

PMN계 유전체 적용 EL 소자의 광전특성 연구

The Study of Opto-electric Properties in EL Device with PMN Dielectric Layer

금정훈^{1,a}, 한다솔¹, 안성일², 이성의¹
(Jeong-Hun Kum^{1,a}, Da-Sol Han¹, Sung-il Ahn², and Seong-Eui Lee¹)

Abstract

In this study, the opto-electric properties of EL devices with PMN dielectric layer with variation of firing temperature were investigated. For the PMN dielectric layer process, the paste was prepared by optimization of quantitative mixing of PMN powder, BaTiO₃, Glass Frit, α -Terpineol and ethyl cellulose. The EL device stack consists of Alumina substrate (Al₂O₃), metallic electrode (Au), insulating layer (manufactured PMN paste), phosphor layer (ELPP-030, ELK) and transparent electrode (ITO), which is well structure as a thick film EL device. The phase transformation properties of PMN dielectric with various firing temperatures of 150°C to 850°C was characterized by XRD. Also the opto-electric properties of EL devices with different firing temperature were investigated by LCR meter and spectrometer. We found the best opto-electric property was obtained at the condition of 550°C firing which is 3432.96 cd/m² at 1948.3 pF Capacitance, 40 kHz Frequency, 40% Duty, V_{th}+330 V voltage.

Key Words : PMN, Dielectric constant, Capacitance, Perovskite, Pyrochlore

1. 서론

무기 EL 디스플레이는 전계를 가하였을 때 발광하는 현상을 이용한 소자로, 1936년 Destriau에 의해 처음 발견된 이후 지속적으로 발전해 왔다. 무기 EL은 간단한 제조공정과 신뢰성있는 광원소자로 핸드폰용 키패드 광원 및 광고판용 광원으로 널리 활용되고 있다. 하지만 유전체층에 강한 전계를 가하여 발광하여야 하므로 낮은 Breakdown Voltage와 효율 한계로 인하여 휘도가 낮고 좀 더 많은 분야로의 확산이 용이하지 않았다[1].

한편, PMN(Lead Magnesium Niobate)는 Perovskite 구조를 갖는 ABO₃ 물질 중 하나로 1950년대 후반 Smolenskii 등에 의해 Perovskite 구조를 갖는 Pb계 산화물로 처음 보고된 이후 동일 구조의 유사 복합물에 비해 높은 유전상수를

갖기 때문에 많은 관심을 받아왔다. 하지만, 일반적으로 Pb계 복합 산화물은 PbO를 주성분으로 사용하기 때문에 PbO의 휘발, 독성 및 유전성을 저하시키는 Pyrochlore 상의 생성 등의 문제점이 있다. 따라서 유전성에 영향을 미치는 Pyrochlore 상을 제어하고 Perovskite 상을 얻기 위한 공정이 중요한 요소가 된다[2-4].

본 연구에서는 EL 소자의 단점인, 낮은 break down 전압과 저휘도의 개선을 위하여, 고유전 물질인 PMN 유전체를 적용한 EL 소자를 제작하여 그 광전 특성을 평가하여 보았다. PMN 유전체 제작 공정의 최적화를 위하여, 후막용 paste를 제조하고, 그 소성 온도에 따른 상변화를 관찰하였다. 또한 소성 온도에 따라 변화하는 상의 변화와 EL 소자의 휘도 변화를 평가 고찰하였다[5].

1. 한국산업기술대학교 신소재공학과
(경기도 시흥시 정왕1동 2121)
2. 한국과학기술원 전자전산학과
a. Corresponding Author : jhucid@kpu.ac.kr
접수일자 : 2009. 6. 9
1차 심사 : 2009. 8. 5
심사완료 : 2009. 8. 13

2. 실험

2.1 시편 준비

본 연구에서는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_x (고순도화학) PMN 파우더를 이용하여 paste를 제작하였다. 그림 1

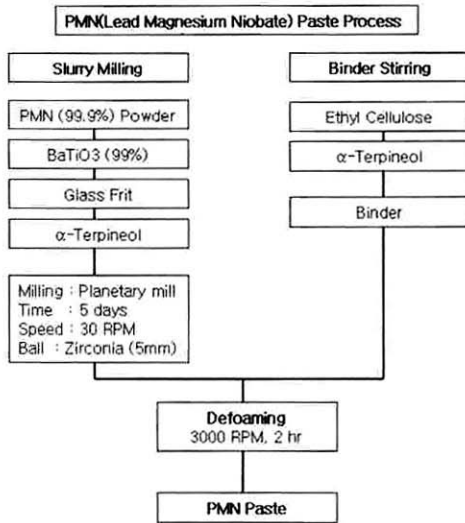


그림 1. PMN paste 제작 공정.
Fig. 1. PMN paste process.

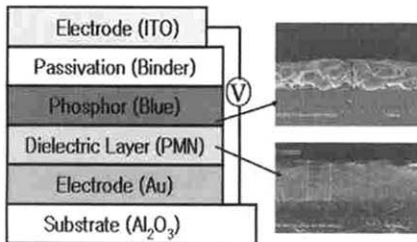


그림 2. EL 소자 구조.
Fig. 2. The structure of EL device.

은 실험에 사용된 PMN paste를 제작하는 공정도를 나타내었다. PMN 파우더, BaTiO₃, Glass Frit을 11:1:2의 비율로 혼합한 후, 혼합된 파우더와 α-Terpineol을 8:2 비율로 Planetarymill (Fritsh pulverisette 7)을 이용하여 5일간 milling 하여 Slurry를 제작하였다. 이 Slurry를 Binder와 혼합하여 30분간 믹싱하여 paste를 제작하였다. 완성된 paste를 유전체 paste로 사용하여 EL 소자를 제작하였다.

그림 2는 제작한 EL 소자의 구조이다. 기판은 알루미늄(Al₂O₃)을 이용하였으며, 하부 전극은 Au (30-025, Ferro社) paste를 사용하여 850℃에서 10분간 소성하였고, 유전층은 제작한 PMN paste를

사용하였으며, PMN 적층 후 시편을 각각 150~850℃까지 100℃ 단위로 30분간 소성하였다. 형광층은 블루형광체 (ELPP-030, ELK社)를 사용하였다. 하부전극, 유전층, 형광층은 스크린 프린팅 방법을 통하여 제작하였다. 전극은 325메쉬, 유전층과 형광층, 바인더층은 200메쉬 마스크로 각각 1층/4층/3층/1층씩 프린팅하였다. 각 레이어의 두께는 Au 전극 약 3 um, 제작 유전층 약 30 um, 형광층 약 25 um, 바인더 약 6 um 이다. 투명전극은 ITO를 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ar/O₂ 혼합 가스를 18.5 : 1의 분압비로 약 2000 Å으로 두께로 증착하였다.

2.2 측정

150℃~850℃까지 100℃씩 소성 온도를 변화를 주어 온도별로 소성된 제작된 PMN paste를 XRD (JSM5600, JEOL社)를 이용하여 상의 변화를 관찰하였다. Pyrochlore 상의 변화와 Perovskite 상의 생성 및 세기를 변화를 보았다. 제작된 소자의 단면은 FE-SEM (S-4700, Hitachi社)를 이용하여 관찰하였다. 또, LCR-meter (HIOKI社)를 이용하여 1 kHz에서의 정전용량을 측정하였다. 측정된 정전용량으로 유전율을 계산하였다. 휘도는 cs-200w (Konica-minolta社) 휘도계를 사용하였고, 파워 서플라이 (PDS-4000, FTLab)로 Frequency 40 kHz, Duty 40%에서 30~400 V까지 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD

그림 3은 제작한 PMN paste의 소성 온도별 XRD peak을 나타내고 있다. 모든 소성 온도에서 Pyrochlore 상이 존재함을 관찰할 수 있다. 이는 PMN powder의 XRD peak에서도 Pyrochlore 상이 관찰되는데 이 상을 제거하지 못하고 소성 이후에도 계속 남아 있음을 알 수 있다. 소성 온도가 증가할수록 Pyrochlore 상이 점차 감소하다가 550℃ 이후 점점 Perovskite 상이 감소하고 Pyrochlore 상이 증가하는데 이는 Pb의 휘발에 의해 화학양론이 깨져 Pyrochlore 상이 생성되기 때문이다. 준안정상인 Pyrochlore 상은 유전율이 매우 낮아 소자 전체의 유전율을 급격히 감소시키고 있기 때문에 상대적으로 Pyrochlore 상이 많은 150, 250℃ 소성 소자와 550℃ 이후 소성 소자의 휘도는 급격히 감소하게 된다.

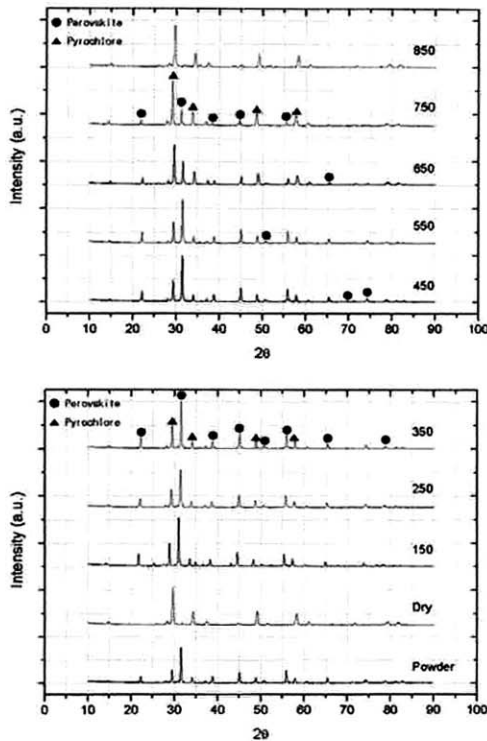


그림 3. 온도별 XRD peak.
Fig. 3. XRD peak by firing temperature.

3.2 정전용량, 유전상수, 휘도

정전용량은 유전상수와 밀접한 관계를 갖고 있으며 이는 곧 휘도에 영향을 미치게 된다. 그림 4는 소성 온도에 따른 소자의 정전용량과 유전율의 그래프이다. 유전율은 측정된 정전용량의 값을 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1)$$

여기서, C는 Capacitance, ϵ 은 유전상수, A는 면적, d는 두께를 나타낸다. 정전용량은 유전율에 비례하여 증가한다. 즉, 유전율이 증가할수록 정전용량도 증가한다.

그림 5는 Vth(문턱전압)+330 V에서의 소성 온도별 소자의 정전용량과 휘도와의 그래프이다. 정전용량의 추이와 휘도의 추이가 같은 경향을 나타냄을 나타내고 있다. 이는 정전용량의 증가가 유전율의 증가와 상관되어지며 이는 곧 휘도에 영향을

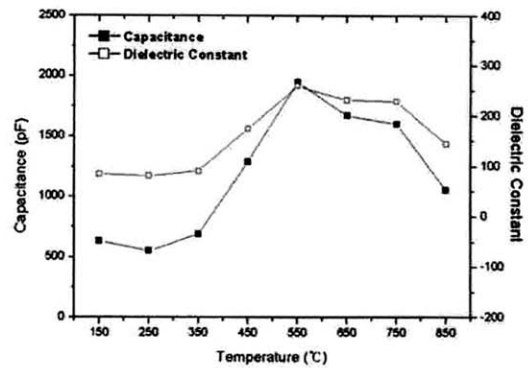


그림 4. 소성 온도에 따른 정전용량-유전율 곡선.
Fig. 4. The curves of capacitance-dielectric constant by firing temperature.

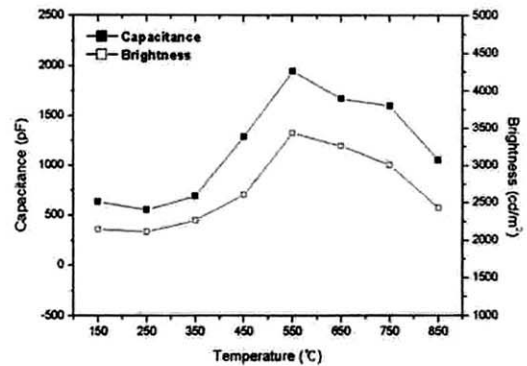


그림 5. 소성 온도에 따른 정전용량-휘도 곡선.
Fig. 5. The curve of capacitance-brightness by firing temperature.

미치고 있음 보여주고 있는 것이다. 250°C에서 소성한 소자와 550°C에서 소성한 소자를 비교해 보면 정전용량이 약 350% 증가함에 따라 휘도가 약 160% 증가 하였다. 이는 550°C 이전에서는 바인더에 의한 영향으로 휘도의 감소를 보이고 있다. 바인더의 유전율에 의해 소자 전체의 유전율을 저하시키고 있으며, 소성 온도가 증가할수록 바인더가 휘발하여 소자의 정전용량이 증가하고 있다. 550°C 이후에는 Pyrochlore 상의 증가로 인해 휘도가 점차 감소를 보이고 있다.

절연층 및 형광층을 포함하는 EL소자의 등기회로 모델은 그림 6(a)와 같이 간단히 나타낼 수 있는데 이는 완전한 축전지 특성을 갖는 절연체 및 형광층이 직렬로 연결되어 있는 형태이다. 하지만,

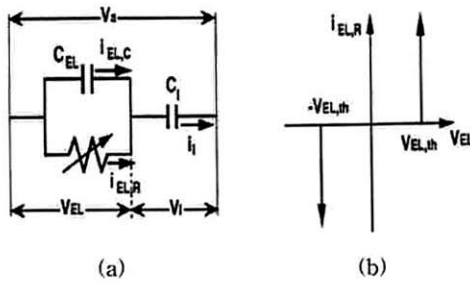


그림 6. EL의 (a) 등가회로 및 (b) 비선형적인 이상형 I-V 특성.

Fig. 6. (a) Equivalent circuit model of double-insulating-layer type ac thin-film EL device, (b) Ideal I-V characteristics of the non-linear resistor of the phosphor layer.

형광체에 문턱 전압(threshold voltage) 이상의 전압이 인가되면 비선형적인 전압-전류 특성을 나타내며 이는 이상적인 경우에는 그림 6(b)와 같이 다이오드 형태의 특성을 보인다.

일정한 전체 전압 V_a 을 발광 문턱 전압 V_{th} 이상의 값으로 박막 소자에 인가하였을 때 EL소자에서의 발광(luminance)값 L 은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$L = \frac{4}{\pi} n f C_I (V_a - V_{th}) V_{EL,th} \quad (2)$$

여기서 n 는 발광효율, f 는 주파수, C_I 는 정전용량, V_a 는 인가전압, V_{th} 는 문턱전압, $V_{EL,th}$ 는 형광체의 문턱전압이다. 따라서 절연층의 축전량을 증가시키면 낮은 작동 전압에서 높은 발광 값을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

EL 소자에서 절연층은 강한 전계에 의하여 형광층이 파괴되는 것을 막아주는 역할을 할 뿐 아니라

표 1. 유전층의 정전용량.

Table 1. The capacitance of dielectric layers.

	Binder	150℃ PMN	250℃ PMN	350℃ PMN	450℃ PMN	550℃ PMN	650℃ PMN	750℃ PMN	850℃ PMN
C	55.25	634.3	552.3	692.8	1289.1	1948.3	1671.9	1599.1	1054.5
ϵ	2.5	85	81	91	175	260	232	229	145

* C : Capacitance (pF), ϵ : Dielectric Constant

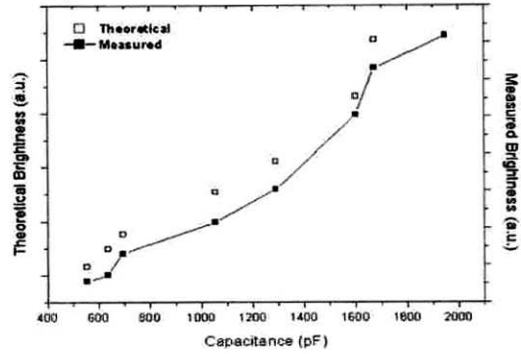


그림 7. 정전용량에 따른 휘도 : 이론 값과 실 측정 값.

Fig. 7. The brightness by capacitance : The theory value and measured value.

형광층과 절연층 사이에 계면 에너지 state를 제공하여 문턱 전압 이상의 전압에서 전자를 터널링시켜 형광층의 전도대로 주입하여 발광 특성을 촉진하는 중요한 역할을 한다.[6]

그림 7은 정전용량에 따른 휘도의 이론값과 실 측정값을 나타낸 그래프이다. 이론적 휘도값은 식 (2)의 공식을 이용하여 구하였으며, 실 측정값은 휘도계 cs-200w(Konica-minolta社)를 이용하여 측정하였다. 이론적인 값을 구하기 위한 정전용량 C_I 는 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$C_I = \frac{C_{I1} C_{I2}}{C_{I1} + C_{I2}} \quad (3)$$

여기서 C_{I1} 은 유전체1의 정전용량, C_{I2} 는 유전체2의 정전용량으로 본 실험에서는 C_{I1} 은 바인더, C_{I2} 는 제작된 PMN paste의 정전용량이다. 이론적 휘도값과 실제 측정값은 약 $\pm 5\%$ 미만의 차이를 보이고 있어 큰 차이를 보이고 있지 않다. 이는 유전체

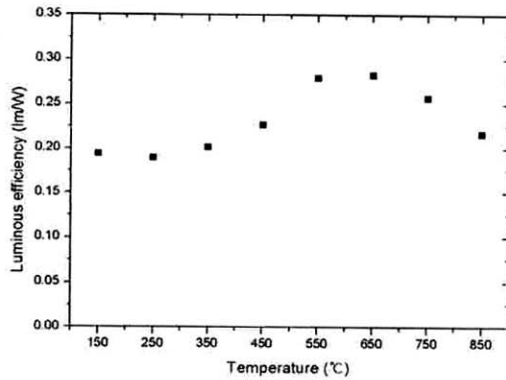


그림 8. 소성 온도별 발광효율.
Fig. 8. The luminous efficiency by firing temperature.

의 유전율이 EL 디스플레이 소자의 휘도 변화에 많은 영향을 미치는 주요 요인임을 알 수 있다.

3.3 발광 효율

발광 효율(Luminous Efficiency, η)이란 발광시킬 때 여기 에너지가 발광 에너지로 변화하는 비율을 말한다. 발광 효율은 아래의 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\eta = \frac{\pi SB}{P_{On} - P_{Off}} \quad (4)$$

여기서, η 는 발광효율 (l m/W)이며, S는 발광 면적, B는 발광 휘도이다. P_{On} 는 발광시 소비전력, P_{Off} 는 비발광시 소비전력이다.

그림 8은 소성 온도별 $V_{th}+330$ V에서의 발광 효율을 보여주고 있다. 250°C가 0.189 lm/W로 가장 낮은 효율을 보이고 있으며 650°C가 0.283 lm/W로 가장 높은 효율을 보여주고 있다. 약 0.1 lm/W의 효율차이를 보여주고 있으나 온도에 따라 큰 차이를 나타내지는 않고 있다.

4. 결 론

강유전성, 압전성 성질을 갖는 PMN 파우더를 이용하여 paste를 제작, 이를 유전체 paste로 이용하여 소자를 제작하였다. 제작된 유전체 paste 및 하부 전극, 형광체, 바인더 등은 스크린 프린팅 방법을 이용하여 적층하였으며, 상부 전극은 스퍼터

링 방법으로 ITO를 증착하였다. 제작된 유전체를 적층 후 온도별로 소성하여 소자의 휘도, 효율 등을 살펴보았다. 소성 온도가 점차 증가함에 따라 휘도가 점차 증가하였고, 550°C 이후 점차 감소하였다. 이는 550°C 이전에서는 바인더의 유전율이 소자의 유전율을 저하시켜 나타난 현상이다. 온도가 증가할수록 바인더가 휘발하므로 소자의 정전용량이 증가하여 휘도가 증가하였다. 550°C 이후부터는 제작된 PMN 유전체의 Perovskite 상이 점차 감소하기 시작하고, Pyrochlore 상의 양이 증가하여 휘도가 낮아지고 있다. 유전율 감소에 영향을 미치는 Pyrochlore 상을 최소화하며 Perovskite 상을 최대한 생성할 때 EL의 발광 효율을 극대화시킬 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 우수연구센터 사업 지원을 받아 수행된 연구임(No. R11-2007-045-02002-0).

참고 문헌

- [1] S. B. Cha, B. K. Kim, and H. J. Je, "B-site cationic ordering structures of donor-doped relaxor ferroelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ", Korean Journal of Materials Research, Vol. 10, No. 7, p. 478, 2000.
- [2] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric polarization of a number of complex compounds", Sov. Phys. Solid. State, Vol. 1, No. 10, p. 1429, 1960.
- [3] 박재환, 박재관, 김윤호, "완화형 강유전체에서 전계인가에 따른 격자왜곡과 강유전물성의 상관관계", 한국결정학회지, 12권, 1호, p. 14, 2001.
- [4] P. K. Panda and B. Sahoo, "Preparation of pyrochlore-free PMN powder by semi-wet chemical route", Materials Chemistry and Physics, Vol. 93, No. 1, p. 231, 2005.
- [5] 박재환, 김윤호, 백재관, "Pb계 완화형 강유전체에서의 relaxation 및 freezing 거동", 한국결정학회지, 12권, 3호, p. 157, 2001.
- [6] Yoshimasa A. Ono, "Electroluminescent display", World Scientific, p. 31, 1995.