

고휘도 백색방출 전계발광소자의 제작 및 특성

배승춘, 김정환, 박성근, 권성렬*, 김우현**, 김기완

Fabrication and Characteristics of High Brightness White Emission
Electroluminescent DeviceSeung Choon Bae, Jeong Hwan Kim, Sung Kun Park,
Sung Yul Kwun*, Woo Hyun Kim**, and Ki Wan Kim

요약

ZnS 형광체와 BST 강유전체 박막을 절연층으로 사용한 백색방출 전계발광소자를 제작하였다. BST 박막의 제조조건으로 target의 조성비가 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 이며, 기판온도가 400 °C, 분위기압이 30 mTorr, Ar:O₂의 비가 9:1일 때 유전율이 1 kHz의 주파수에서 209를 나타내었다. 형광층으로 ZnS:Mn, ZnS:Tb 및 ZnS:Ag를 사용하였으며, 활성제 각각의 첨가량은 0.8, 0.8 및 1 wt%로 하였다. 형광층 전체의 두께가 500 nm로 하고 하부 절연층을 200 nm, 상부절연층을 400 nm로 증착하였을 때, 박막 전계발광소자의 발광문턱전압은 약 95 V 였고, 최고휘도는 150 V에서 약 3000 cd/m²이었다. 발광스펙트럼을 관찰한 결과 청색영역(450 nm), 녹색영역(550 nm) 그리고 적색영역(600 nm)의 파장에서 각각의 피크가 나타나는 것을 관찰하였다.

abstract

White emission thin film electroluminescent device was fabricated using ZnS for phosphor layer and BST ferroelectric thin film for insulating layer. For fabrication conditions of BST thin film, stoichiometry of target was $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, substrate temperature was 400°C, working pressure was 30 mTorr, and Ar:O₂ ratio was 9:1. At this time, dielectric constant was 209 at 1kHz frequency. For phosphor layer ZnS:Mn, ZnS:Tb, and ZnS:Ag were used. Mixing rates of activators were respectively 0.8, 0.8, and 1 wt%. Total thickness of phosphor layers was 500 nm, thickness of lower insulating layer was 200 nm, and thickness of upper insulating layer was 400 nm. In this conditions, luminescence threshold voltage of thin film electroluminescent device was 95 V_{rms}, maximum brightness was 3,000 cd/m² at 150 V_{rms}. Luminescence spectrum peak was observed at region of blue(450 nm), green(550 nm), and red(600 nm).

1. 서론

경북대학교 전자공학과 (Dept. of Electronic Eng.,
Kyungpook National Univ.)

* 경북대학교 센서공학과 (Dept. of Sensor Eng.,
Kyungpook National Univ.)

** 경북대학교 산업대학원 전자재료전공 (Major of
Electronic materials, Kyungpook national Univ.)

<접수일자 : 1998년 10월 2일>

최근 들어 평판 표시기(display)의 수요가 급증하면서 이에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 대표적으로 LCD, PDP, FED 및 ELD가 있으며, 이들 중 LCD에 관한 연구가 가장 많이 이루어 지고 있고 수요 또한 가장 많은 편이다^[1]. 그러나 LCD는 시야각이 넓지 못하고, 수광소자이며, 또한 기계적으로 매우 약한 구조를 가지고 있어서, 이를 대체할 만한 소자로서 PDP, FED

및 ELD에 대한 연구가 진행중이다. ELD는 강한 전계에 의해 형광체내부에서 발생하는 avalenche 현상으로부터 생성된 전자-정공쌍의 재결합에 의한 발광을 이용한 소자로써^[1-4] 고체상태의 소자로 매우 견고할 뿐만 아니라 가벼우며 적층의 박막 또는 후막을 이용하므로 구조적으로도 매우 간단하다. 또한 ELD는 고휘도 및 저전력의 장점을 가지고 있으며 높은 해상도(1,000 line/inch)를 구현할 수 있다.^[5]

ELD를 이용한 다색표시소자를 제작하기 위해 R(red), G(Green), B(Blue) 각각의 형광체를 사용하는 방법도 있지만, 가시광 전영역에서 빛을 방출하는 형광체를 사용하여 color filter를 통해 RGB를 구현하는 방법이 있다. 전자의 경우 제조상 공정이 매우 까다롭고 각각의 형광체의 발광효율의 차이가 많아 정확한 색을 구현하기가 매우 어렵지만, 후자의 경우 공정이 간단할 뿐만 아니라 휘도 및 효율면에서 전자보다 유리한 점이 많아 이에 대해 많은 연구가 이루어 지고 있다.^[5-6]

지금까지 연구되고 있는 백색발광 형광체는 ZnS:Pr 및 SrS:Pr 등이 있으나 이들의 발광효율이 극히 낮아 청록색영역의 빛을 방출하는 SrS:Ce와 황등색 영역의 빛을 방출하는 ZnS:Mn의 적층구조가 많이 연구되고 있다. 여기서 SrS:Ce형광체는 발광효율은 매우 좋은 편이나 화학적으로 ZnS에 비해 매우 불안정한 물질이고 정확한 청색의 빛을 방출하지는 못한다.

본 연구에서는 적색영역의 ZnS:Mn, 녹색영역의 ZnS:Tb 그리고 청색영역의 ZnS:Ag형광체를 적층으로 제작하여 백색발광 TFEL소자를 제작하고 특성을 조사하고자 한다. ZnS:Ag 형광체는 음극선관용 형광체로 많이 사용되어져 왔으며 매우높은 효율을 나타내고 있으나 전계발광소자를 위한 형광체로는 거의 연구되지 않고 있다. 본 연구에서는 TFEL을 위한 절연층으로 BST(Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃) 강유전체를 사용하였다. 절연층로 사용된 BST박막은 perovskite 구조를 가지는 강유전체 박막이지만, 상온에서 정방정계의 구조를 가지므로 기계적으로도 매우 안정된 물질이다. 이는 BaTiO₃의 강유전특성과 SrTiO₃의 상온에서의 정방정계특성에 의한 것이다. 전계발광소자의 절연층의 필요조건인 높은 유선상수와 기계적인 강도, 그리고 화학적인 안정성이 매우 뛰어난 물질이다.^[7-9]

2. 실험 및 측정

그림 1은 본 연구에서 제작한 적층의 형광층을 사용한 박막 전계발광소자의 구조도를 나타낸 것이다. 절연층으로 BST 강유전체 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링

법으로 제작하였고 형광층은 저항성 가열증착법으로 제작하였다. 기판은 ITO가 증착된 유리기판을 사용하였다.

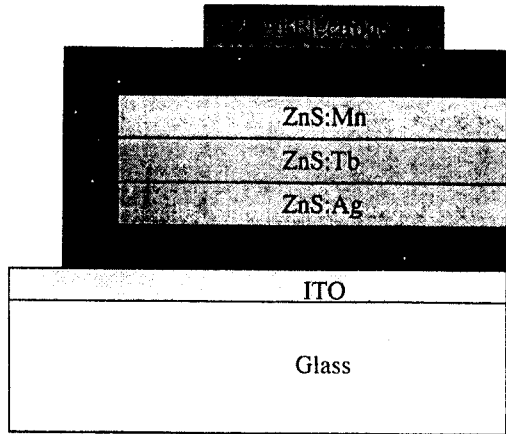


그림 1. 박막전계발광소자의 구조도
Fig. 1. Schematic diagram of a thin-film electro-luminescent device

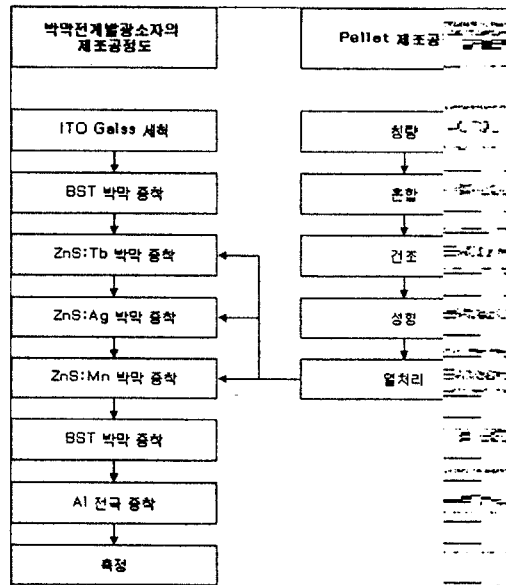


그림 2. 박막전계발광소자의 제조공정도
Fig. 2. Processes sequence for the fabrication of a thin-film electro-luminescent device.

그림 2는 박막 전계발광소자를 제작하기 위한 공정을 나타낸 것이다. 본 연구에서 저항성 가열증착법으로 형광층을 제작하는데 있어서 증발원으로 사용될

pellet을 제작하였으며 pellet의 제작공정도도 함께 나타내었다. pellet을 제작하는데 있어서 열처리를 하지않은 경우 형광체 모체와 활성제의 증발이 따로 이루어지므로 박막에 얼룩이 생기는 경우가 있어서 이를 방지하기 위해 미리 형광체 모체와 활성제를 결합을 시키기 위해 열처리를 하였다. 열처리 조건을 800 °C에서 1시간 행하였다.

표 1은 박막 전계발광소자를 제작하기위해 증착되는 각 박막의 제작조건을 나타낸 것이다. 세층의 형광층은 동일한 챔버에 넣고 연속공정으로 막을 제작하였다. 각 층의 두께는 하부 절연층이 200 nm, 형광층이 500 nm, 상부 절연층이 400 nm 그리고 ITO 투명전극이 200 nm 이었다.

표 1. 박막 전계발광소자를 위한 각 층의 제작조건:

(a) BST 박막, (b) 형광층

Table 1. Fabrication conditions of each layer for a thin film electroluminescent device:

(a) BST thin film, (b) phosphor layer.

조건	BST박막
rf 전력	200 W
Ar : O ₂	9 : 1
분위기압	30 mTorr
기판온도	400 °C

(a)

조건	ZnS:Tb	ZnS:Ag	ZnS:Mn
활성제 첨가량	Tb(0.8wt%)	Ag(1wt%)	Mn(0.8wt%)
기판-증발원 거리	15 cm		
증발원량	0.5 g		

(b)

제작된 박막의 특성은 전자현미경으로 박막의 두께와 표면상태를 조사하였고, x선 회절분석기를 이용하여 결정상태를 조사하였으며, PL 분석기를 이용하여 발광스펙트럼을 조사하였다. 그리고 발광휘도는 광전력계를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 형광체분말을 사용해 만든 pellet의 PL 특성을 나타낸 것이다. (a)는 ZnS:Mn 형광체 분말을

pellet으로 성형한 후 PL 스펙트럼 분석을 한 것이다. 주 피크가 580 nm의 오렌지색 계열의 빛을 방출하는 것을 알 수 있다. 이 때 pellet의 제조조건은 24시간의 혼합과정을 거친후 4 ton의 압력으로 성형하고 나서 열처리를 800 °C에서 1시간동안 하였다. 박막전계발광소자에서 적색영역의 형광체가 효율이 좋은 것이 거의 없기 때문에 대부분 휘도가 가장 좋은 ZnS:Mn 형광체를 적색영역의 형광체로 사용한다. (b)는 ZnS:Ag 형광체 pellet의 PL 스펙트럼을 측정한 것이다. 주피크는 410 nm 이고 460 nm에서 두 번째 피크가 나타났다. 이것으로 ZnS:Ag형광체는 청색에서 약간 자색쪽으로 치우쳐진 빛을 방출하는 것을 알 수 있다. (c)는 ZnS:Tb 형광체의 PL스펙트럼분석을 예를 들은 것이다. ZnS:Tb 형광체는 550 nm 근처의 녹색영역의 빛을 방출하는 것으로 알려져 있다. 형광체 시료의 PL 스펙트럼분석을 통해서 ZnS:Mn, ZnS:Tb 및 ZnS:Ag 형광체는 각각 적색, 녹색 및 청색 영역의 파장에서 PL 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

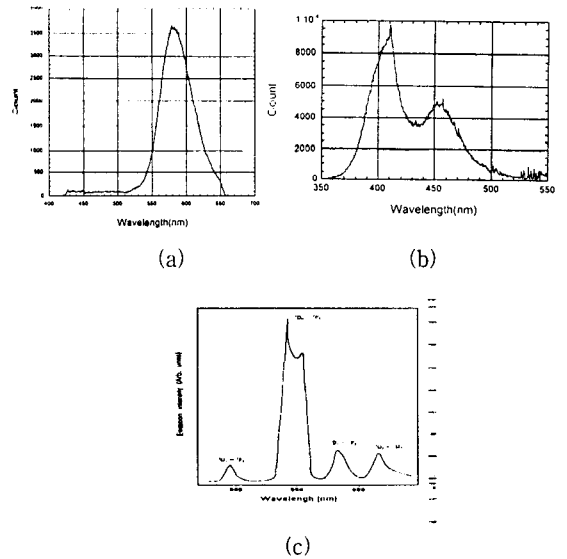


그림 3. 형광체 pellet의 PL스펙트럼
(a) ZnS:Mn (b) ZnS:Ag (c) ZnS:Tb
Fig. 3. PL spectrum of phosphor pellet.
(a) ZnS:Mn (b) ZnS:Ag (c) ZnS:Tb

그림 4는 ZnS:Mn 형광체, ZnS:Tb 형광체 및 ZnS:Ag 형광체 박막의 PL 스펙트럼 분석을 한 것이다. 박막에서의 PL 특성은 pellet에서와 마찬가지로 ZnS:Mn 형광체는 580 nm 에서의 피이크를 나타내었고

ZnS:Ag 형광체는 청색영역인 470 nm에서, ZnS:Tb 형광체는 녹색영역인 550 nm에서 피크가 생기는 것을 알 수 있다.

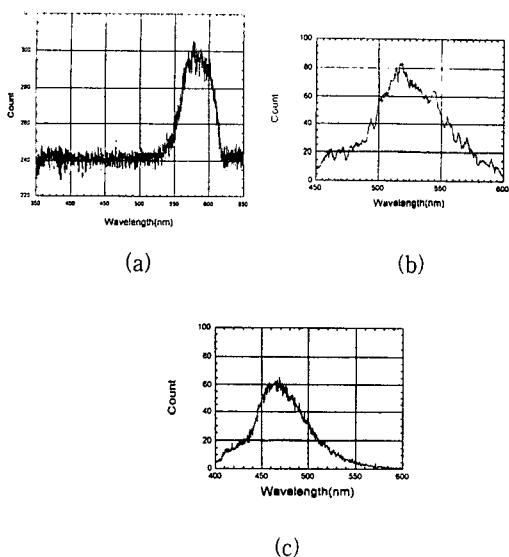


그림 4. ZnS:Mn, ZnS:Tb 및 ZnS:Ag 형광체박막의 PL스펙트럼 : (a) ZnS:Mn 형광체 박막 (b) ZnS:Tb 형광체 박막 (c) ZnS:Ag 형광체 박막
 Fig. 4. PL spectrum of ZnS:Mn, ZnS:Tb and ZnS:Ag phosphor thin films : (a) ZnS:Mn phosphor film (b) ZnS:Tb phosphor film (c) ZnS:Ag phosphor film.

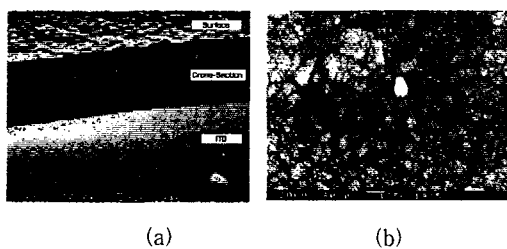


그림 5. 형광층 박막의 전자현미경사진:
 (a) 단면 (b) 표면
 Fig. 5. SEM photographs of phosphor thin film:
 (a) cross section (b) surface.

그림 5는 형광층 막의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. (a)는 시료를 45° 기울인 상태에서 표면과 옆면을 함께 나타낸 것이며 (b)는 표면상태를 나타낸 것이다. 두께는 500 nm이며 기판온도 200 °C에서 결정립이

생긴 것을 알 수 있다. 그리고 동일한 챔버내에서 연속 공정으로 작업한 것이며 동일한 모체를 사용하고 있기 때문에 세층의 형광층의 경계면이 나타나지 않았다. 형광층사이의 계면이 나타나지 않으면 절연층과의 계면에서부터 전자의 가속이 계면에서 산란되어 가속이 감소되는 현상을 줄일수 있으리라 생각된다. 이것은 SrS 형광체와 함께사용함으로써 형광체내의 계면이 나타날 수 있는데 비해 매우 유리한 점이다.

그림 6은 ITO유리기판위에 증착한 BST 박막의 단면의 전자현미경 사진이다. 기판온도가 400 °C이지만 ITO 와의 계면이 매우 깨끗하게 존재하고 있는 것으로 보아서 ITO와의 반응에 매우 강하다는 것을 알 수 있다. 두께는 약 400 nm정도이다. 그림 7은 이 BST 박막의 I-V 특성을 나타낸 것이다. 이 막의 유전상수는 1 kHz에서 209정도로 나타났고, 누설전류도 100 V까지 인가했을 때 절연파괴가 일어나지 않고 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 측정을 위해 ITO/BST/Al 구조의 커패시터를 제작하였다.

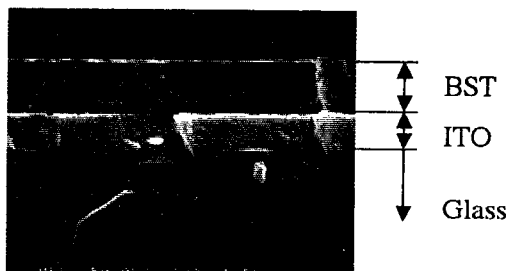


그림 6. 'BST/ITO/유리기판'의 단면 전자현미경사진
 Fig. 6. SEM photograph of BST/ITO/glass cross-section

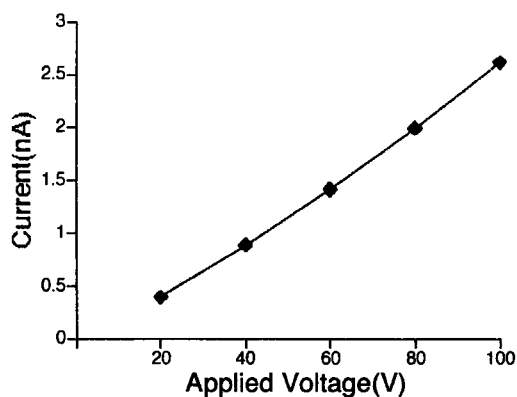


그림 7. BST 박막의 I-V 특성
 Fig. 7. I-V characteristics of a BST thin film.

그림 8은 박막 전계발광소자를 제작하였을 때 단면의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. ZnS 형광층에서 결정립의 성장으로 표면이 매우 거칠어 그 위에 증착된 BST 박막과 계면이 명확하지 않은 것을 볼 수 있다. 상부 절연층의 두께가 하부 절연층 보다 두꺼운 것은 상부 절연층이 형광층의 보호막으로의 역할을 하여야 하기 때문이다.

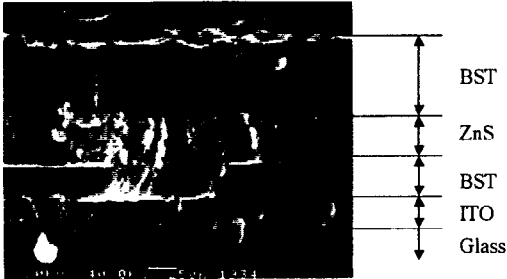


그림 8. 박막전계발광소자의 단면 전자현미경 사진
Fig. 8. Cross-sectional SEM photograph of a thin film electroluminescent device.

그림 9는 박막 전계발광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 450 nm와 550 nm 그리고 600 nm에서 각각 피크가 나타나는 것을 볼 수가 있다. 이들은 각각 ZnS:Ag, ZnS:Tb 그리고 ZnS:Mn에 의한 피크라고 생각된다. 여기서 ZnS:Mn 형광층의 효율이 가장 좋기 때문에 600 nm에서의 피크가 가장 크게 나타났고 피크의 위치도 580 nm에서 600 nm으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이때 인가전압은 140 Vrms 이고 휘도는 2500 cd/m²이었다.

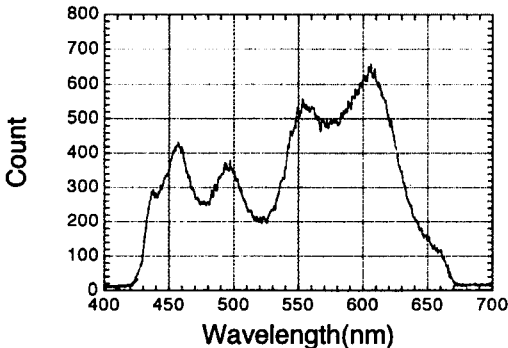


그림 9. 박막 전계발광소자의 EL 스펙트럼
Fig. 9. EL spectrum of a thin film electroluminescent device.

그림 10은 박막전계발광소자의 휘도특성을 나타낸 것이다. 발광 문턱전압은 95 V_{rms}이고 150 V_{rms}에서 3,000 cd/m²의 휘도를 나타내었다.

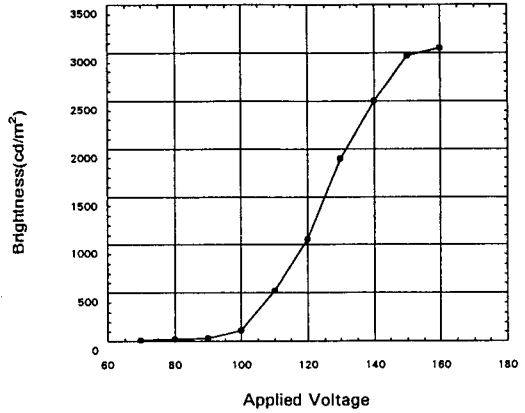


그림 10. 인가전압에 따른 박막 전계발광소자의 휘도특성
Fig. 10. Brightness-applied voltage characteristics of a thin film electroluminescent device.

4. 결론

ZnS 형광체와 BST 강유전체 박막을 절연층으로 사용한 백색방출 전계발광소자를 제작하였다. BST 박막의 제조조건은 target의 조성비가 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃이며, 기판온도가 400 °C, 분위기압이 30 mTorr, A:O₂의 비가 9:1일 때 유전상수가 1 kHz의 주파수에서 209를 나타내었다. 형광층으로 ZnS:Mn, ZnS:Tb 및 ZnS:Ag를 사용하였으며, 각각의 활성제의 첨가량은 0.8, 0.8 및 1 wt%로 하였다. 형광층 전체의 두께를 500 nm으로 하고 하부절연층을 200 nm, 상부절연층을 400 nm으로 증착하였을 때, 박막전계발광소자의 발광문턱전압은 약 95 V_{rms} 였고, 최고휘도는 150 V_{rms}에서 약 3,000 cd/m²이었다. 발광스펙트럼을 관찰한 결과 청색영역, 녹색영역 그리고 적색영역의 파장에서 각각의 피크가 나타나는 것을 관찰하였다.

본 연구는 1997년도 교육부의 지원에 의해 수행된 것임 (과제번호 : 1997-001-E00250)

참고문헌

[1] J. Penkove, "Display Device", *Topics in Applied Physics*, vol. 40, 1980.

[2] K. Okamoto, and S. Miura, "Excitation mechanism in thin-film electroluminescent devices", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 23, No.8, pp. 1596-1598, 1986.

[3] V. Marrello, L. Samuelson, and A. Onton, "Probe layer measurements of electroluminescence excitation in ac thin film device", *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 5, pp. 3590-3599, 1981.

[4] E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka, and D. Kahng, "Electroluminescence of ZnS lumocen device coating rare-earth and transition-metal fluorides", *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 2512-2519, 1969.

[5] J. E. Bernard, M. F. Martens, D. C. Morton, and F. Williams, "Mechanism of thin-film electroluminescence", *IEEE. Trans. on Electron Devices*, vol. ED-30, no. 5, pp. 448-451, 1983.

[6] M. Áuilera, B. Aitchison, D. Basham, and S. Moehnke, "An RGB color VGA active-matrix EL display", *SID 96 Digest*, pp. 883-886, 1996.

[7] R. Fukao, K. Uenae, T. Ooiwa, and Y. Hamakawa, "A dual color basis tunable color EL device employing ZnS:Tb,F/ZnS:Mn stacked phosphor layer with color filters", *IEEE. Trans. on Electron Devices*, vol. 40, no. 1, pp. 64-68, 1993.

[8] T. S. Kim, C. H. Kim, and K. H. Oh, "Structural and electrical properties of rf magnetron-sputtered Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films on indium-tin-oxide-coated glass substrate", *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 12, pp. 7998-8003, 1994.

[9] T. S. Kim, C. H. Kim, and K. H. Oh, "The effect of buffer layer on the structural and electrical properties of (BaSr)TiO₃ thin films deposited on indium tin oxide-coated glass substrate by using a rf magnetron sputtering method", *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 7, pp. 4316-4322, 1994.

著 者 紹 介

배승춘

「센서학회지 제 6권 제 1호」 논문 97-6-1-09, p.71참조
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정

김정환

1970년 11월 18일생.
1997년 경북산업대학교 전자공학과 졸업(공학사),
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 석사과정
주 관심분야 : 박막전계발광소자

박성근

「센서학회지 제 6권 제 1호」 논문 97-6-1-08, p.62참조
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정

권성렬

1968년 8월 10일생
1990년 수원대학교 전자재료공학과 졸업
1993년 경북대학교 산업대학원 전자재료전공 졸업
현재 경북대학교 대학원 센서공학과 박사과정
주관심 분야 : 적외선 센서

김우현

1968년 12월 18일생
1991년 경북대학교 농공과 졸업
1991년~현재 현대전자
1999년 경북대 산업대학원 전자재료전공(석사과정)

김기완

「센서학회지 제 1권 제 1호」 논문 92-01, p.8참조
현재 경북대학교 전자공학과 교수