. 1989年 2月 단국대학교 대학원 전자공학과 석사. 1994年 9월 단국대학교 대학원 ~현재 전자공학과 박사과정. 1989年 2月~1995年 3月 국방과학연구소 연

구원. 주관심분야는 Electroluminescent Display, Plasma Display Panels, Phosphors

林 聖 奎(正會員)

1953年 8月 6日生. 1977年 2月 서울대학교 공과대학 전자공학과 학사. 1979年 2月 서울대학교 대학원 전자공학과 석사. 1993年 6月 Oregon State University. 전기 및 Computer 공학과박사. 1979年 3月~1981年 1月 해군사관학교 전자공학과 교관. 1981年 5月~1982年 2月 삼성전자 반도체사업부 주임연구원. 1982年 3月~1996年 9월 단국대학교 전자공학과 전임강사, 조교수, 부교수, 교수. 1995年 9월~현재 단국대학교 부설 정보디스플레이 연구소 소장. 1986年 9월~1987年 1月 University of Arizona 연구교수. 1987年 2月~1987年 8月 Oregon State University 연구교수. 1993年 6월~현재 Member of Phi Kappa Phi. 주관심분야는 Design and Fabrication of Optical Interference Filter, Electroluminescent Displays, Plasma Display Panels, Plasma Assisted Liquid Crystal (PALC) Displays