



### 저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

Graphene과  $\text{TiO}_2$ 를 첨가하여 스크린  
프린팅으로 제작한 ZnS 복합물  
무기전계발광소자의 광특성에 관한

연구



2015년 2월

부경대학교대학원

인쇄공학과

조성호

공학석사학위논문

Graphene과  $TiO_2$ 를 첨가하여 스크린  
프린팅으로 제작한 ZnS 복합물  
무기전계발광소자의 광특성에 관한  
연구

지도교수 이 상 남

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2015년 2월

부경대학교대학원

인쇄공학과

조성호

조성호의 공학석사 학위 논문을 인준함.

2015년 2월 27일



주 심 공학박사 남수용 (인)

위 원 공학박사 이지열 (인)

위 원 이학박사 이상남 (인)

# 목 차

목차 .....	i
List of figures .....	iii
List of tables .....	iv
Abstract .....	v
1. 서 론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	5
2-1. 무기EL(electro luminescence) Device의 종류와 특징 .....	5
2-2. AC분산형 EL의 구조와 발광 원리 .....	9
2-2-1. 형광층(phosphor layer) .....	10
2-2-2. 유전층(dielectric layer) .....	15
2-2-3. 전극(electrode) .....	17
2-2-4. 발광 원리 .....	17
3. 실험 방법 .....	19
3-1. 디바이스 제작 공정 .....	19
3-1. 디바이스 측정 방법 .....	20

4. 결과 및 고찰 .....	24
4-1. TiO <sub>2</sub> 를 첨가하였을 때의 발광효율 변화 .....	24
4-2. Graphene을 첨가하였을 때의 발광효율 변화 .....	28
4-3. TiO <sub>2</sub> 와 Graphene 첨가가 발광에 미치는 영향 .....	32
5. 결 론 .....	33
참고문헌 .....	34



# List of figures

Fig. 1. Characteristics of four types of inorganic EL devices .....	5
Fig. 2. Cross-sectional structure of DC thin-film EL device .....	6
Fig. 3. Cross-sectional structure of DC powder EL device .....	6
Fig. 4. Cross-sectional structure of AC thin-film EL device .....	7
Fig. 5. Cross-sectional structure of AC powder EL device .....	8
Fig. 6. EL emission spectra of AC powder EL device .....	9
Fig. 7. Cross-sectional structure of AC powder EL device .....	9
Fig. 8. (a) Zinc Blend structure of ZnS and (b) Wurtzite structure of ZnS .....	11
Fig. 9. The molecular state of Graphene .....	14
Fig. 10. Schematic representation to produce Electro-luminescence in ZnS .....	18
Fig. 11. Fabrication of AC power EL device by screen printing method .....	19
Fig. 12. Photography of SEM .....	21
Fig. 13. Photography of XRD .....	21
Fig. 14. Measurement process of electroluminescence spectrum .....	22
Fig. 15. Cross sectional SEM image of EL device doped with TiO <sub>2</sub> .....	24
Fig. 16. XRD pattern of EL device doped with TiO <sub>2</sub> .....	25
Fig. 17. Comparison of emission intensity (EL intensity) on applied voltage for EL device doped with weight percentage of TiO <sub>2</sub> .....	26
Fig. 18. Comparison of emission intensity (EL intensity) for EL	

device doped with weight percentage of $\text{TiO}_2$ on 220 V, 60 Hz applied .....	26
Fig. 19. Comparison of emission intensity (PL intensity) on wavelength for EL device doped with weight percentage of $\text{TiO}_2$ .....	27
Fig. 20. Cross sectional SEM image of EL device doped with Graphene .....	28
Fig. 21. XRD pattern of EL device doped with Graphene .....	29
Fig. 22. Comparison of emission intensity (EL intensity) on applied voltage for EL device doped with weight percentage of Graphene .....	30
Fig. 23. Comparison of emission intensity (EL intensity) for EL device doped with weight percentage of Graphene on 220 V, 60 Hz applied .....	30
Fig. 24. Comparison of emission intensity (PL intensity) on wavelength for EL device doped with weight percentage of Graphene .....	31
Fig. 25. Flow of electron in the AC powder EL device structure .....	32

## List of tables

Table 1. The dielectric constant of dielectric materials .....	16
Table 2. The dielectric constant of dielectric pastes .....	16

Optical effect on Graphene and  $\text{TiO}_2$  additive in ZnS based  
inorganic electroluminescence device fabricated by screen  
printing

Sung-Ho Jo

Dept. of Graphic Arts Information Engineering, College of Eng.,  
Pukyong National University

## I . Abstract

ZnS:(Cu,Al) AC powder electroluminescence devices have been fabricated by screen printing method.  $\text{BaTiO}_3$  was used at the dielectric material. The fabrication of the device has been made by manual screen printing on a variety of variables, the optimal condition was obtained from many experiences.

$\text{TiO}_2$  has an acid resistance and an alkali resistance.  $\text{TiO}_2$  is harmless to human body and most often used in the photocatalyst. Graphene has high physical and chemical stability and higher performance to the display industry.

In this study, we try to use  $\text{TiO}_2$  and Graphene additive to increase an efficiency of the inorganic EL device.

Comparison of characteristics according to the structure of the device was carried out by measurement in cross sectional SEM image, XRD image, emission spectrum.

# 1. 서론

오늘날 우리의 사회는 정보화시대로 빠르게 발전되면서, 이에 맞추어 정보 또한 매우 많은 양으로 증가하였다. 이렇게 많은 정보를 전달하기 위해서 관련 매체 또한 함께 발전하였다. 특히 정보를 전달하는 여러 매체 중 인간의 시각을 이용하여 다양한 환경에서도 쉽고 효과적으로 정보를 전달하는 디스플레이 매체가 가장 크게 발전되었다. 이러한 디스플레이 기술은 TV, 휴대폰, 산업 현장 설비, 레이더뿐만 아니라 과학, 군사, 교통, 항공, 가정, 교육 등의 다양한 분야로 세분화되기 시작했다. 그리고 최근에는 3D, 4D 등의 복합적인 기술이 한 기기에서 처리될 수 있는 고급 디스플레이 기술이 요구되고 있다.

그리고 현재는 휴대성 및 이동성이 디스플레이의 큰 필요성의 되어가고 있기 때문에 경량 박형을 가장 큰 장점으로 하는 평판 디스플레이가 매우 큰 집중을 받고 있다. 이러한 평판 디스플레이는 현재 PDP(plasma display panel), LCD(liquid crystal display), FED(field emission display), 그리고 ELD(electro luminescent display) 등이 개발되고 있다. PDP는 2장의 얇은 유리판 사이에 작은 셀을 다수 배치하고 그 상하에 장착된 전극 사이에서 가스(네온과 아르곤) 방전을 일으켜 거기서 발생하는 자외선에 의해 자기 발광시켜 컬러 화상을 재현하는 기술이다. PDP는 유리판 사이의 너비가 10cm가 넘지 않기 때문에 CRT(color picture tube)와 달리 두께를 줄일 수 있고, 대화면과 고화질의 실현이 가능하고 시야각이 매우 넓다. 그러나 플라즈마 방전을 이용하는 때문에 전력 소비량이 매우 크며, 오래 사용할수록 열이 많이 발생하는 단점이 있다. LCD는 수많은 액정을 규칙적으로 배열한 패널을 전면에 배치하고, 뒤쪽에 위치한 백라이트를 이용하여 빛을 가하고, 각 액정 소자는 외부에서 가해진 전기 신호에 따라 내부적인 분자의 배열이 변화하며 각각 일정한 패턴의 방향성을 띄게 되고, 이에 따라 백라이트에서 전해진 빛은 각각의 액정을 통과하면서 각기 다른 패턴으로 굴절하며, 이 빛이 액정 패널 앞에 있는

컬러 필터와 편광 필터를 통과하면 굴절 패턴에 따라 각기 다른 색상과 밝기를 띤 하나의 화소가 되고 이들이 모여 전체 화면을 구성하는 기술이다. LCD는 얇고 가벼우며 소비전력이 적고 크기를 매우 다양하게 만들 수 있어서 휴대성 또한 좋은 장점이 있으나, 자기 발광성이 없어서 후면 광원이 필요하고, 시야각의 제한을 많이 받으며 주위 온도에 따라 응답속도도 달라지는 단점이 있다. FED는 기존의 CRT처럼 전자총에서 나온 전자빔을 형광물질을 쏘아 컬러 영상을 만드는 기술로, CRT의 경우에는 하나의 전자총이 수십만 개의 픽셀을 훑어가지만 FED는 각각의 픽셀 뒤에 수많은 전자총이 있다. CRT의 부피와 무게, 그리고 LCD의 대형화, 시야각의 단점을 해결할 수 있고, 초박형, 저 전력 소비, 저 공정비용, 뛰어난 온도 특성, 고속 동작 등의 큰 장점이 있지만, 많은 전자총의 안정성이 떨어지는 한계가 있다. ELD 디스플레이는 형광체에 전계를 걸어주면 빛을 발산하는 전계발광 현상을 이용한 기술로, 밝기가 균일하고 내충격성이 뛰어나며, LCD의 시야각 단점과 응답속도를 보완할 수 있는 친환경적 디스플레이로 각광받고 있다.

ELD 디스플레이의 원리인 전계발광 현상은 1936년 G.Destriau에 의해 발견되었고,<sup>[1]</sup> 전계가 걸린 형광체가 발광하는 현상을 EL(electroluminescence)이라고 부르게 되었다. 이러한 EL 기술은 그 후 투명전극의 발명과 함께 분산형 교류 EL (AC powder EL)이 활발히 연구되어 제품화되었으나, 낮은 수명과 휘도 때문에 상용화되지는 못했다. 그러나 추후 계속되는 연구로 인해 직류(DC)구동 EL소자와 박막형(thin-film) EL소자 등이 개발되고, 분산형 교류EL소자 역시 형광체를 코팅하는 방식으로 수명을 증가시킬 수 있는 기술이 개발되어 1980년대 이후 상용화를 시작하였다.

ELD의 경우에는 발광층의 재료에 따라서 유기전계발광소자(OLED ; organic light emitting diode, 유기 EL)와 무기전계발광소자(ILED ; inorganic light emitting diode, 무기 EL)로 구분된다. 유기EL소자의 경우에는 저전압에서 발광이 가능하고, 제조공정이 간단하며, R, G, B 형광

체의 개발이 잘 되어있지만, 형광체의 수명이 무기EL소자에 비해 낮고 대면적화가 힘들기 때문에 현재 연구가 진행 중이다.

무기EL소자는 유기 EL소자와 대조적으로 대면적화에 유리하고, 높은 내구성을 가지고 있기 때문에 구부러도 손상이 없어 다양한 분야에 응용이 가능하다. 무기EL소자는 구동 방식에 따라 교류(AC)와 직류(DC)로 구분하며, 또 발광재료의 형태와 공정에 따라서 박막형(thin-film)과 분산형(powder)으로 구분된다.<sup>[2]</sup> 현재 직류 구동 EL은 재현성 등의 문제가 아직 많이 있기 때문에 교류 구동 EL을 많이 연구 중이다. 그리고 박막형의 경우에는 분산형에 비해 높은 휘도와 수명을 가지고 있어서 최근에는 iFire사에서 독자적으로 풀 칼라 디스플레이를 개발하였다. 그러나 박막형 EL의 경우에는 제조 공정이 진공을 요구하기 때문에 매우 복잡하다. 그러나 분산형의 경우에는 제조 공정이 진공을 요구하지 않기 때문에 스크린 프린팅 방법으로 소자 제작이 가능하여 간단하고 저렴하며, 대면적화에도 매우 용이하다. 그러나 분산형의 경우에는 휘도가 낮기 때문에 그동안 높은 휘도가 필요 없는 LCD의 백라이트와 광고용 백라이트로 많이 이용되었고, 휴대폰의 백라이트에도 사용되고 있다. 박막형 무기EL디스플레이를 개발 중인 iFire사 역시 분산형 무기EL디스플레이를 함께 개발 중이나 박막형에 비해 휘도와 수명이 상대적으로 낮아서 어려움을 겪고 있다. 최근 동향에 의하면 휘도와 수명이 상당히 개선이 되었으나, 아직까지도 분산형 무기 EL의 경우에는 고효율과 높은 휘도 및 높은 연색성의 발광 소자를 개발이 필요로 하다.

따라서 본 논문에서는 AC분산형 EL의 효율 문제를 해결하기 위해 green 형광체 ZnS:Cu,Al에 광촉매 TiO<sub>2</sub>와 신소재 Graphene을 첨가하여 발광효율을 높이고자 하였다.

첫 번째, 광촉매 TiO<sub>2</sub>를 형광체에 첨가하여 EL소자를 제작하였다. TiO<sub>2</sub>의 경우, 광촉매로써 어느 물질이 발광을 할 때, 산화·환원 반응을 하면서 발광효율을 높여주는 물질이다. 따라서 형광체에 비해 극소량을 형광체에 첨가하여 바인더와 함께 혼합하여 형광층으로 인쇄를 한다. 그리고 강유전

체인 BaTiO<sub>3</sub>를 유전층으로 인쇄하고, 그 위에 전극으로 Ag Paste를 인쇄하여 무기EL소자를 제작하였다. 그리고 AC전원 공급장치를 이용하여 220 V, 60 Hz의 전계를 걸어 준 후 발광되어 나온 빛을 측정하고 분석하였다. 그리고 SEM, XRD를 통하여 소자 내부를 분석하였다. 최종적으로 TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 일정량 증가할수록 발광효율이 더 높게 나타남을 알 수 있었다.

두 번째, 현재 많은 연구 중에 있는 신소재 Graphene을 형광체에 첨가하여 EL소자를 제작하였다. Graphene은 탄소결합 물질로써 많은 장점이 있는데, 그 중 전기전도성이 매우 큰 장점이 있다. 그리고 굽어지거나 접는 것이 가능한 물질이기 때문에 다양한 기판에 응용이 가능하다. 따라서 TiO<sub>2</sub>와 마찬가지로 방법으로 형광체와 바인더와 함께 혼합하여 형광층을 인쇄하였다. 그리고 첫 번째 연구와 같은 방법으로 유전층과 전극을 인쇄하여 소자를 제작하고, 측정과 분석을 하였다. Graphene의 경우에는 첨가량에 따라 발광효율이 증가하였지만 일정량 이상이 되면 발광강도가 불규칙적인 모습을 보이다가 쇼트 현상이 일어남을 알 수 있었다.

2가지 실험 결과를 바탕으로 TiO<sub>2</sub>와 Graphene이 AC분산형 EL소자의 발광효율을 높이는 데 큰 역할을 하는 것을 확인하였고, 나아가 고효율의 무기EL디스플레이기술이 유리 기판이 아닌 다양한 기판에도 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 무기EL(electro luminescence) Device의 종류와 특징

ELD에서 발광층의 재료로 무기물을 사용한 EL을 무기전계발광소자, 즉 무기EL이라고 한다. 무기EL은 먼저 구동원리에 따라 AC구동 EL(ACEL)과 DC구동 EL(DCEL) 두 가지로 분류한다. 그리고 또 발광재료의 원리와 제조 공정에 따라서 박막형 EL(thin-film EL)과 분산형 EL(powder EL)로 분류한다. Fig. 1은 무기EL의 4가지 종류와 각각의 특징에 대해 나타내었다.

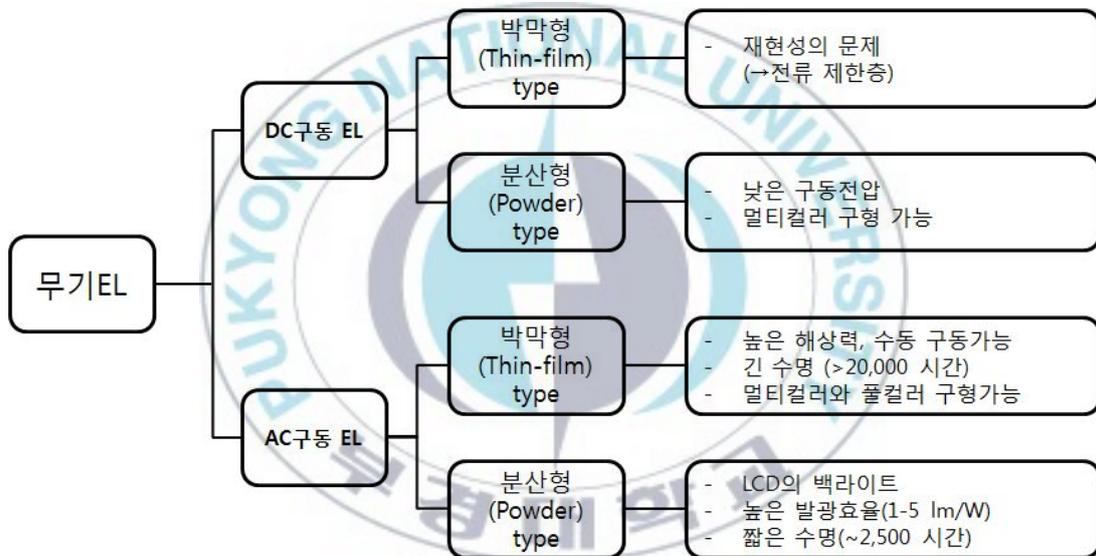


Fig. 1. Types of inorganic EL devices

먼저 DC 박막형 EL의 경우에는 형광층의 안정성과 휘도를 증가시키기 위해 여러 시도를 하였으나 좋은 결과를 찾지 못하였다.<sup>[2]</sup> 따라서 형광층과 배면전극 사이에 MnO<sub>2</sub>로 이루어진 전류 제한층을 따로 제작을 하여 안정성, 재현성을 높이는 연구를 진행 중이다. Fig. 2는 DC 박막형 EL소자의 구조를 나타낸 그림이다.

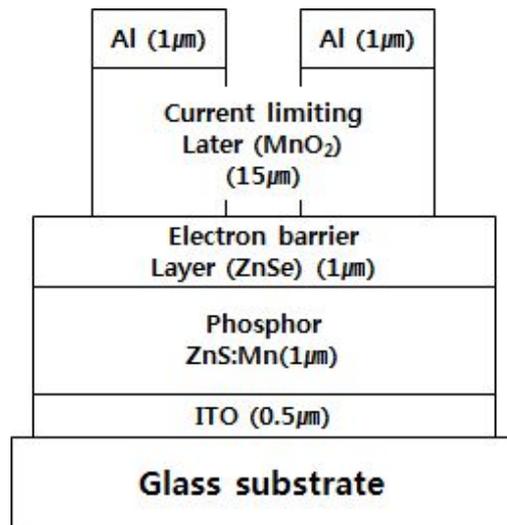


Fig. 2. Cross-sectional structure of DC thin-film EL device

두 번째로 DC 분산형 EL은 직류 구동이므로 형광층이 전기전도성을 가지고 있어야 하므로 비교적 미세한 형광체 분말을 사용한다.<sup>[2]</sup> Fig. 3은 DC 분산형 EL소자의 구조이다.

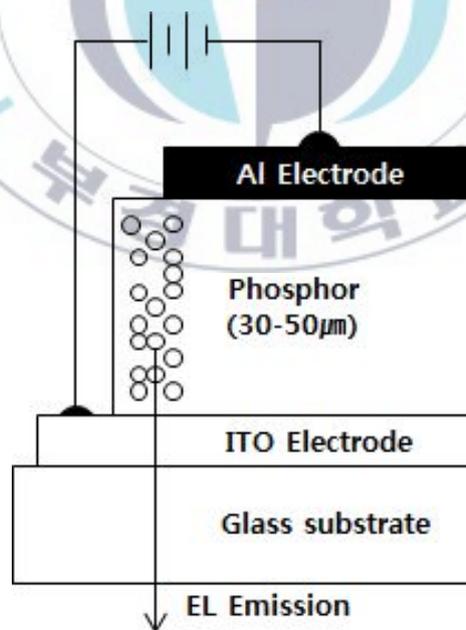


Fig. 3. Cross-sectional structure of DC powder EL device

형광층에 사용되는 형광체의 경우에는 열처리를 하여 그 표면에 전도성을 갖도록 한다. 그리고 AC 구동과의 차이는 유전층이 따로 존재하지 않는 것이다. 유전층이 따로 존재하지 않기 때문에 전극을 통해 바로 형광층에서 발광이 이루어져서 낮은 전압에서 구동을 하는 장점이 있지만, 바로 발광하지 않고 일정 전압을 오랫동안 방치해두어야 발광을 하는 단점이 있다.

세 번째는 AC 박막형 EL이다. AC 박막형 EL은 형광층을 2개의 절연층으로 샌드위치 형태로 적층한 2중 절연막 구조이다.<sup>[2]</sup> AC 박막형 EL소자의 구조는 Fig. 4와 같다.

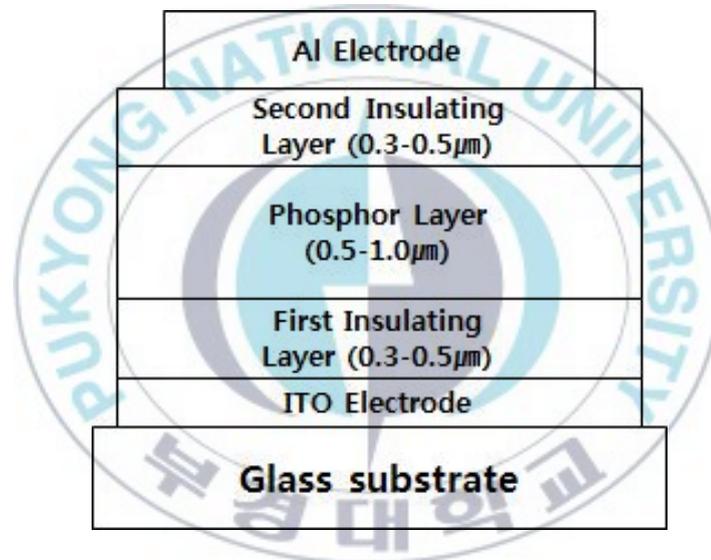


Fig. 4. Cross-sectional structure of AC thin-film EL device

각 층의 막 두께는 매우 얇기 때문에 전체 막 두께는 2 µm 정도 밖에 되지 않는다. 그리고 샌드위치 형태의 치밀한 절연층으로 인해 외부로부터의 불순물과 습기의 침입을 확실히 막아준다. 그리고 휘도와 수명 역시 매우 높은 장점이 있다. 그러나 박막으로 매우 얇게 제작을 해야 하기 때문에 제작 공정이 힘들다는 단점이 있다.

마지막으로 AC분산형 EL의 경우에는 silvania 사에 의해 처음 개발되어 제1세대의 중심 역할을 한 EL소자이다.<sup>[2]</sup> Fig. 5은 AC분산형 EL의 구조이다.

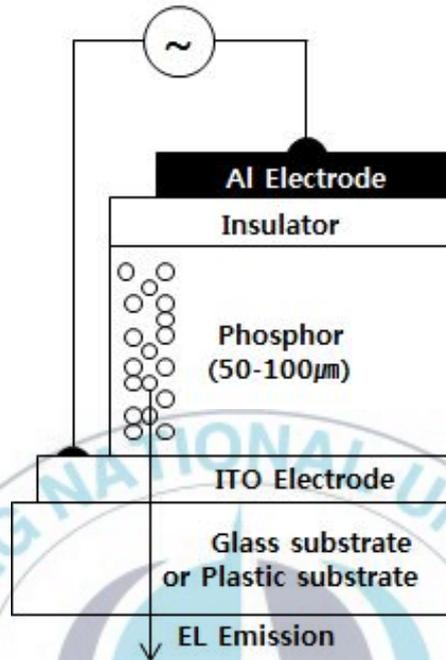


Fig. 5. Cross-sectional structure of AC powder EL device

박막형과 다르게 절연층을 하나로 제작한다. 발광이 전기장에 영향을 받기 때문에 절연층을 강유전체인  $BaTiO_3$ 와 같은 물질을 사용한다. AC분산형 EL은 형광체가 수분과 반응하여 성능이 저하되고 수명 역시 짧은 단점이 있으나 형광체를 캡슐화하는 기술이 개발되어 수명 문제를 많이 해결하였다. 그리고 휘도가 균일하고 대면적화가 가능하고, 또한 외부환경에 변형될 가능성이 적기 때문에 제작 과정도 매우 간단하고 쉽다. 그러나 여전히 휘도와 수명이 계속되는 문제점으로 되고 있다.

현재는 액정 디스플레이의 후면광원으로서 사용되고 있다. AC분산형 EL소자에 사용되고 있는 형광체는 ZnS계 형광체이다. ZnS를 모체로 하고, 그 외 Cu, Cl, I 또는 Mn 등을 발광중심이 되는 활성이온으로 첨가하여 다양한 발광 색을 얻고 있다. Fig. 6는 ZnS계 형광체 각각의 발광

파장을 나타낸 그림이다.

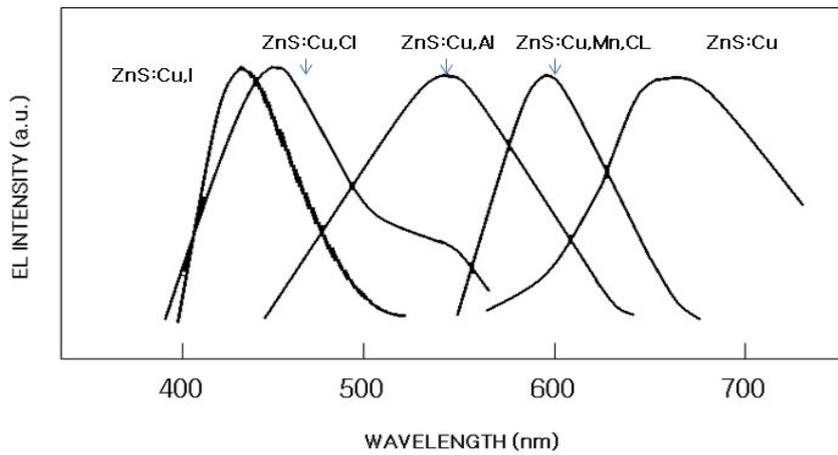


Fig. 6. EL emission spectra of AC powder EL device

본 논문에서는 4가지의 무기 EL 중에서 스크린 프린팅 법으로 쉽게 제작할 수 있고, 휘도가 균일하며 대면적화와 여러가지 응용이 가능한 AC분산형 EL소자를 제작하여 발광효율을 높이는 연구를 진행하였다.

## 2-2. AC분산형 EL의 구조와 발광 원리

AC분산형 EL소자의 구조는 Sylvania사에서 처음 제안되었으며 Fig. 7은 본 논문에서 제작한 AC분산형 EL의 구조이다.

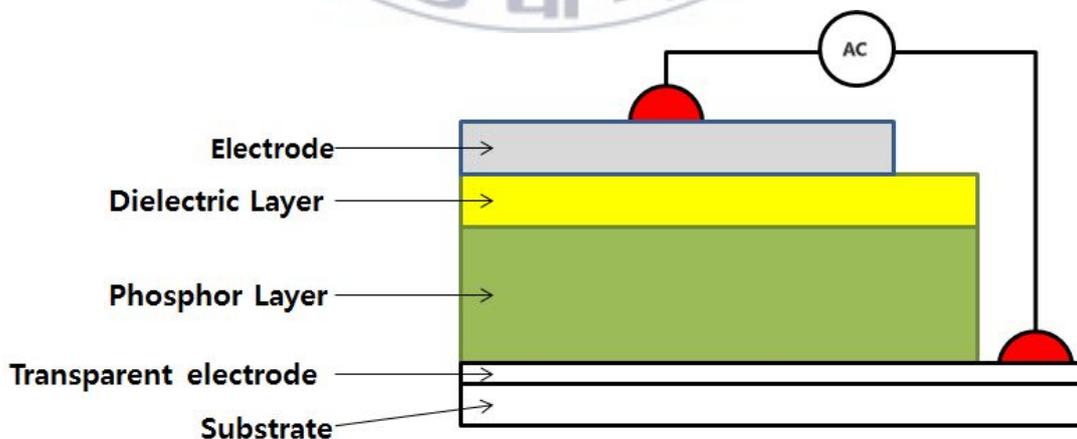


Fig. 7. Cross-sectional structure of AC powder EL device

다른 EL소자와 달리 저비용으로 쉽게 제작을 할 수 있다는 장점이 있다. 스크린 프린팅 방법을 이용하여 전면전극이 형성되어 있는 기판 위에 형광층, 유전층, 후면전극을 차례로 인쇄 하여 EL소자를 제작한다. 각 층의 특징은 다음과 같다.

### 2-2-1. 형광층(phosphor layer)

먼저 형광층에 사용되는 형광체는 ‘phosphor’라는 그리스어로 “빛을 발하는 물질”이란 의미이다. 따라서 형광체는 여러 형태의 에너지를 받아서 발광하는 현상을 나타내는 물질을 말한다. 이러한 형광체는 크게 모체와 활성이온, 그리고 부활성이온으로 구성된다.<sup>[3]</sup>

#### (가) 형광체의 모체(host)

형광체의 모체는 여기된 에너지를 흡수하여 활성이온으로 전이하는 역할을 하므로 흡수된 에너지를 효율적으로 잘 활용하는 발광효율이 높은 모체의 선택이 중요하다. 또한 구동방식에 따라서 발광을 할 수 있는 물질이어야 하는데, 이러한 구동 방식으로 인해 장시간 구동 시 모체 내의 전자에 의한 열화 현상이 문제가 된다. 따라서 에너지를 전달한 전자가 쉽게 물질에 퍼져 나갈 수 있을 정도의 전도성을 지녀야 한다.

형광체의 모체는 크게 산화물계와 황화물계로 분류할 수 있는데, 산화물계는 안정하여 수명이 긴 장점이 있지만 낮은 휘도를 보인다. 그러나 황화물계는 휘도가 높고 전기적 특성이 우수하지만 모체 결정이 불안정하여 수명이 짧다. 따라서 입자의 표면을 보호하기 위해 표면처리 공정이 필요하다. 황화물계 모체 중 ZnS는 현재까지 개발된 모체 중에서 가장 발광효율이 높고, 고온 소결에 안정하여 현재 AC 구동 EL의 형광층에 대부분 이용되고 있다.

ZnS계 형광체는 3.8 eV의 높은 에너지 밴드갭을 가지고 있어 청색 영역의 자발광특성을 나타내며, 다양한 활성이온을 통하여 청색, 황색, 녹색,

적색 등의 다양한 발광 색을 유도할 수 있다. ZnS 모체는 모체 자체의 결정구조와 자체 결함에 따라서 형광체의 휘도 및 안정성에 많은 영향을 미치는데 일반적으로 ZnS는 Fig. 8과 같이 FCC(face centered cubic; zinc blende)와 HCP(hexagonal close packed; wurtzite) 구조를 지닌 다상 물질로 소성 온도에 따라 결정구조가 변화한다.

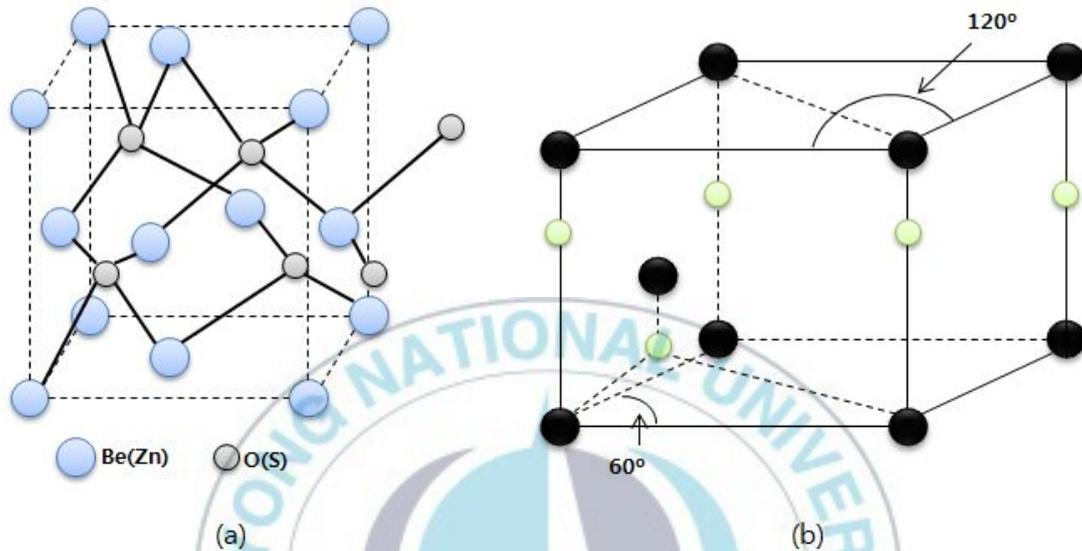


Fig. 8. (a) Zinc blende structure of ZnS and (b) Wurtzite structure of ZnS

이론상의 상전이 온도는  $1,020^{\circ}\text{C}$ 로 그 이하에서는 cubic ZnS 격자 구조를 갖는 zinc blende( $\beta$ -ZnS) 형태를 나타내고,  $1,020^{\circ}\text{C}$  이상에서는 hexagonal ZnS 격자 구조인 wurtzite( $\alpha$ -ZnS) 형태를 갖는다고 알려져 있다. wurtzite 구조의 비율이 증가하면 내부의 적층 결함이 증가하여 형광체 소성 시 첨가물이 발광중심이 아닌 비발광영역인 결함 자리에 차지하게 되어 형광체 발광의 기여도가 낮아 휘도가 감소하게 되는 원인으로 작용한다고 알려져 있다.

(나) 형광체의 활성이온(activator)

활성이온은 모체로부터 에너지를 전달받아서 발광하는 이온이다. 따라서 가시광선 영역에 해당하는 에너지 준위를 가져야 한다. 여기된 에너지는 활성이온의 가전자대와 전도대 사이의 에너지 전이에 의해 빛을 흡수하고 방출한다. 모체의 양이온과 크기가 비슷해야 격자 불일치에 의한 결정의 변형을 방지할 수 있어서 에너지 손실을 최소화 할 수 있다. 모체에 첨가하였을 때 활성이온의 최외각 전자배치는 광학적효율이 가장 큰 형태를 가져야 한다. ZnS의 경우에 활성제라고 불리는 Cu, Ag, Mn 등의 금속이온의 열처리과정 (보통 900~1200°C)에서 전이 보상을 위해 첨가되는 Al, Cl와 같은 부활성이온은 매우 소량으로 첨가되어 결정성장을 쉽게 할 뿐만 아니라 발광중심의 형성 과정에서 ZnS 격자 사이에 들어가 발광현상을 일으키는 중요한 역할을 한다. 희토류 원소로는 Sm, Tb, Tm, Dy, Pr의 원소가 사용되며 f-f 전이에 의해 색순도가 좋은 발광특성을 나타낸다.

#### (다) 형광체의 부활성이온(co-activator)

ZnS 형광체의 부활성이온으로는 일반적으로 Cl, F 등이 사용된다. 현재 까지 부활성이온을 첨가하는 정확한 영향은 밝혀지지 않았으나, Ag, Cu 활성이온은 monovalent state이고, 치환되는  $Zn^{2+}$ 는 divalent state이므로 activator에 대한 전하 보상(charge compensation)은  $S^-$ 이 아닌  $S^{2-}$ 와 치환하는 음이온이 도입되어 수행해야 한다는 이론에서 유래되었다. 모체의 에너지갭 내부에 트랩 준위를 형성시켜 모체의 전도도를 향상시키며 결정성 증가와 열처리 중에 상(phase) 합성을 촉진시킬 목적으로 사용된다. 그러나 부활성제가 모체 내에서 치환되지 않고 금속형태로 존재하거나 계면에 존재하게 되면 energy resonance 현상에 의해 발광효율을 급격하게 감소시키는 killer로 작용할 수 있다.

현재 가장 많이 이용되고 있는 형광체가 ZnS계이다. 이러한 ZnS 형광체를 바인더와 유전체 역할을 하는 레진과 혼합하여 형광체 paste를 만들고, 이 형광체 paste를 일정한 두께만큼 인쇄하여 형광층을 제작한다.

본 논문에서는 AC분산형 EL에 가장 많이 이용되고 있는 ZnS계 형광체

중 녹색 계열의 ZnS:Cu,Al 형광체를 이용하였다. 여기서 Cu는 acceptor로 발광특성을 결정하고, Al은 donor로 작용한다.

#### (라) TiO<sub>2</sub>와 Graphene

EL소자에서 가장 중요한 것은 발광효율이다. 따라서 EL을 연구하는 많은 곳에서 발광효율을 높이기 위해 계속해서 연구 중이다. 본 실험에서는 기본적인 무기EL소자에 특정한 물질을 첨가하는 방식을 이용하여 발광효율을 높이는 연구를 계속해서 진행하였다. 그리고 최근에는 탄소물질인 CNT(carbon nano tube)를 첨가하여 발광효율을 높이는 연구를 발표하였다.<sup>[4]</sup>

본 논문에서는 무기 EL의 발광효율을 높이는 새로운 물질은 선택하는 과정에서 광촉매 TiO<sub>2</sub>와 CNT와 같은 탄소물질인 신소재 Graphene을 선택하였다.

먼저 광촉매 TiO<sub>2</sub>는 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

- ① 고효율성
- ② 우수한 열안정성
- ③ 장기 지속성
- ④ 낮은 가격
- ⑤ 인체 무독성

이러한 여러가지 장점이 있는 TiO<sub>2</sub>는 현재 가장 비중있는 광촉매 물질의 하나가 되고 있다. TiO<sub>2</sub>의 에너지 밴드갭은 3.2 eV로 387.5 nm 파장의 광에너지량에 상당한다. TiO<sub>2</sub>에 387.5 nm 파장보다 낮은 자외선이 조사되면 가전자대의 전자는 전도대 상으로 여기되어 각기 가전자대와 전도대 상에 고효율의 광정공과 광전자가 생성된다. 전기장의 작용으로 전자와 정공의 분리가 발생하여 입자 표면으로 천이된다. 열역학이론에서 TiO<sub>2</sub> 표면에 분포한 정공은 그 표면의 OH<sup>-</sup>와 H<sub>2</sub>O 분자와 흡착하여 ·OH로 산화되고, 전자(e<sup>-</sup>)는 매우 강한 환원성이 있어 TiO<sub>2</sub> 고체표면의 전자는 O<sub>2</sub>로 환원된다.

O<sub>2</sub>는 광촉매에서 전자와 정공의 결합을 억제하여 반응 효율을 제고하는 동시에 산화제로써 이미 수산화된 반응 물질을 산화하여 표면 수산기의 또 다른 공급원이 된다. TiO<sub>2</sub> 표면에 결합된 ·OH의 산화 능력은 액상으로 존재하는 산화제 중 가장 강하여 대부분의 유기 오염물 및 부분 무기 오염물을 산화시켜 최종적으로 CO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 등 무해물질로 분해한다. 그리고 반응물에 대한 선택성이 거의 없기 때문에 광촉매 산화 중에서 결정적인 작용을 한다. 따라서 TiO<sub>2</sub>는 전자가 형광층으로 주입될 때 좀 더 많은 전자가 주입되고 활성화시키는 역할을 기대할 수 있다.

두 번째로 Graphene은 Fig. 9와 같이 탄소가 벌꿀 집 형태로 2차원 평면으로 결합한 물질로 그 결합력은 상당히 강하다.

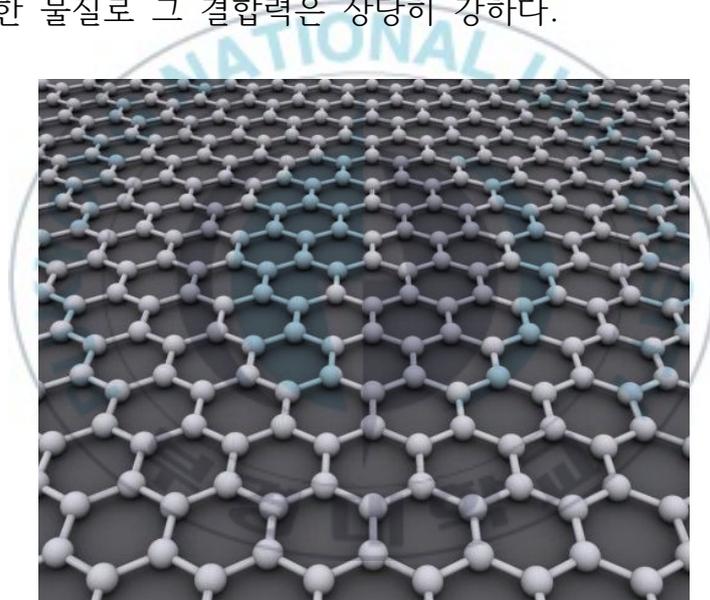


Fig. 9. The molecular state of Graphene

이러한 결합은 두께 0.34 nm, 강도는 다이아몬드보다 더 크고 이를 mm 수준으로 겹치면 자동차도 지지할 수 있는 정도의 강도라고 한다. 또한 1.5중 결합으로 전자를 공유하기 때문에 전기전도성이 높다. 그리고 같은 탄소결합인 탄소나노튜브(CNT)와 달리 구조와 제법이 간단하고, 다양한 형태로 만들기가 쉽고, 굽히거나 접을 수 있기 때문에 flexible display

에 적용하기가 쉬운 물질이다.

따라서 Graphene 기반기술은 다양한 분야에 응용 되고 있다. 그 중 화학센서, 온도/열 센서, 스핀소자, 광도파로 소자, 능동 메타물질, 전극 LED 소자 등 전자소자 및 광전소자 분야에 많이 이용 되고 있다. 이러한 전자분야에 많이 이용 되고 있는 이유는 강한 탄소결합에 의한 전기전도성 때문이다. 전기전도성이 CNT와 같은 탄소물질보다 매우 높기 때문에 전자기술의 효율을 높이는데 많이 사용되고 있다. 또 flexible 기술의 적용에 큰 장점이 있기 때문에 현재 전자 기술에 많이 이용되고 있다.

따라서 무기EL소자에 Graphene을 적용할 경우 발광효율을 크게 높일 수 있을 것으로 예상 된다. Graphene의 높은 전기전도성 때문에 주입 전자의 흐름에 효과적인 경로를 제공할 것이라고 예측한다. 이미 그동안의 연구를 통해 같은 탄소물질인 CNT를 사용하여 발광효율 상승을 확인하였기 때문에, Graphene 역시 무기EL소자의 발광효율을 상승하는데 큰 기대를 할 수 있다. 그리고 flexible한 무기EL소자의 제작에 응용할 수 있다고 본다.

### 2-2-2. 유전층(dielectric layer)

EL소자에서 유전층은 형광체와 후면전극이 직접 닿아서 전류가 흐르는 것을 예방하는 역할을 하기 때문에 준 절연층 이라고 한다. 유전층은 강한 전기장에 의하여 형광층이 파괴되는 것을 막아주는 역할을 할 뿐 아니라 형광층과 유전층 사이에 계면에너지 상태를 제공하여 문턱전압 이상의 전압에서 전자를 터널링 시켜 형광체의 전도대로 주입하여 발광특성을 촉진하는 중요한 역할을 한다. 따라서 신뢰성 있고 효율적인 EL소자를 만들기 위해서는 아래와 같은 성질이 중요하다.<sup>[5]</sup>

(가) 높은 유전상수

(나) 작은 유전손실값

(다) 높은 유전파괴 임계전계값

(라) 낮은 누설전류 값

무기 EL에서 사용되는 유전체 재료는 강유전체인  $BaTiO_3$ 가 가장 많이 사용되고, 그 외에도  $SrTiO_3$ 와 PZT를 많이 사용한다. Table 1은 각 유전체 재료의 유전율을 나타낸 것이다. 그리고 Table 2는 EL소자에 적용하기 위해 인쇄가 가능한 paste 상태로 만들었을 때의 유전율을 나타낸 것이다.

Table 1. The dielectric constant of dielectric materials

Materials	유전율
$BaTiO_3$	1000~3000
$SrTiO_3$	300
PZT	600

Table 2. The dielectric constant of dielectric pastes

Materials	유전율
$BaTiO_3$	61
$SrTiO_3$	32
PZT	35

Paste로 만들 때 사용한 바인더로 인해서 유전율이 약 90% 감소한 것을 알 수 있다.

본 논문에서는 여러 유전체 재료 중에 가장 유전율이 좋고, 현재 많이 사용되고 있는  $BaTiO_3$ 를 유전체로 사용하였다.

### 2-2-3. 전극(electrode)

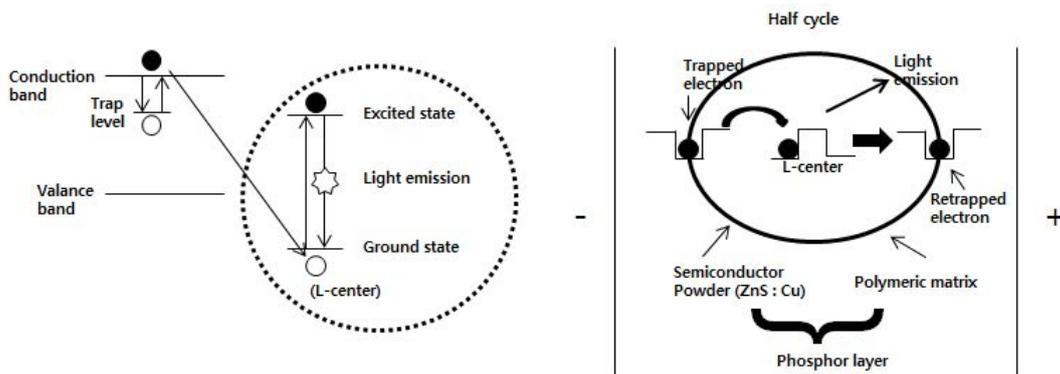
EL소자에서 전극은 전면전극과 후면전극 2가지가 있다. 전면전극의 경우에는 빛이 밖으로 나와야 하기 때문에 투명한 성질을 가지고 있어야 한다. 현재 사용되고 있는 투명 전극으로는 ITO(indium tin oxide)가 있다. 그리고 후면전극으로 가장 많이 이용되고 있는 것은 silver다. 전극에서 가장 중요한 요소는 전도성으로, Silver의 경우 전도성이 매우 좋고, 또한 안정성이 뛰어나다. 다른 재료에 비해 비싼 단점이 있어 최근 연구에서는 silver와 다른 물질은 혼합하여 쓰는 경우가 많지만, 아직까지 silver paste가 많이 이용되고 있다.

본 논문에서는 전면전극으로는 ITO를 사용하였고, 후면전극으로는 silver paste를 사용하였다.

### 2-2-4. 발광 원리

AC분산형 EL소자에서의 발광 원리는 몇 가지 모델이 제시되고 있다. 대표적으로 Piper<sup>[6]</sup>이 제시한 모델과 Fischer<sup>[6]</sup>이 제시한 모델이 있다. 그 중Piper이 제시한 모델은 높은 전기장에 의하여 가속된 전자에 의한 발광 중심의 충돌여기에 의한 발광으로 105 V/cm 이상의 강한 전기장에 의하여 포획되어 있던 전자들이 형광층 내로 터널링(tunneling)하여 공급된다. 공급된 전자는 높은 전기장에 가속되어 형광 모체와 충돌하여 이온화되거나 재결합 발광중심에 포획되어 재결합함으로써 발광한다.<sup>[6]</sup>

Fig. 10는 EL소자가 전계발광을 하기 위한 개략적인 모식도이다. 10(a)는 ZnS 형광체의 에너지 밴드를 나타낸 것이고, 10(b)는 ZnS 형광체가 빛을 방출하는 시스템을 나타낸 것이다.



(a) Energy band in ZnS

(b) EL lighting system in ZnS

Fig. 10. Schematic representation to produce Electro-luminescence in ZnS

따라서 본 연구에 사용된 AC분산형 EL소자의 발광 원리는 아래와 같이 정리된다.

- ① 형광체와 형광체를 둘러싸고 있는 polymeric matrix의 계면 준위에 전자들이 포획된다.
- ② 문턱전압 이상의 전압이 인가되면 발광중심이 도핑 된 형광체의 전도대 내부로 전자들이 터널링 된다.
- ③ 전자들이 형광체 전도대의 내부에서 가해진 전기장에서 가속되어 발광 중심을 여기 시키기에 충분한 에너지를 얻게 되고 발광중심 이온의 최외각 전자를 직접충돌여기(direct impact excitation) 시킨다.
- ④ 여기된 전자가 바닥상태(ground state)로 완화되는 과정에서 빛을 방출하게 된다.
- ⑤ 전자의 여기상태는 전계의 방향이 바뀔 때마다 얻어지기 때문에 교류 전압을 인가하게 되면 한 주기에 2번 발광을 하게 된다.

### 3. 실험 방법

#### 3-1. 디바이스 제작 공정

AC분산형 EL소자의 가장 큰 장점은 앞서 서론에서 언급한 것처럼 디바이스를 제작할 때 진공이 필요 없고, 인쇄가 쉬운 스크린 프린팅으로 제작하였다. EL소자의 기판으로는 투명전극(ITO)이 도포된 우양GMS사의 ITO 유리를 사용하였다. 형광체 paste는 (주)ELK사의 ZnS:Cu,Al 형광체와 동일 회사의 플로로 레진을 질량비 1.3:1로 혼합하여 제작하였다. 그리고 각각의 형광체 paste에  $TiO_2$ 와 Graphene을 첨가하여 각 디바이스의 형광체 paste를 제작하였다. 그리고 유전체 paste는 역시 (주)ELK사의  $BaTiO_3$ 와 플로로 레진이 혼합된 paste를 사용하였으며, 배면전극으로는 (주)FP사의 silver paste를 사용하였다.

투명전극 ITO가 도포된 유리 기판에 형광체 paste를 스크린 프린팅 한 후, 그 위에 유전체 paste, 그리고 silver paste를 차례로 스크린 프린팅 하였다. Fig. 11는 스크린프린팅 공정순서를 나타내었다.

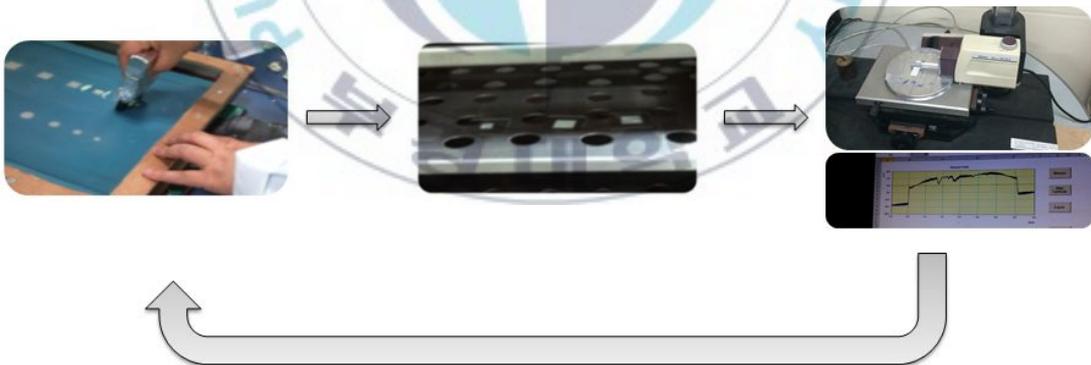


Fig. 11. Fabrication of AC power EL device by screen printing method

모든 스크린프린팅 과정은 1회 인쇄 후, 1회 건조의 방식으로 중첩 인쇄하였다. 스크린프린팅 공정에서 스크린은 300 mesh의 폴리에스테르 망

사를 이용하였고, 스크린 판과 인쇄 부분의 간격은 3 mm로 일정하게 유지하였다. 폴리에스테르 망사를 이용한 이유는 후막 인쇄가 잘되기 때문이다. Paste가 통과하는 마스크패턴의 크기는 형광층과 유전층의 경우 2.5 cm × 2.5 cm, 배면전극으로 사용된 silver paste는 2.0 cm × 2.0 cm의 정사각형 패턴을 이용하여 인쇄하였다. 인쇄될 부분에 가늠 맞춤식의 구조물을 대어 형광층과 유전층을 중첩인쇄 할 때 동일한 좌표에 인쇄가 이루어지도록 하였다. 건조는 1회 인쇄 후 100°C에서 20분 하였다. 건조된 디바이스는 Mitutoyo 사의 SJ-400을 이용하여 두께 측정하고 목표치까지 인쇄가 되지 않으면 다시 중첩 인쇄를 하는 방법으로 반복 인쇄하였다. 각 층의 목표 두께는 형광층은 45 μm, 유전층은 15 μm로 제작하였다.

### 3-2. 디바이스 측정 방법

먼저 각 디바이스의 인쇄상태와 구조, 각 층의 성분분석을 하기 위해서 SEM(scanning electron microscope)과 XRD(X-ray diffractometer)를 측정하였다.

SEM은 고진공 상태에서 필라멘트에 고전압을 걸어 방출된 열전자빔을 샘플 표면에 입사시켜 여러가지 정보를 가진 신호를 발생시키고 이를 분석해 CRT에 이미지를 형성하는 장치이다. 이들 신호 중의 특성 X 선을 이용하여 샘플의 화학조성에 대한 정성 및 정량 분석을 한다.

본 논문에서 SEM 측정으로 각 디바이스의 단면분석을 하여 인쇄상태와 각 재료의 입자크기, 각 층의 두께 확인을 하였다. SEM 측정에 사용된 기기는 부경대학교 용당캠퍼스 공동실험 실습관에 설치되어 있는 HITACHI 사의 S-2700을 사용하였다.

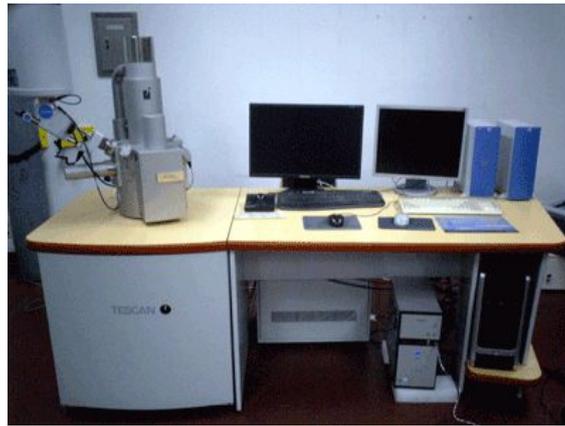


Fig. 12. Photography of SEM

XRD(X-ray diffractometer)는 결정성 물질의 X-선 회절현상을 이용하여 결정상의 정보를 얻어내는 장치로서 X-ray generator, goniometer, electronic circuit panel, control/data processing unit 의 네 부분으로 이뤄진다.

본 논문에서는 XRD를 이용하여 각 디바이스의 형광층에 첨가된  $\text{TiO}_2$ 와 Graphene의 존재를 확인하기 위해서 측정하였다. 측정에 사용한 XRD 기기는 부경대학교 공동실험 실습관의 Rigaku사의 D/MAX 2500를 사용하였다.



Fig. 13. Photography of XRD

각 디바이스의 발광효율을 알아보기 위해 Fig. 14에 나타난 과정에 의해 발광스펙트럼을 측정하여 발광효율을 분석하였다. 발광효율은 EL 강도와 UV광을 이용한 PL(photoluminescence) 강도를 측정하여 분석하였다.

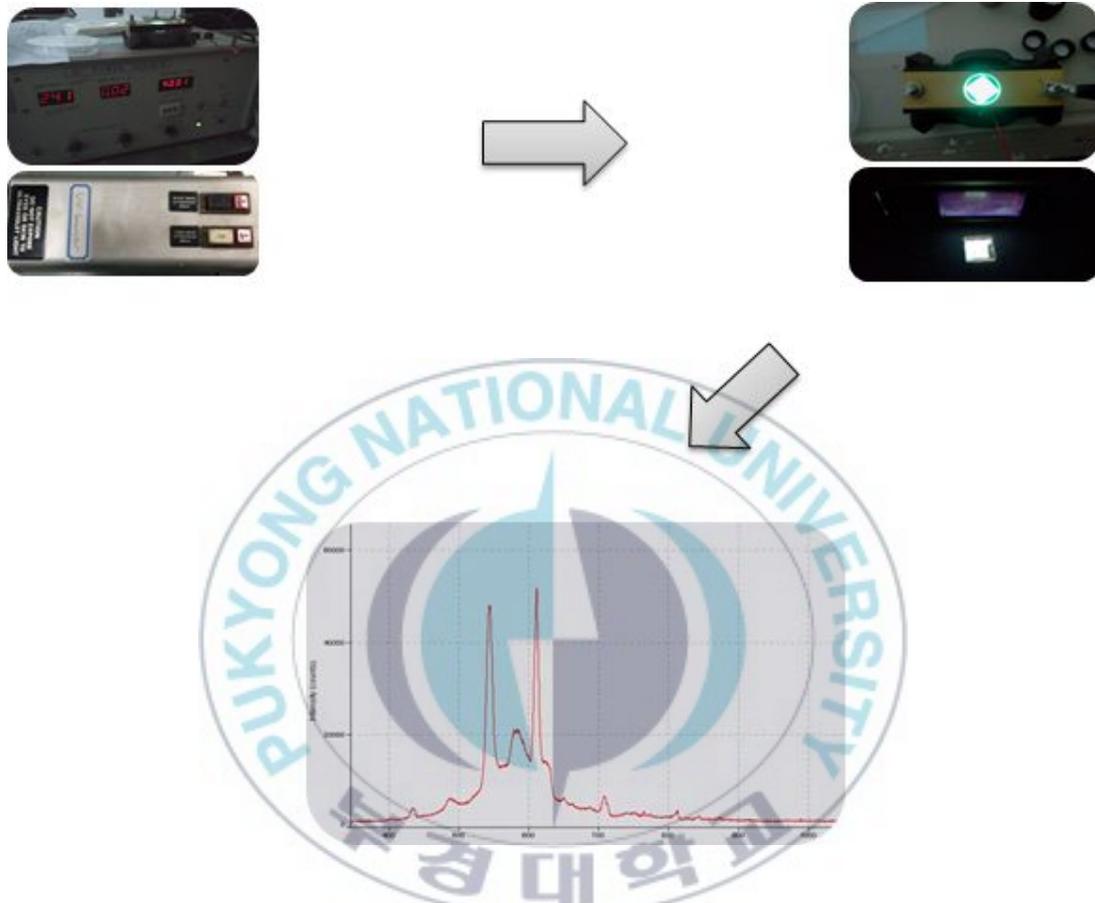


Fig. 14. Measurement process of electroluminescence spectrum

먼저 EL 강도를 측정하기 위해서는 신성 기전 사의 AC power supply로 인가전압에 대한 주파수를 60 Hz로 고정시키고, 샘플에 전장을 차례로 건다. 이때 인가하는 전장의 전압은 최대 220 V로 하였다. 전장의 주입이 가능하도록 제작된 지그에 디바이스의 발광 면이 위쪽 원 모양의 구멍으로 향하도록 하여 장착한다.

두 번째로 PL 강도를 측정하기 위해서는 UV generator가 설치된 판 위에 디바이스를 놓고 UV 광을 디바이스에 비추준다. PL의 경우에는 전

자를 여기시키는 자극이 전장이 아닌 빛을 이용하기 때문에 전장으로 인한 쇼트 현상이 없다. 따라서 PL 강도에 의해  $\text{TiO}_2$ 와 Graphene의 역할을 좀 더 확실히 알 수 있게 된다.

디바이스가 발광하게 되면 이를 ocean optics 사의 optical fiber를 통해 감지하게 되고 USB spectrometer를 통해 데스크탑으로 전송되어 spectrasuite 프로그램으로 세 번째 과정과 같이 스펙트럼 형태의 실시간 데이터를 얻게 된다. 그래프의 x축에 해당하는 것이 파장을 나타내고 y축에 해당하는 값이 발광 강도이다. spectrasuite 프로그램에서 설정할 수 있는 조건은 여러가지가 있지만 boxcar width를 60, integration time은 1 second, 이외의 설정은 기본으로 하여 측정하였다.



## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. $\text{TiO}_2$ 가 첨가하였을 때의 발광효율 변화

먼저 SEM 촬영을 하여 스크린 프린팅법으로 제작한 무기EL소자의 적층 상태와  $\text{TiO}_2$ 의 유무를 확인해 보았다. Fig. 15는  $\text{TiO}_2$ 가 1.0 wt% 첨가된 무기EL소자의 단면을 나타낸 SEM상이다.

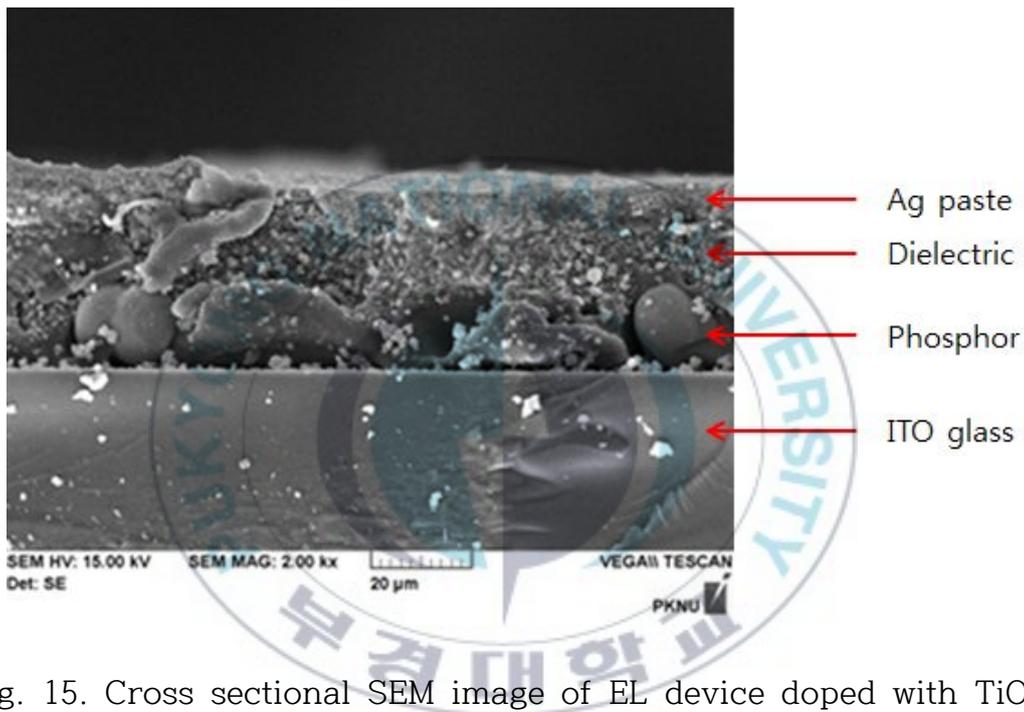


Fig. 15. Cross sectional SEM image of EL device doped with  $\text{TiO}_2$

SEM 사진을 통해서 인쇄상태가 양호하고 고르게 각 층이 적층 되어 있음을 확인할 수 있었다. 형광층을 보면 ZnS의 큰 입자를 확인할 수 있다. 여기서 중요한 건 ZnS 입자 주위에 붙어있는 작은 입자가 첨가한  $\text{TiO}_2$ 로 볼 수 있으나 이 SEM상 만으로는 명확하게 확인할 수 없었다.

$\text{TiO}_2$ 의 존재를 확인하기 위해 XRD 측정으로 성분을 분석하였다.

Fig. 16은  $\text{TiO}_2$ 가 첨가된 형광층의 XRD 패턴이다.

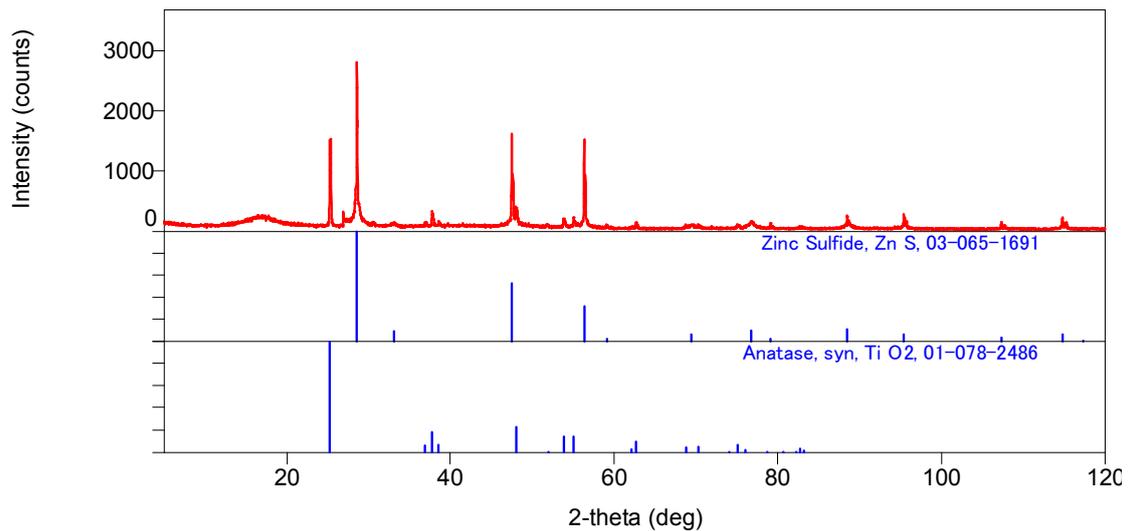


Fig. 16. XRD pattern of EL device doped with  $\text{TiO}_2$

XRD는 X선을 시료 표면에 조사하여 각 결정 고유의 반사-회절각을 얻어서 분석하는 방법으로 각각의 물질은 고유한 패턴을 가지고 있다. Fig. 16에서 형광층을 이루고 있는 형광체 ZnS의 패턴을 확인을 할 수 있다.  $\text{TiO}_2$ 의 패턴도 확인되었다. XRD 패턴을 통해 형광층 내부에  $\text{TiO}_2$ 의 존재를 확인할 수 있었다.

Fig. 17은  $\text{TiO}_2$ 가 첨가된 무기EL소자의 전압에 따른 발광강도(EL 강도)를 비교한 것이다.

발광스펙트럼을 측정할 때, 전류를 60 Hz로 고정하고 전압을 60 V에서 220 V까지 구간을 나누어 측정하였다. 각 전압에서의 EL 강도 값은 ZnS 형광체가 발광을 할 때, 최대의 값을 나타내는 510 nm에서 확인하였다. 그래프를 보면  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 발광강도가 증가하는 것을 확인하였다. 그리고 전압이 높을수록 발광강도의 차이는 더 커졌으며,  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 0.8 wt% 이상이 되면 대부분의 EL소자에서 쇼트 현상이 일어났다.

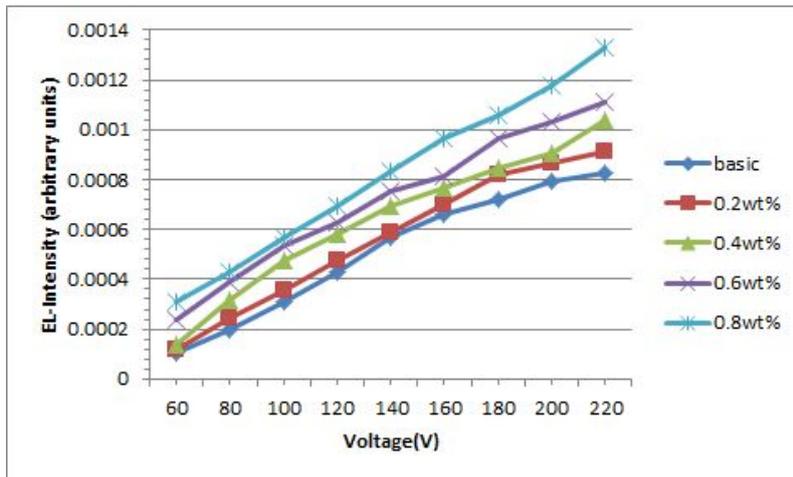


Fig. 17. Comparison of emission intensity (EL intensity) on applied voltage for EL device doped with weight percentage of  $\text{TiO}_2$

정확한 비교를 하기 위해 전압 220 V, 전류 60 Hz 일 때,  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 발광강도를 비교하였다. Fig. 18은  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 발광 강도를 비교한 것이다.

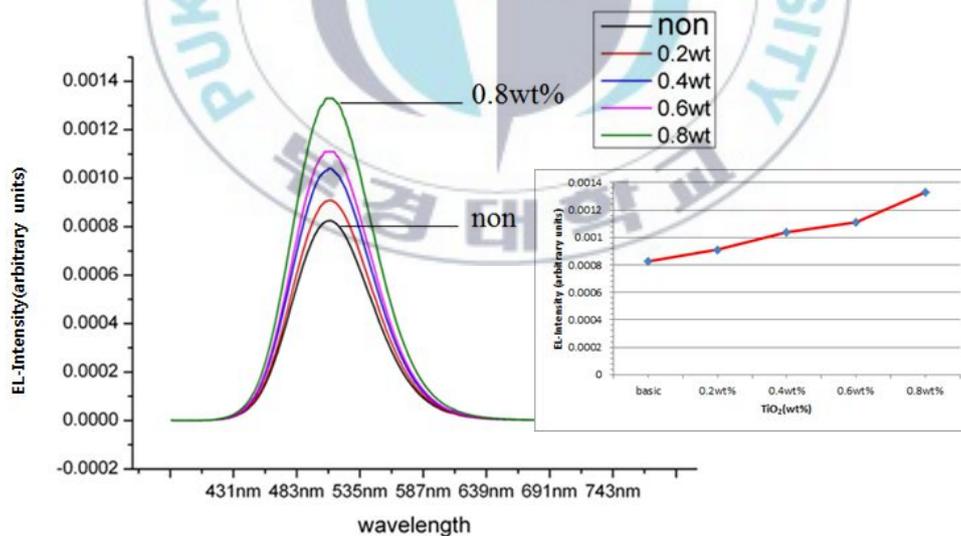


Fig. 18. Comparison of emission intensity (EL intensity) for EL device doped with weight percentage of  $\text{TiO}_2$  on 220 V, 60 Hz applied

Fig. 18을 보면  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 발광강도 또한 증가하는 것을 알 수 있다.  $\text{TiO}_2$ 가 0.8 wt% 첨가된 EL소자는 전혀 첨가되지 않은 기본EL소자의 1.6배 정도의 발광강도를 보인다. 따라서  $\text{TiO}_2$ 가 첨가되면 전자가 전장에 의해서 형광체로 주입될 때,  $\text{TiO}_2$ 가 반응을 더욱 활성화시켜 주입되는 전자의 양이 늘어나 더 높은 발광을 하는 것으로 보인다.

Fig. 19는  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 PL 값을 비교한 것이다.

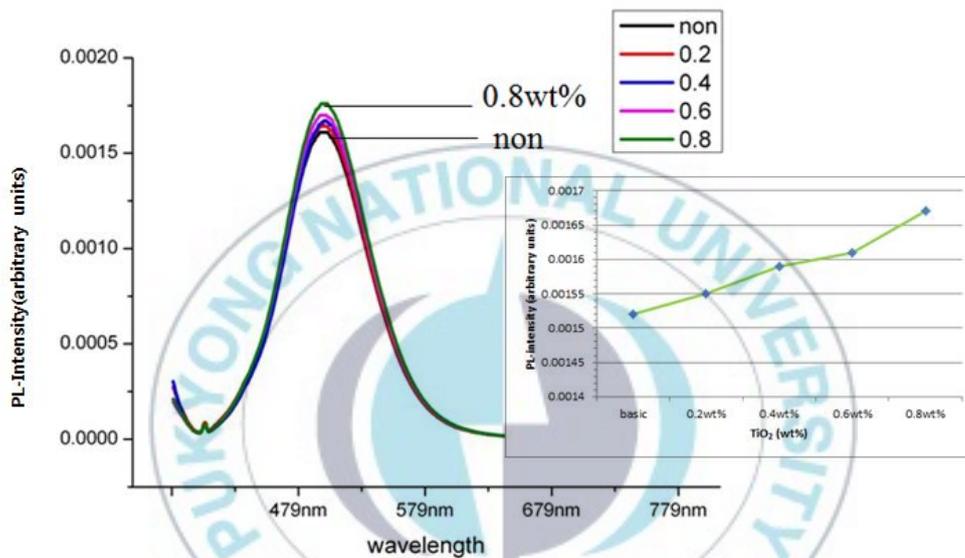


Fig. 19. Comparison of emission intensity (PL intensity) on wavelength for EL device doped with weight percentage of  $\text{TiO}_2$

PL의 경우에는 전계가 아닌 빛을 통해 전자를 여기시켜 발광을 하는 원리이므로 쇼트 현상이 없고, 유전층에도 영향이 없어서 오직 형광층에서의 반응만을 확인할 수 있다. 그래프를 확인하면 PL 강도 역시  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 발광강도가 증가하는 것으로 보아  $\text{TiO}_2$ 의 활성화반응은 형광체가 빛을 발광할 때 발광효율을 높이는 것을 알 수 있다.

#### 4-2. Graphene이 첨가하였을 때의 발광효율 변화

Graphene이 첨가된 EL소자 역시  $\text{TiO}_2$ 와 동일한 방법으로 측정하였다. 역시 SEM 촬영을 하여 EL소자의 적층 상태와 Graphene의 유무를 확인해 보았다. Fig. 20는 Graphene이 1.0 wt% 첨가된 무기EL소자의 단면 이미지를 나타낸 것이다.

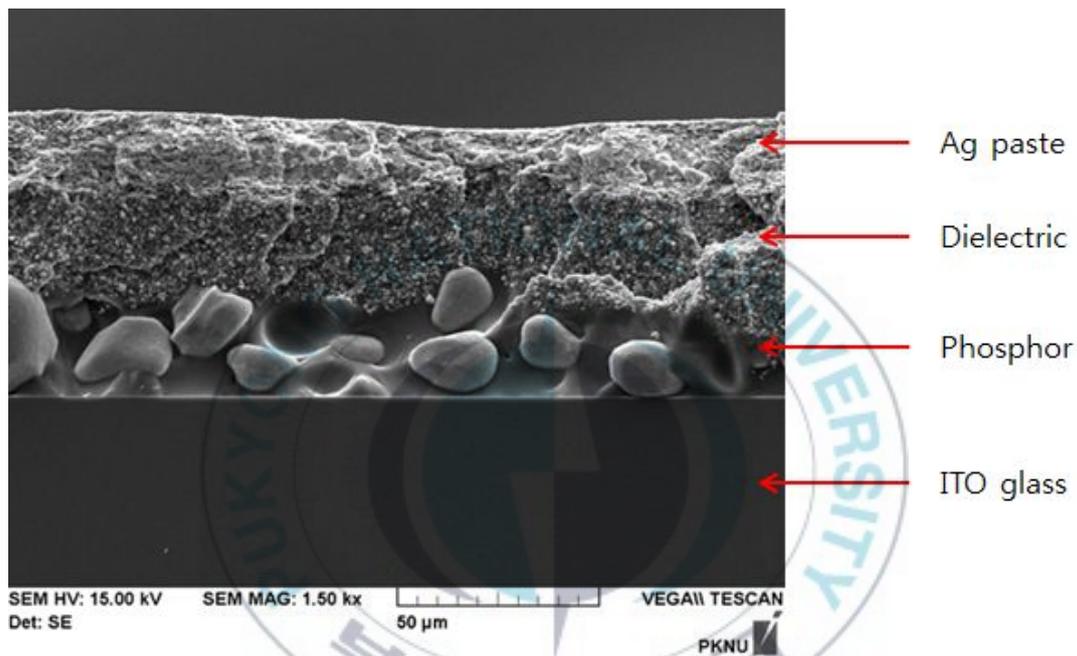


Fig. 20. Cross sectional SEM image of EL device doped with Graphene

이번 EL소자도 SEM사진을 통해서 인쇄상태가 양호하고 고르게 각 층이 적층 되어 있음을 확인할 수 있었다. 형광층을 보면 ZnS의 입자 또한 확인할 수 있다. 그러나 Graphene으로 보이는 입자는 없고 형광체 입자만 있는 것을 볼 수 있다. Graphene의 경우는 입자 사이즈가 매우 작기 때문에 SEM을 통해서 알 수가 없다. 따라서 Graphene의 존재를 XRD 촬영을 통하여 알아보았다.

Fig. 21은 Graphene이 첨가된 형광층의 XRD 패턴이다.

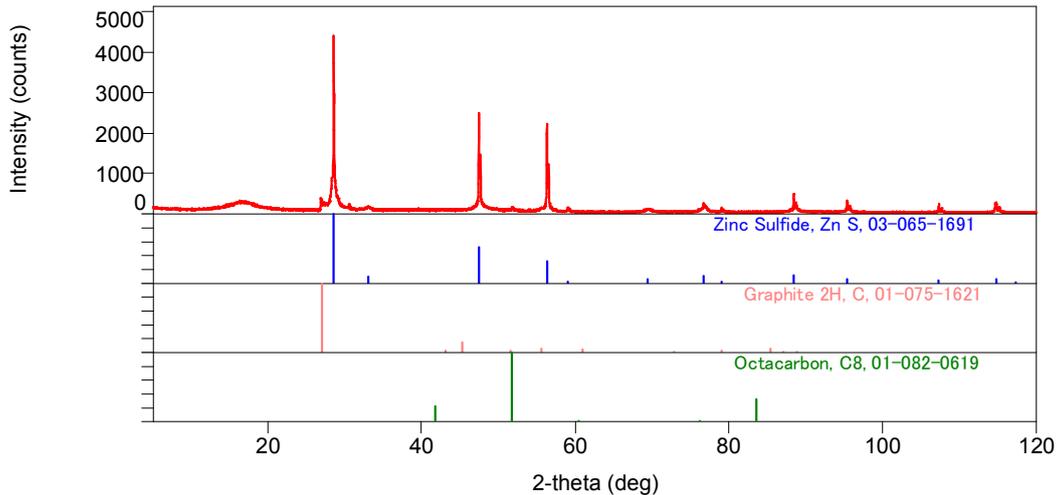


Fig. 21. XRD pattern of EL device doped with Graphene

Fig. 21에서 형광체 ZnS의 패턴은 확인하였다. 그리고 그래핀을 이루고 있는 탄소와 그래핀 제법에 이용된 Graphite의 패턴이 확인되었다. 따라서 형광층에 Graphene의 존재 여부를 확인할 수 있었다.

Fig. 22는 Graphene이 첨가된 무기EL소자의 전압에 따른 발광강도(EL 강도)를 비교한 것이다.

TiO<sub>2</sub>가 첨가된 EL소자와 동일한 조건으로 발광강도를 측정하였다. 그래프를 보면 Graphene의 첨가량이 증가할수록 더 높은 발광강도를 확인할 수 있었다. 그러나 Graphene의 첨가량이 0.8 wt% 이상이 되면 다른 EL소자에 비해 전압이 증가할 때마다 불안정한 발광강도를 보이고, 1.0 wt% 보다 많은 양이 첨가되었을 때 쇼트 현상이 일어났다. Graphene의 장점은 높은 전자이동도이다. 따라서 형광체가 전자를 받아서 발광을 하기까지 Graphene이 전자의 흐름을 효율적으로 증가시켜주는 역할을 하는 것을 알 수 있다. 그러나 Graphene의 양이 많으면 전장에 의한 전자의 흐름이 매우 커지게 되어 발광 현상이 불안정해지면서 결국은 쇼트가 일어난다.

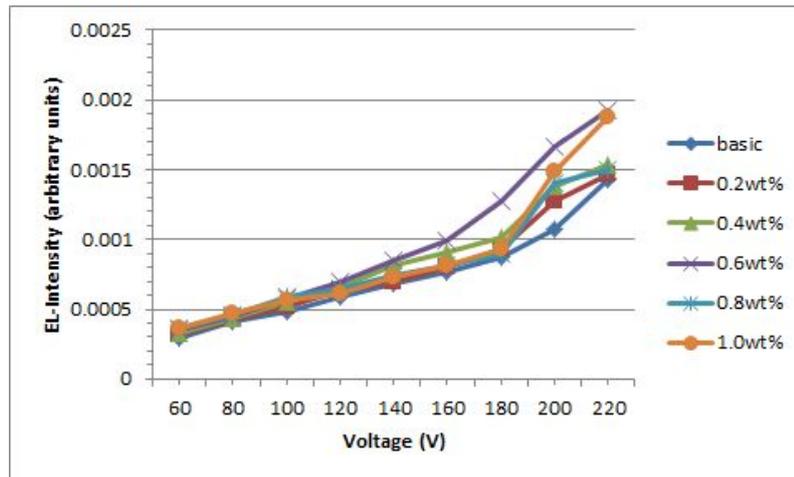


Fig. 22. Comparison of emission intensity (EL intensity) on applied voltage for EL device doped with weight percentage of Graphene

이번 실험에 대한 정확한 비교를 하기 위해 전압 220 V, 전류 60 Hz 일 때, Graphene의 첨가량에 따른 발광강도를 비교하였다. Fig. 23은 Graphene의 첨가량에 따른 발광강도를 비교한 것이다.

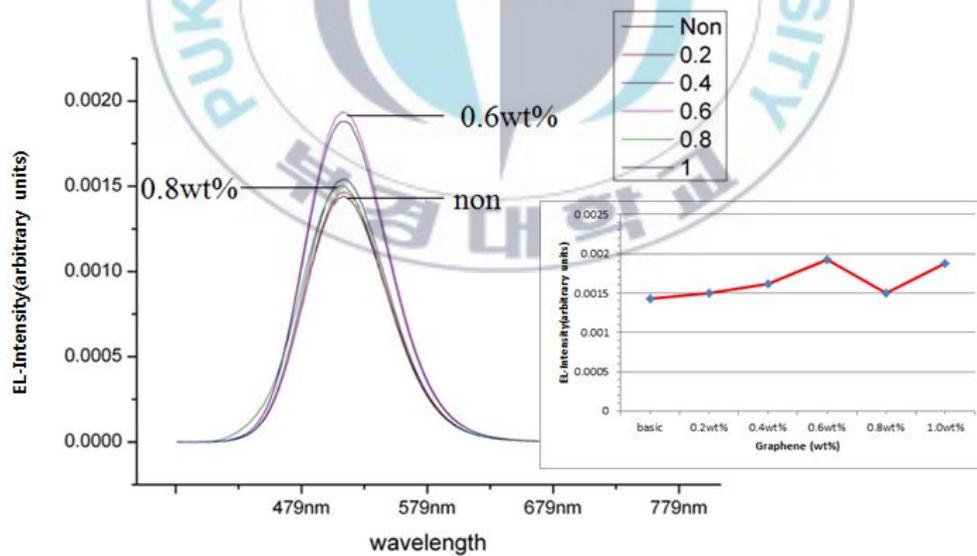


Fig. 23. Comparison of emission intensity (EL intensity) for EL device doped with weight percentage of Graphene on 220 V, 60 Hz applied

Fig. 23을 보면 Graphene의 첨가량이 0.6 wt%까지는 증가하게 되면 발광강도 또한 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 그 이상이 되면 다시 발광강도가 낮아졌다가 높아지는 불안정한 모습을 확인할 수 있었다. 따라서 Graphene의 첨가는 전자가 전장에 의해 형광체로 주입될 때는 발광강도를 증가시키는 전자흐름을 증가시키는 역할을 하지만, 과한 Graphene 양에 인한 전자흐름은 오히려 발광효율을 불안정하게 만드는 것으로 보여진다.

Fig. 24는 Graphene의 첨가량에 따른 PL 값을 비교한 것이다.

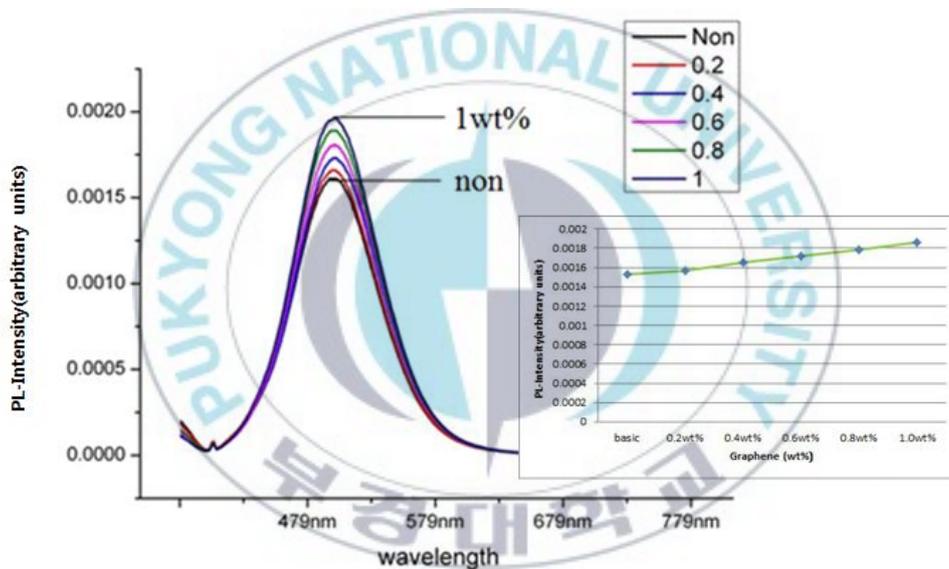


Fig. 24. Comparison of emission intensity (PL intensity) on wavelength for EL device doped with weight percentage of Graphene

PL의 경우에는 전장이 아닌 빛을 통한 발광이기 때문에 전장에 의한 EL강도와는 다른 결과를 나타내었다. PL그래프에 의하면 PL강도는  $\text{TiO}_2$ 와 유사하게 Graphene의 첨가량이 증가할수록 발광강도가 점진적으로 증

가하는 것을 알 수 있다. 따라서 Graphene이 발광과정에서 형광체에 주입된 전자의 흐름을 증가시키는 것을 PL 측정결과를 통해서 확인 할 수가 있었다.

#### 4-3. TiO<sub>2</sub>와 Graphene 첨가가 발광에 미치는 영향

TiO<sub>2</sub>와 Graphene이 형광층에서 나타내는 역할을 Fig. 25의 모식도를 통하여 표현하였다.

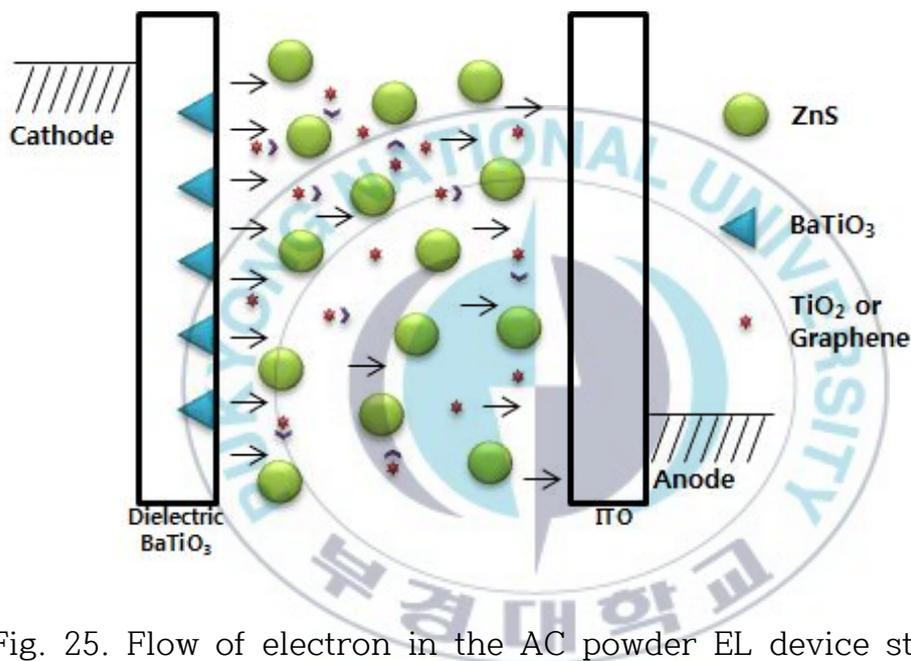


Fig. 25. Flow of electron in the AC powder EL device structure

외부의 전기적 자극으로 유전층에서 형광층으로 전장을 걸어주면 전자는 형광층의 ZnS 형광체로 이동한다. 이때 TiO<sub>2</sub>와 Graphene은 전자가 주입되는 과정을 활성화시켜 전자의 양을 증가시키고, 또한 전자가 형광체가 잘 전달되도록 활성화된 게이트웨이를 제공한다. 이 결과 전자의 움직임이 활성화되면서 AC분산형 EL소자의 발광효율은 증가를 하게 된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 무기전계발광소자 중 제작이 쉽고 여러 가지 응용이 가능한 AC분산형 EL에  $\text{TiO}_2$ 와 Graphene을 첨가하였을 때의 발광강도를 측정하였다. 기본적인 AC분산형 EL소자의 형광층에  $\text{TiO}_2$ 와 Graphene을 각각 첨가하여 스크린 프린팅 법으로 EL소자를 제작하였다. 제작된 EL소자는 SEM, XRD을 통해 구조와 성분을 분석하였고, 발광의 EL강도와 PL 강도를 측정하여 제작한 샘플의 상대적인 발광강도를 비교하였다.

본 실험에 의해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 광촉매  $\text{TiO}_2$ 를 첨가하였을 때,  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 발광강도 또한 증가하는 것을 알 수 있었다.  $\text{TiO}_2$ 가 첨가되면 전자가 형광체로 주입될 때,  $\text{TiO}_2$ 가 반응을 더욱 활성화시켜 주입되는 전자의 양이 증가하여 더 높은 발광을 하였다.
- (2) Graphene을 첨가하였을 때는 첨가량이 증가할수록 발광강도가 더욱 증가하는 것을 알 수 있었다. Graphene은 전자의 흐름을 활성화시키는 역할을 하였고, 전장에 의한 발광 시에는 Graphene의 양에 따라서 불안정해지는 경우도 볼 수 있었다.

위의 결과로 보았을 때, AC분산형 무기EL소자를 제작할 때,  $\text{TiO}_2$ 와 Graphene의 첨가는 발광효율을 높이는데 큰 기여를 하는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 Graphene은 또한 유연한 성질을 가지고 있기 때문에 유리기판이 아닌 플렉시블한 기판에의 응용가능성도 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

- 1) Destriau, G., J.Chem.Phys. 33, pp. 620 (1936)
- 2) Y. A. Ono, Electroluminescent Displays (1995).
- 3) 박봉제. “적색 무기전계발광 형광체의 개발 및 백색 분산형 무기 전계발광소자의 특성.” KAIST. (2009)
- 4) PongKyun Shon. JunHa Shin. SangNam Lee. "Enhanced luminescence related to transparent conductive oxide in ZnS-based EL device fabricated by screen printing method." Journal of Luminescence 132.7 pp. 1764 (2011)
- 5) 김완규. “유 · 무기 복합 적층 EL 디스플레이의 광전특성에 관한 연구.” 한국산업기술대학교. (2013)
- 6) 김정훈. “후막형 무기 EL 디스플레이의 광전특성에 관한 연구.” 한국산업기술대학교. (2010)
- 7) 이엘코리아(주), “컬러 STN LCD 백라이트용 고휘도 백색광 무기 EL 개발” 정보통신산업기술개발사업 최종연구개발보고서 (2003)
- 8) Yan Xie, Shihong Qin. Principle and application of inorganic electoluminescence and organic electroluminescence, Electric information and control Engineering, pp. 6027-6029 (2011)
- 9) Zegao Wang. Yuanfu Chen. Pingjian Li. Xin Hao. Jingbo Liu. Ran Huang. Yanrong Li. "Flexible graphene-based electroluminescent devices." Acs Nano 5.9 pp. 7149 (2011)
- 10) Moriya Nasu. Yukiho Hoshino. Toshifumi Satoh. “Structure and

Characteristics of Powder Electroluminescent Device on Paper Substrate” Imaging Conference JAPAN 2013 pp. 65 (2013)

- 11) 신준하. 조성호. 이상남. “스크린 프린팅 법으로 인쇄한 단일층 구조의 무기전계발광소자의 특성에 관한 연구” 한국화상학회지, 제20권, 제3호. (2014)
- 12) 조성호. 이상남. “스크린 프린팅으로 제작한  $\text{TiO}_2$  첨가된  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$  무기전계발광소자의 광특성”, 제39회 한국화상학회. (2013)
- 13) 조성호. 이상남. “Graphene을 첨가하여 스크린 프린팅으로 제작한  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$  무기전계발광소자의 광특성”, 제40회 한국화상학회. (2013)
- 14) 조성호. 이상남. “Graphene을 첨가하여 스크린 프린팅으로 제작한 단일층 구조의 무기전계발광소자의 광특성”, 제41회 한국화상학회. (2014)
- 15) SungHo Jo. SangNam Lee. “Effect on  $\text{TiO}_2$  and Graphene additive of the inorganic electroluminescent device printed with a screen printing”, 2013 ICFPE (2013)