



공 학 박 사 학 위 논 문

투명전극에 따른 교류무기전계발광소자 특성 연구 : ITO, ZnO:Ga, Ag nanowire, PEDOT:PSS



부경대학교대학원

융합디스플레이공학과

장 원 태

공 학 박 사 학 위 논 문

투명전극에 따른 교류무기전계발광소자 특성 연구 : ITO, ZnO:Ga, Ag nanowire, PEDOT:PSS

지도교수 김 종 수

이 논문을 박사 학위논문으로 제출함.

2017년 2월

부경대학교대학원

융합디스플레이공학과

장 원 태

장원태의 공학박사 학위논문을 인준함.

2017년 2월

위역	원 장	공학박사	조 병 권 (인)			
위	원	이학박사	김용현 (인)			
위	원	이학박사	김 종 수 (인)			
위	원	이학박사	김 태 훈 (인)			
위	원	공학박사	한 재 웅 (인)			

<제목	차례>	
-----	-----	--

국문 요약····································
ABSTRACT
제 I장서 론1
제 Ⅱ장 문헌연구8
제 1절 ACPEL 소자의 정의 및 분류8
제 2절 ACPEL 소자
2.1 ACPEL 소자의 기본 구조12
2.2 ACPEL 소자의 구성 요소16
2.3 ACPEL 소자의 발광 원리
2.4 ACPEL 소자의 발광 특성
제 3절 ACPEL 소자의 구성 요소별 특성
3.1 발광층(Emission layer)······31
3.2 투명 전극(Transparent electrode)
3.3 절연층(Insulation layer)······42
3.4 바인더(Binder)45
3.5 후면 전극(Rear electrode)47
제 Ⅲ장 투명 전극별 ACPEL 소자의 제작 및 실험 48
제 1절 전계발광 형광체의 제작 및 특성 평가48
1.1 형광체 시료의 합성 48
1.2 형광체 시료의 특성 평가
제 2절 ACPEL용 투명전극의 제작 및 특성 평가55

- i -

2.1 ACPEL용 투명전극 개요55
2.2 ACPEL용 투명전극별 제작 및 기판 특성 평가
제 3절 ACPEL 소자의 제작
3.1 스크린 프린팅 방법에 의한 ACPEL 제작74
3.2 진공 증착 방법에 의한 후면 전극 제작
제 4절 투명전극별 ACPEL 소자의 특성 실험
4.1 투명전극별 ACPEL 소자 휘도 스펙트럼81
4.2 구동 전압 변화에 따른 투명전극별 ACPEL 소자의 발광
스페트럼92
4.3 구동 주파수 변화에 따른 투명전극별 ACPEL 소자의 발광
스펙트럼
4.4 투명전극별 ACPEL 소자의 전하밀도
4.5 투명전극별 ACPEL 소자 발광 및 비발광 이미지135
제 Ⅳ장 결과 및 고찰136
제 1절 ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석136
제 2절 Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석…138
제 3절 GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석 140
제 4절 PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성
분석142
제 Ⅴ 장 결 론
제 Ⅵ 장 참고 문헌
감사의 글153

– ii –

<표 차례>

.] 투명전극용 소재의 요구 특성	7
2.] Electroluminescences 소자의 특성	11
3.] 투명전극별 ACPEL 소자의 특성 비교	·····73

<그림 차례>

[그림	1.] Electroluminescence 소자의 분류 ······11
[그림	2.] Bottom emitting 구조······14
[그림	3.] Top emitting 구조······15
[그림	4.] ACPEL 소자의 구성 요소17
[그림	5.] ACPEL 소자의 발광 원리 ······26
[그림	6.] Electroluminescence 형광체의 발광 모델
[그림	7.] ZnS:Mn, Cu 형광체의 합성 51
[그림	8.] ZnS:Mn, Cu 형광체의 SEM 이미지
[그림	9.] ZnS:Mn, Cu 형광체의 XRD Pattern
[그림	10.] ZnS:Mn, Cu 형광체의 PLPLE 스펙트럼 54
[그림	11.] van der Pauw 방법에 의한 면저항 측정 방법 57
[그림	12.] ITO 투명전극 제작 과정
[그림	13.] ITO 투명전극 특성 ······ 60
[그림	14.] Ag NW 투명전극 제작 과정63
[그림	15.] Ag NW 투명전극 특성 64

– iii –

[그림	16.]	Ag NW 투명전극의 FE-SEM 이미지
[그림	17.]	GZO 투명전극 제작 과정 67
[그림	18.]	GZO 투명전극 특성68
[그림	19.]	PEDOT:PSS 투명전극 제작 과정
[그림	20.]	PEDOT:PSS 투명전극 특성 ······· 71
[그림	21.]	투명전극별 특성 비교
[그림	22.]	스크린 프린팅 방법 도식 76
[그림	23.]	Alumimnium 전극이 증착된 기판과 절연층이 코팅된
		기판의 반사도 스펙트럼
[그림	24.]	ACPEL 소자의 전하밀도 측정 회로도80
[그림	25.]	ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트럼 82
[그림	26.]	Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광
		스펙트럼 84
[그림	27.]	GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광
		스펙트럼 86
[그림	28.]	PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광
		스펙트럼 88
[그림	29.]	투명전극별 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트럼 비교
		(Top emitting)90
[그림	30.]	투명전극별 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트럼 비교
		(Bottom emitting)91

- iv -

[그림 34.] GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Top emitting) 98

[그림 36.] PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Top emitting)..... 101

[그림 37.] PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Bottom emitting)………102

[그림 38.] 투명전극별 ACPEL 소자의 구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼 비교(Top emitting) 104

[그림 39.] 투명전극별 ACPEL 소자의 구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼 비교(Bottom emitting)...... 105

[그림 40.] ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Top emitting)......107

[그림 41.] ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Bottom emitting)......108

- v -

[그림 42.] Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수
변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Top emitting)110
[그림 43.] GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수
변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Top emitting)112
[그림 44.] GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수
변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Bottom emitting)113
[그림 45.] PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동
주파수 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Top emitting)…115
[그림 46.] PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수
변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Bottom emitting)116
[그림 47.] 투명전극별 ACPEL 소자의 구동 주파수 변화에 따른 EL
발광 스펙트럼 비교(Top emitting)118
[그림 48.] 투명전극별 ACPEL 소자의 구동 주파수 변화에 따른 EL
발광 스펙트럼 비교(Bottom emitting) 119
[그림 49.] ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전하밀도
(Top emitting)······122
[그림 50.] ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전하밀도
(Bottom emitting)
[그림 51.] Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전하밀도
(Top emitting)······125
[그림 52.] GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전하밀도
(Top emitting)······127

– vi –

[그림 53.] GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전하밀도

(Bottom	emitting) ••••••	128
---------	----------	----------	-----

- [그림 54.] PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전하밀도 (Top emitting)·······130
- [그림 55.] PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전하밀도 (Bottom emitting)······· 131

– vii –

투명전극에 따른 교류무기전계발광소자 특성 연구 : ITO, ZnO:Ga, Ag nanowire, PEDOT:PSS

장원태

부경대학교 대학원융합디스플레이공학과

요 약

본 논문은 전계발광 소자에 있어서 투명전극별 (In2O3-SnO2 (ITO), Ga-doped ZnO (GZO), Ag nanowires (NWs), PEDOT:PSS), 상부 발광(Top emission structure) 및 하부 발광(Bottom emission structure) 구조의 전기적 광학적 특성에 관한 연구에 관한 것이다. 상 부 발광 구조의 전계발광 소자는 하부 금속 전극 / 유전체층 / 형광체 층 / 상부 투명전극 순으로 구성되었고, 하부 발광 구조의 전계발광 소자는 하부 투명전극 / 형광체층 / 유전체층 / 상부 금속 전극 순으 로 구성되었다. ITO 및 GZO 투명전극은 스퍼터링 방식으로 증착되었 고, Ag NW 및 PEDOT:PSS 투명전극은 스핀 코팅 방식으로 코팅되 었다. 황색 발광 Zns: Mn, Cu 형광체층 및 BaTiO3 유전체층은 스크 린 프린팅 방식으로 형성되었다. 투명전극의 면저항은 다음과 같다; ITO 투명전극은 121 Ω/□, Ag NW 투명전극은 238 Ω/□, PEDOT:PSS 투명전극은 482 Ω/□, GZO 투명전극은 275 Ω/□ 이다.

– viii –

투명전극의 투과도는 황색 발광 파장에서 다음과 같다; ITO 투명전극 은 84 %, Ag NW 투명전극은 97 %, GZO 투명전극은 98 %, PEDOT:PSS 96 % 이다. 구동 전압 증가시 전계발광 세기는 기하급 수적으로 증가하며. 구동 주파수 증가시 전계발광 세기는 선형적으로 증가한다. 전압 및 주파수에 따른 전계발광 세기는 투명전극 종류 및 상부 하부 발광 구조와는 무관하게 동일한 양상을 보인다. 이는 전형 적인 무기전계발광 소자의 발광 메커니즘인 투명전극과 형광체층 계 면에서 주입되는 전하에 의한 충돌 여기 발광임을 증명한다.

동일한 투명전극을 적용한 상부 발광 구조를 지닌 전계발광 소자는 하부 발광 구조를 지닌 전계발광 소자보다 높은 전계발광 세기를 나 타낸다. 각기 다른 투명전극을 적용한 상부 및 하부 발광 구조의 전계 발광 소자의 전계발광 세기의 우세도는 다음과 같다; ITO, Ag NW, GZO, PEDOT:PSS. 교류 전압을 인가한 전계발광 소자의 이동된 전 하량은 Sawer-Tower 측정법으로 기록하였으며 그 순서는 전계발광 세기와 동일한 양상을 보였다. 이는 투명전극과 형광체층 사이의 계면 에서 주입된 전하량이 전계발광 세기에 영향을 끼치는 것을 증명한다.

핵심 되는 말 : 전계발광, 투명전극, 형광체, ITO, Ag nanowire, Ga-doped ZnO, PEDOT:PSS

– ix –

A study on AC powder electroluminescent devices for various transparent electrodes : ITO, GZO, Ag nanowire, PEDOT:PSS

Won Tae Jang

Department of Display Science and Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

The dissertation presents optical and electrical properties of top and bottom-emission structured AC powder electroluminescent (EL) devices for four different transparent electrodes: In_2O_3 -SnO₂ (ITO), Ga-doped ZnO (GZO), Ag nanowires (NWs), PEDOT:PSS.. The top-emission EL device was structured as the bottom metal electrode/dielectric layer/phosphor layer/top transparent electrode and the bottom-emission EL device was layered as the bottom transparent electrode/phosphor layer/dielectric layer/top metal electrode. The ITO and GZO electrodes was deposited by the sputter method, and the Ag NW and PEDOT:PSS was deposited

- x -

through the spin coating method. The yellow-emitting ZnS: Mn, Cu phosphor and the BaTiO3 dielectric layers was coated through the screen printing method. Their sheet resistivities are 121 Ω/\Box for ITO, 238 Ω/\Box for Ag NW, 275 Ω/\Box for GZO, 482 Ω/\Box for PEDOT:PSS, Their transmittances at the yellow EL peak are 84 % for ITO, 97 % for Ag NW, 98 % for GZO. 96 % for PEDOT:PSS. Regardless of EL structures and transparent electrodes, EL spectra of all EL devices were exponentially increased with increasing voltages and they were linearly increased with increasing frequencies. It implies that the EL mechanism was attributed to the impact ionization by charges injected from the interface between the transparent electrode and phosphor layer.

For the same transparent electrodes, the top-emission EL devices showed higher EL brightness than the bottom-emission. For the top and bottom-emission EL devices with four different transparent electrodes, the EL brightness was ranked in order of ITO, Ag NW, GZO, PEDOT. The transferred charge densities for the sinusoidal applied voltages were recorded through Sawer-Tower measurement, and their ranks were was consistent with the ranking order of the EL brightness. It indicates that the EL brightness was attributed to the charge density injected fron the interface between the transparent electrode and phosphor layer.

– xi –

Keywords ; Electroluminescence, Transparent electrode, Phosphor, ITO, Ag nanowire, Ga-doped ZnO, PEDOT:PSS



– xii –

제 I장서론

오늘날 컴퓨터, 정보산업의 급속한 발달과 함께 다양한 정보를 인간이 볼 수 있도록 화면으로 구현해 주는 영상 표시장치인 디 스플레이 산업도 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 국내의 LG, 삼 성은 일본의 유수한 기업을 제치고 디스플레이 분야의 세계적인 거대기업으로 발전을 이루고 있다. 최근에는 빅데이터(Big Data) 등 정보의 대량화, 다양화의 시각화를 위한 연구가 진행되고 있 다. 많은 양의 정보에 비해 제한된 디스플레이의 크기로 인하여 대형화 디스플레이에 대한 요구가 증가하고 있다. 아울러 IT 기 술의 진보와 정보화 시대의 수많은 니즈(Needs)에 다양한 디스플 레이 재료와 기술의 발전을 이루었고, 여러 분야 기술의 융합으 로 대형화, 초고해상도화, 초박형화를 이루어왔다. 이제는 일상 생활뿐만아니라 산업, 군사, 의료 및 교통 등 다양한 분야에 적용 되는 만큼 기존 디스플레이 소자를 기반으로 차별화 된 성능을 구현하는 차세대 디스플레이로 3D 디스플레이, 유연한 디스플레 이, 투명 디스플레이 등이 주목 받고 있다[1]. 현재까지 개발되어

- 1 -

보급된 디스플레이 장치는 Cathod Ray Tube(CRT), Liquid Crystal Display(LCD), Plasma Display Danel(PDP), Field Emission Display(FED), Electroluminescent Display(ELD) 등의 다양한 기술이 개발되었고 최근에는 Organic Light Emitting Diode(OLED)와 같은 차세대 디스플레이의 등장으로 최고의 전 성기를 맞이하고 있다. 또 다른 디스플레이 산업의 니즈(Needs) 는 제한된 공간과 시간에 공급자의 의도에 따라 정보를 제공할 수 있었지만, 현재에는 스마트폰을 주축으로 휴대용 디스플레이 의 보급으로 인하여 시간과 장소에 구애받지 않고 이용자에 요구 에 따라 필요한 정보를 언제 어디서나 제공받을 수 있는 휴대용 디스플레이의 요구가 증가하고 있다. 이러한 휴대용 디스플레이 의 요구를 만족시키기 위하여 기존의 무겁고, 깨지지 쉬운 디스 플레이의 단점을 보완할 유연한 디스플레이(Flexible Display) 및 투명 디스플레이(Transparent Diplay)의 연구가 지속적으로 수행 되고 있다. 일정 이상의 투과도를 가진 투명 전자 소자를 이용한 투명 디스플레이는 사용하지 않을 때 유리처럼 투명한 상태를 유 지하다가 필요 시 배경 정보와 함께 이용자가 원하는 정보를 표 시할 수 있는 제품으로 다양한 분야에서 기술 개발이 요구되고 있다.

LCD, PDP, FED, ELD 등의 여러 가지 평판 디스플레이 중에

- 2 -

서 ELD는 모든 부분이 고체로 형성되어 있는 발광 소자로서 진 동 등의 외부 충격에 강하고, 동작 가능한 온도가 높으며 시야각 이 넓고 시인성이 우수하다. 특히 균일한 대면적의 발광, 적은 소 비전력, 저비용의 간단한 공정으로 가볍고 얇은 소자를 제작 할 수 있다는 장점으로서 유연한 디스플레이 제작에 적용이 가능한 기술 중 하나이다[1]. 전계발광(Electroluminescence, EL)은 발광 물질에 전기장(Electric field)을 인가하면 빛을 방출하는 현상이 다. 이 현상은 1936년 프랑스 물리학자 Destriau가 ZnS에 전기장 을 인가할 때 빛의 방출을 관찰함으로서 발견되었다[6]. 1950년대 투명 도전막이 개발되기 전까지 실용화되지 못하였으나 이후 Svlvania사에 의해 후막 EL 소자가 발표되어, 현재까지 평면 광 원으로서 LCD의 backlight 및 광고판 등에 사용되고 있다. 형광 체에 106 V/cm 이상의 강한 전기장이 인가되면 전면과 후면의 전극 사이의 영역에서 주입된 전자에 의해 발광 하게 되는데 EL 형광체로는 황화물이 가장 많이 사용되고 있다. 특히 발광 효율 이 높고 활성제의 종류에 따라 전 가시광 영역의 색 표현이 가능 한 ZnS계 형광체가 주로 사용되고 있다[2].

EL(Electroluminescent) 디스플레이 기술은 개발이 시작된 지 는 오래되었으나 아직도 상용화의 초기 단계일 정도로 연구개발 이 느린 분야이다. 그 이유로는 여러 가지가 있겠으나 우선 아직

- 3 -

까지는 상용화에 만족할 만한 효율을 달성하지 못한 상태에 있고 무엇보다 소자(Device)의 안정성(Stability) 문제가 괄목할 만큼 해결을 보지 못하고 있기 때문으로 생각된다. 그러나 한편으로 EL은 배면광원, 즉 Back-lighting이 필요한 LCD와는 달리, 전기 신호를 받으면 자체 발광하는 무기물을 이용하는 디스플레이이 7] 때문에 Back-light7} 필요 없어 두께와 무게가 LCD(TFT-LCD)의 3분의 1 수준으로 얇고 가벼우며 또한 응답 속도도 현재 널리 시판중인 TFT-LCD에 비해 1.000배 이상 빨라 동영상 구현에 최적의 조건을 갖추고 있는 등 장점이 많은 디스 플레이이기 때문에 세계 각국이 연구개발 및 빠른 상용화에 전력 을 다하고 있는 디스플레이 분야이다. 휴대용 디스플레이의 요구 를 만족시키기 위한 유연한 디스플레이(Flexible Display), 투명 디스플레이(Transparent Diplay)의 적용 가능성을 고려하면 상업 화에 더욱 접근 가능한 디스플레이 소자로 생각된다.

투명전극은 디스플레이의 중요한 구성 요소로서 구동을 위해 전력을 공급하면서 빛을 투과하여 외부로 나올 수 있게 하는 핵 심 재료이다. [표 1.]에서는 상업적으로 요구되는 투명전극용 소 재의 특성을 나타내고 있다. 투명전극으로서 유연한 소자에 적용 하기 위해서는 투과율, 면저항뿐만 아니라, 휘어짐에 대한 내성이 요구되고 있다. 현재 디스플레이뿐만 아니라 터치스크린, 태양전

- 4 -

지, 광전자 소자 등 전자분야에 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 투명 전도성 재료는 Indium Tin Oxide(ITO)이다. ITO는 면 저항 및 투과도 등에서 우수한 성능을 보이고 소자를 장시간 안 정적으로 구동할 수 있기 때문에 가장 많이 사용되는 투명 전도 성 재료이다. 하지만 고가의 진공장비에 의해 제조되며, Polvethvlene terephthalate(PET)와 같이 유연한 고분자 기판에 증착을 위한 저온 공정 적용 시 높은 면 저항과 거친 표면을 형 성하게 된다[3]. 또한 매우 낮은 변형률을 가지고 있어서 외부의 물리적인 Stress에 의해 면저항이 급격하게 증가하므로 유연한 소자에의 적용이 제한되고 있다[4]. 이에 ITO를 대체할 소재의 개발이 꾸준히 진행되고 있으며, Graphene, Carbon Nanotube (CNT). Silver (Ag nanowire NW). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :

Poly(4-styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) 등의 소재가 주목 받고 있다. Graphene과 CNT가 적용된 OLED가 보고되기도 하였으나, 상업적으로 이용되기 위해서는 상대적으로 높은 면저항을 먼저 개선해야 할 것이다[5]. Ag NW는 낮은 면저항과 높은 유연성 때 문에 유연한 디스플레이에 적용이 가능하고 화학적 합성에 의해 대량 생산을 할 수 있고, 상온에서 용액 상태로 코팅이 가능하다. 하지만 Ag NW는 전기적 특성에 영향을 미치는 표면 요철은 극

- 5 -

복해야 할 과제로 지적되고 있다.

교류무기전계발광소자(Alternative-Current Powder Electro-Luminescent Device, ACPELD)는 대면적 및 얇은 두께, 비교적 간단한 제작 공정으로 제작이 가능하여 유연한 디스플레이로서 활용 가능한 기술이다. 또한 높은 투과도를 가진 발광 소자 제작 이 가능하여 투명 디스플레이 적용이 가능하다. 이에 본 연구에 서는 ITO 투명전극, GZO 투명전극, Ag NW 투명전극, PEDOT:PSS 투명전극을 각각 Top emitting, Bottom emitting 구조로 Glass 기판을 기반으로 한 ACPEL 소자를 스크린 프린 팅 공정으로 제작하여 광학적, 전기적 특성에 대하여 연구하였다. 또한 발광 효율이 우수한 ZnS 계 형광체를 사용한 발광층으로 투명 ACPEL 소자를 제작하고 광학적 특성을 분석하였다. 또한 Commercial ITO Glass를 대조군으로 사용하여 소자의 특성 및 투명전극별 특성을 비교 분석하였다.

- 6 -

투과도	• 80 % 이상
면저항	• 300 Ω/□ 이하
균일도 · 99 % 이상	
내굴곡성	• 직경 5 ~ 20 mm
패턴 정밀도	• 1 ~ 5 µm াই

[표 1.] 투명전극용 소재의 요구 특성



- 7 -

제 Ⅱ장 문헌연구

제 1절 ACPEL 소자의 정의 및 분류

전계발광(Electroluminescence)이란 발광 물질에 10⁶ V/cm 이 상의 강한 전기장을 인가함으로써 가속된 전자가 발광 중심을 충 돌하여 여기 시키고 안정화될 때 빛을 발생하는 현상이다[6]. 일 반적으로 EL 소자는 크게 두 가지로[그림 1.] 구분된다. 하나는 캐리어(carrier)의 주입으로 p-n 접합에서 전자-정공 쌍의 재결합 (Recombination)에 의해 빛을 발생하는 캐리어 주입형(Carrier Injection) EL과 10⁶ V/cm 이상의 강한 전기장을 인가함으로써 가속된 전자가 발광중심을 충돌하여 여기 시키고 안정화될 때 빛 을 발생시키는 진성 EL이다. 진성 EL 소자는 캐리어 주입형 EL 의 구동 전압 보다 높은 수십에서 수백 Volt의 구동 전압에 의한 높은 전기장의 인가가 요구되므로 고전계(High Field) EL 이라고 도 한다. 캐리어 주입형 EL은 발광 재료의 특성에 따라 무기 EL

- 8 -

과 유기 EL로 구분된다. 진성 EL소자는 구동전압의 종류에 따라 직류(DC)와 교류(AC)로 구분된다. 직류(DC) 구동형 EL, 교류 (AC) 구동형 EL은 각각의 소자의 구조에 따라 박막(Thin Film) 과 후막(Powder)형으로 구분된다. DC 구동형 EL 소자는 발광 휘도, 효율, 소자의 수명의 한계로 상용화의 문제로 AC 구동형 EL 소자를 전 영역에서 EL이라는 용어가 사용된다. ACPEL 소 자는 간단한 구조를 가지고 있어 저비용으로 구현할 수 있다는 장점이 있다. 그리고 3 ~ 4 cd/m² 정도의 휘도에서 100 V, 60 Hz AC구동형으로 지속적으로 10년 이상을(반영구적) 사용할 수 있다[6]. 이러한 장점에도 불구하고 ACPEL 소자는 다음과 같은 단점이 있다[7].

- 낮은 판별비(Discrimination ratio)
- 낮은 명암비(Contrast ratio)
- 높은 휘도에서의 짧은 수명(Lifetime)

낮은 판별비(Discrimination ratio)는 ACPEL 형광체의 발광 메 커니즘이 원인으로 대두되어 ACPEL 소자가 High resolution multiplexed display로 사용되는데 문제점이 있다. ACPEL 소자 의 낮은 명암비(contrast ratio)는 형광체 자체의 높은 반사율에

- 9 -

있다. 높은 휘도에서의 짧은 수명(Lifetime)은 소자 주변의 존재 하는 습도뿐만 아니라 일정 수준 이상의 높은 전계, ACPEL 소자 의 열악한 구동조건 등에 있다.

EL 현상을 응용한 ELD(Electroluminescence Display)는 발광 재료의 형태 및 공정에 따라 박막형과 분산형이 있으며, 박막형 ELD는 고 휘도, 고 신뢰성을 나타내는 평면 디스플레이로서 분 산형 ELD는 저가격이면서 멀티 컬러표시가 용이하여 평면발광 광원으로서 LCD Backlight등으로 사용되고 있다.



- 10 -



[그림 1.] Electroluminescence 소자의 분류

				3
Classification	AC powder EL	DC powder EL	AC Thin-Film EL	DC Thin-Film EL
Properties	High efficiency (1~5 lm/W)	Low driven voltage, Short life time	Resolution, Driven matrix, Long life time	Reliable problem
Application	LCD backlight Lamp	Multicolor	Full-color device	_

[표 2.] Electroluminescence 소자의 특성

- 11 -

제 2절 ACPEL 소자

2.1 ACPEL 소자의 기본 구조

ACPEL 소자의 일반적인 구조는 양단의 전극 사이에 형광체 층이 위치하여 강한 전계를 인가하면 발광하는데, 하나 이상의 투명전극을 사용하여 기판(Substrate)은 투명한 재질을 사용하여 빛을 방출한다. 강한 전계 인가에 의한 절연파괴(Breakdown) 및 형광체 층의 수분 침투를 방지하기 위하여 절연층(Insulating Layer)을 사용한다. 절연층(Insulating Layer)은 일정 수준 이상 의 휘도를 유지하는 ACPEL 소자의 수명에 장애가 되는 수분 침 투를 제어 할 수 있다. 절연층은 ACPEL 소자에 인가되는 전계의 향상을 위하여 강유전성 재료를 사용하여 발광 효율을 향상 시키 는 역할도 하고 있다. 박막 전계발광 소자의 경우 얇은 두께로 인 하여 절연파괴에 의한 소자 수명의 단축을 방지하고, 발광 효율 향상을 위하여 형광체 층 양단에 절연 층을 형성한다. ACPEL 소 자의 구조는 Sylvania사에 의해 처음으로 제안되었고, 투명전극 이 도포된 투명한 기판에 발광층을 형성하여 투명전극인 ITO가 증착된 Glass 또는 플라스틱 기판을 사용하여 전면기판을 통하여

- 12 -

빛이 외부로 방출되는 구조이다. 형광층의 제조는 바인더 (Binder)와 혼합되어 있는 형광체 Paste를 스크린 프린팅 (Screen-Printing)하여 약 50 ~ 100 um 두께의 형광체 층을 제 조한다. 후면에는 불투명한 유전체 층과 금속 전극이 배치되어 반대편을 방출되는 빛을 반사하거나 차단하게 된다. 이러한 구조 는 ACPEL 소자의 Bottom emitting Structure라 정의되고, 앞에 서 기술한 Svlvania사에 의해 처음으로 제안되었다[38]. 또 한 가 지 방식은 Top emitting Structure로서 기판 위에 금속 전극과 유전체 층을 형성하고 형광체 층에 직접 투명전극을 형성하여, 기판에서 내부 전반사에 의해 전면으로 빛이 방출되지 못하고 옆 면(Edge)로 빛이 손실되는 것을 방지하여 발광효율(Luminous Efficiency)을 향상시키는 구조이다. Top emitting은 2001년 Sony 사에서 처음 제안된 방식으로 이 구조는 투명전극의 산화 및 손상을 방지하기 위한 별도의 보호층(Passivation)이 필요하 다. 저비용의 간단한 공정과 대면적 등 후막 전계발광 소자의 장 점을 활용한 Bottom emitting 방식에 비하여 별도의 공정이 추가 되어야 함으로 상업적으로 활용되지 않고 있다[8]. 최근에는 투명 디스플레이 성능 향상 즉, 고해상도, 고휘도, 고수명, 저소비전력 등의 장점이 있는 Top emitting Structure의 적용에 대한 수요와 연구가 지속적으로 진행되고 있다[23-24].

- 13 -



- 14 -



- 15 -

2.2 ACPEL 소자의 구성 요소

일반적으로 EL 소자는 투명전극과 배면전극 사이의 형광층, 유 전층으로 구성되어 있다. 각 층을 형성하는 방법은 상당히 묽은 상태의 혼합물로 넓은 면적을 만들 때 사용되는 스프레이 방법 (Spray method), 혼합물의 소비가 적고, 두께 조절이 가능한 실 크 스크린 프린팅 방법 (Silk screen printing method), 스핀 코팅 방법(Spin coating method)들이 있다. 본 연구에서는 상대적으 로 제작이 용이하고 공정이 단순한 스크린 프린팅 방법을 이용하 여 EL 소자를 제작하였다. 또한 스크린 횟수 조절로 소자 형성층 의 두께 조절이 용이하여 두께에 따른 소자 특성을 확인하기 쉽 다. EL 소자의 제작은 다음 순서에 따라 진행하였다 또한 ACPEL 소자의 제작 순서에 따른 사용 물질과 특성에 대해서도 알아보겠다.

- 16 -



[그림 4.] ACPEL 소자의 구성 요소



2.2.1 투명 기판 (Transparent substrate)

ACPEL 소자의 역학적 지지대 및 발광 전면 역할을 하는 Substrate는 투명하고 내구성이 우수한 Glass를 사용하였다. 투 명한 유리 기판 상단에 투명 전극 또는 형광체를 코팅 및 프린팅 하기 위해서는 기판 상단 먼지와 불순물을 제거해 무결한 상태로 사용하는 것이 필요하다. 따라서 본 실험에서 소자의 안전성을 유지하기 위해 다음과 같은 Glass 세척법을 사용하였다.

- D.I.Water로 15 분 초음파 세척
 Isopropyl Alcohol로 15 분 초음파 세척
 D.I.Water로 3 번 이상 세척
 80 ℃ 에서 20 분 건조
- \mathbf{X}

Glass는 가공성이 양호하고 형광체를 균일하게 분산시킬 수 있 을 뿐만 아니라 접착성이 좋고, 우수한 유전 성질을 가진다. 또한 가격이 저렴하여 경제성이 우수하고, 휘도가 높은 EL sheet를 제 공할 수 있는 재료로 사용된다.

- 18 -

2.2.2 투명 전극 (Transparent electrode)

투명전극은 전력을 공급하면서 외부로 빛이 나올 수 있도록 투 명한 특성을 가져야 한다. 주로 터치스크린, LCD, OLED, 태양전 지 등 기기들에 필수적인 재료이다. 일반적으로 투명전극은 300 Ohm/□ 이하의 면저항, 80% 이상의 광투과도, 고내열성, 표면 평활성 또한 유연한 디스플레이에 대한 요구에 대한 휘어짐에 대 한 내구성 등을 필요로 한다. 본 연구에서는 가장 널리 사용되고 있는 ITO 투명전극과 ITO와 같은 산화물 전극인 GZO, nano size의 금속 전극인 Ag NW 그리고 고분자 투명전극으로 널리 사용되고 있는 PEDOT:PSS 투명전극을 제작하고 그 특성을 비 교하였다.

- 19 -

2.2.3 발광층 (Emission layer)

수 MV/cm 이상의 고 전기장 하에서 발광하는 발광층은 교류 전원 하에서 Reversible breakdown 과정을 겪게 된다. 따라서 고 전기장에 의한 발광층의 치명적인 절연항복을 방지하여 소자가 안정된 구동을 할 수 있도록 하기 위해서는 발광층에 인접한 유 전층이 필수적이며 모체의 결함을 최소화하고 결정성을 향상시 킨 고효율의 형광체가 필요하다. 고상법으로 합성된 ZnS:Mn, Cu 형광체는 Binder paste(ELK Corp. ELPR-530B)에 4.5:5.5 비율로 혼합하여 Screen Printing으로 30 ~ 50 µm로 프린팅하였고, 120 ℃ 에서 20 분 건조하였다. 형광체와 혼합하는 고유전율의 Binder는 외부에서 인가되는 전압에 대해 형광체 입자에 가해지 는 전압을 증대시키기 위해서 필요하다.

- 20 -
2.2.4 절연층 (Insulation layer)

EL소자에서 절연층은 두 전극간의 단락을 방지하고 절연 내력 과 전계 밀도를 증가 시켜 발광 효율을 향상시키는 기능을 한다. 이것은 발광 중심과의 충돌로 에너지를 잃은 전자들의 저지층 (Electron-blocking layer)으로 작용하여 소자의 치명적인 절연항 복을 방지하여 안정된 인가를 가능하게 한다. 또한 외부로부터의 불순물(Impurity) 및 습기(Moisture)의 침입을 방지하는 역할을 한다. 본 연구에서 절연층 (Insulator layer)은 BaTiO₃ Dielectric paste (ELK Corp. ELPD-110C)를 사용하여 Screen Printing하였 고 120 ℃ 에서 20 분 건조하였다.



2.2.5 후면전극 (Rear electrode)

주로 은이나 알루미늄이 사용되며 길이가 길거나 큰 면적에서 는 ITO film의 저항에 의해 생긴 전압 강하로 단자에서 가까운 부분과 먼 부분에 휘도 차이가 발생하므로 표면저항을 줄여 전류 를 전체에 골고루 분산시켜주고 휘도 및 신호 응답속도를 향상시 키기 위해 전극 코팅이 필요하다. 완성된 보호막의 상부에 전극 을 형성하기 위하여 알루미늄을 Thermal evaporating (SVSP-3M3-500T)하였다.



- 22 -

2.3 ACPEL 소자의 발광 원리

ACPEL 소자의 발광 원리를 설명하는 이론들은 다양하게 제안 되었다. Impact ionization model, Zener emission model, Inverted impact onization model, Bipolar field emission model 등 이다. ACPEL 소자의 발광 원리를 완벽하게 설명하는 이론은 없으나 그 중에서 Fisher가 제안한 Bipolar field emission model 이 가장 합리적이고 인정받는 이론으로 설명된다[6]. Fisher는 Optical microscope를 이용하여 ZnS:Cu, CI 입자 하나에서 발광 원리를 관찰하였다. 가해진 임계 전압(Threshold Voltage)에서 발광이 시작될 때, 전압이 증가되면서 한 쌍의 점에서 발광을 시 작으로 발광의 면적이 증가하면서 두 개의 혜성(Comet) 꼬리가 서로 연결된 Double line이 생성되고, 발광 면적이 확장되는 것을 관찰하였다. 형광체 입자 하나에서 20개 이상의 혜성(Comet)의 쌍이 발광하는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 관찰 결과를 기반 으로 Fisher는 ZnS:Cu, CI 형광체의 EL발광원리에 대한 발광 기 구를 제안하였다.

ZnS 계 EL 형광체는 1100 ~ 1200 ℃ 에서 1차 열처리하면 Hexagonal 결정구조를 가지고 있으며, 냉각되면서 Cubic zinc blende 결정 구조로 상전이(Phase transition)가 발생하는데, ZnS

- 23 -

내에서의 Cu의 용해도(Solubility)가 작아짐으로 상전이(Phase transition) 시 생성된 결함(Defet)에 Cu가 석출(Precipitation)된 다. 석출된 Cu는 높은 전도도를 가지는 p-type의 Cu_xS의 Neddle 형태로 결정 내에 존재 하면서 p-type의 CuxS와 n-type의 ZnS 는 [그림 5.]와 같이 Hetero junction을 형성하면서 발광하게 된 다. $10^4 \sim 10^5$ V/cm의 전계가 인가될 때 Cu_xS의 Neddle의 Tip에 서는 부분적으로 10⁶ V/cm 이상의 전계가 인가되는데 전자와 정 공이 ZnS의 모체로 터널링(Tunneling) 하기에 충분한 에너지이 다. 충분히 높은 전계에 의한 ZnS 모체로 이동된 전자와 정공은 각각 Cl donor site와 Cu acceptor site에 포획되어 Field 가 바뀔 때 포획된 전자와 정공이 재결합(Recombination)함으로 전계발 광(Electroluminescence)을 하게 된다. 이 같은 Fisher가 제안한 Bipolar field emission model의 발광 기구에 따라 Cu는 전계발광 (Electroluminescence) 현상의 필수적인 요소이다. Ono et al.은 Fisher가 제안한 Bipolar field emission model의 발광 기구를 확 인하는 TEM 측정을 통해 Cu가 첨가된 ZnS 입자의 표면에서 20 ~ 40 nm 정도의 지름을 가지는 검은 점들을 관찰 하였다[6]. EPMA(Electron probe micro analysis)를 통하여 이 검은 반점들 이 Cu2S라는 것을 확인하였다. Cu2S는 금속과 같이 높은 전도도 를 가진 p-type 반도체 물질로 알려져 있다. 상기의 결과로

- 24 -

Fisher가 제안한 Bipolar field emission model이 전계발광 (Electroluminescence) 현상을 설명하는 이론의 실험적인 증거가 된다.



- 25 -



Schematic band model of simultaneous injections of electrons and holes from the opposite ends of a Cu₂S needle into the ZnS:Cu₂Cl surrounding lattice.



[그림 6.] Electroluminescence 형광체의 발광 모델

- 26 -

2.4 ACPEL 소자의 발광 특성

ACPEL 소자의 여러 가지 장점에도 불구하고 소자의 수명과 성능저하(Degradation)는 보완하여야 하는 문제점이다. 본 절에 서는 ACPEL 소자의 발광 특성과 발광 효율에 대하여 연구한다. 전계 발광을 유도하가 위해서는 발광재료에 고 전계의 인가가 필 요하다. 일반적으로 ACPEL 소자에 약 200 V의 교류 전압을 가 할 경우 양단의 전극 사이에 10⁴ ~ 10⁵ V/cm 의 전계가 인가된 다. 발광 재료인 ZnS 입자에 인가되는 전계는 소자에 사용된 유 전 물질의 특성에 종속되게 된다. 발광 재료에 인가된 전압이 V 이고 두께가 t 라고 정의된 ACPEL 소자에 인가되는 평균 전계는 E_m = V/t 가 된다. ZnS 입자의 유전상수(Dielectric constant)가 ɛ rl, 유전체의 유전상수(Dielectric constant)는 ɛr₂, f는 전체 부피에 서 ZnS 입자(Grain)가 차지하는 비율로 정의했을 때, ZnS 입자 에 인가되는 전계 E_{zn}는 다음의 식과 같다.

$$E_{ZnS} = E_m \left[\frac{3\varepsilon_{r2}}{2\varepsilon_{r2} + \varepsilon_{r1} - f(\varepsilon_{r1} - \varepsilon_{r2})} \right]$$

- 27 -

발광 재료에 인가된 전압은 200 V_ac, 발광 재료의 두께가 50 μm 인 것을 확인했을 때 Em 값은 4*10⁶ 이며, ZnS 형광체의 유전상 수는 8 ε, 유전층 BaTiO₃ 의 유전상수는 상온에서 1200 ε을 가진 다. ZnS 형광체 분말과 EL 바인더와의 혼합 비율은 4.5 : 5.5 이 며, 이때 형광체가 차지하는 비율을 45 %로 했을 때 ZnS 형광체 의 EL 발광은 7.682*10⁶ 값으로 도출된다.

EL 소자의 휘도(L)와 인가전압(V)의 관계는 다음의 식으로 주어진다.

$$L = L_0 \exp\left(-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/2}\right)$$

여기서 L₀와 V₀는 상수로써, 형광체의 크기, 형광체의 농도(유전 물질 대비), Embedding medium의 유전상수 및 소자의 두께에 의존하는 상수이다. 위의 식에 의해 인가전압이 증가할수록 휘도 는 증가한다. 그러나 소자의 수명은 감소하게 된다. 일반적인 ACPEL 소자의 전압의 변화에 따른 휘도와 효율의 변화를 [그림 31-39]에서 나타내고 있다. 발광 휘도는 전압이 증가함에 따라 지 속적으로 향상되다 포화된 이후에는 감소하게 되는데 이는 휘도

- 28 -

의 최고치 이전의 효율로 감소하게 된다. 특히 형광체의 크기는 ACPEL 소자의 특성에 영향을 미치는 요소로서 ACPEL 소자의 효율 및 수명은 다음과 같은 관련이 있다.

 $\eta \propto d^{-1/2}$

소자의 발광 효율 (n) 은 형광체의 크기 (d) 가 작을수록 증가 하며, 위의 식에서 휘도-전압 특성은 비선형적인 형태를 나타내 고 있다. 소자의 수명은 형광체의 크기가 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 ACPEL 소자의 수명은 ACPEL 소자의 휘도가 초기 휘도 값의 50 % 미만이 되었을 때까지의 동작 시간 을 의미한다. EL 소자의 수명은 ACPEL에서 중요한 요소로서 전 압, 주파수, 사용 휘도 등의 구동 조건과 온도, 습도 등의 사용 환 경 조건에 의해 영향을 받는다. 이러한 수명을 감소시키는 영향 중 ACPEL 소자의 구동하는 환경 즉 습도, 온도에 민감하다. EL 소자의 수명과 동작 시간과의 관계는 아래의 식으로 표현 할 수 있다.

 $L = L_0 (1 + \alpha t)^{-1}$

- 29 -

여기서 L₀ 는 초기 휘도 값이고, t 는 구동시간을 ,a 는 구동 주 파수에 비례하는 감소율을 나타낸다.



- 30 -

제 3절 ACPEL 소자의 구성 요소별 특성

3.1 발광층 (Emission Layer)

ACPEL 소자는 AC 전압에 의해 인가된 전계에 의해 발광을 하는 구조로 AC 구동 하에서 빛을 발하는 형광체는 대부분 ZnS 계열로 제한되어 있다. 이때 발광색은 형광체의 종류에 따라 결 정된다. 사용되는 형광체는 5 µm 내외의 크기를 가지는 ZnS계 형광체를 유기바인더에 도포함으로써 형성하며, 적당한 두께를 가질 때 발광 효율이 높게 나타나고 있다. 발광층의 두께가 얇으 면 발광 재료의 양이 부족하여 발광 강도가 감소하고, 발광층이 두꺼우면 전계의 전달이 원활하지 못하고 형광체에서 발광한 빛 이 외부로 방출되지 못하고 발광 층 내부에 있어서 성능 저하의 원인이 된다.

형광체 분말은 적용기기에 따라 화학적 구성 원소가 상이하며, 형태, 분말의 크기, 가공법 등도 차이가 있으나 제조 방법, 발광 방식 등 유사한 점이 많아서 여러 종류의 형광체 분말을 동시에 사용하는 경우가 많다. 다음은 EL 형광체의 종류 및 특징에 대하 여 조사한 표이다.

- 31 -

- Osram Sylvania
- iceGLO $^{\rm TM}$ standard : orang, blue/green, green, blue, white
- iceGLOTM high bright : blue/green, green, blue
- iceGLOTM long life : orang, blue/green, green, blue, white
- iFire

Color	Phosphor	CIE coordination
Red	ZnS:Mn	0.65, 0.35
Green	ZnS:Tb	0.28, 0.64
Blue	(Mg,Ba)A ₂ lS ₄ :Eu	0.14, 0.08

- Durel Corporation
- 1PHS001 : high efficiency green encapsulated EL phosphor
- 1PHS002 : high efficiency blue green encapsulated EL phosphor
- 1PHS003 : long-life blue encapsulated EL phosphor
- 1PHS004 : long-life orange encapsulated EL phosphor
- 1PHS006 : high efficiency sky-blue encapsulated EL phosphor
- 1PHS023 : standard blue encapsulated EL phosphor

- 32 -

Toshiba

Category	Color	Composition
EL Panels	blue-green	ZnS:Cu
EL Panels	green	ZnS:Cu
EL Panels	orange	ZnS:Mn,Cu

일반적으로 발광중심(Luminescent center)의 종류에 따라 모체 (Host material)에 발광중심(Luminescent center)을 첨가함으로 색을 변화 시킬 수 있다. 무기 EL 형광체는 주로 ZnS를 모체 (Host material)로 사용하고 있는데, 다음과 같은 요구 조건을 만 족하기 때문이다[9].

- 3.1 eV (400nm) 이상의 Band Gap을 가지며 가시광선을 흡수하지 않아야 한다.
- 절연 특성을 만족하여야 한다. (임계전압 이하)
- 인가된 전계를 유지할 수 있는 절연파괴 강도를 가져야 한다.
 (전계 10⁶ V/cm 이상)
- 전자-포논 커플링 유지해야 한다. (전자의 산란을 최소화)
- 입자의 결정성 우수해야 한다.
- 발광중심(Luminescent center)은 모체(Host material)와 병합하여 가시광선을 방출하고, 인가된 전계에 안정적이어야 한다.

- 33 -

무기 형광체는 여러 형태의 에너지를 받아 빛을 방출하는 물질 로 에너지를 흡수하여 활성제에 에너지를 전달하는 모체(Host material)와 발광강도와 색 특성에 영향을 미치는 활성제로 구성 되어 있다. 형광체의 모체(Host material)의 재료는 Π-VI 화합물 이 요구 특성을 잘 만족하며 사용되는데 대표적으로 Π-VIb 화합 물의 ZnS, ZnSe, Πa-VIb 화합물에는 CaS, SrS, SrSe 등이 있다. 산화물질로는 Zn₂SiO₄, ZnGa₂S₄, Zn₂GeO₄, Ga₂O₃ 등이 있다. 일반 적으로 산화물계는 수명이 길고 휘도가 낮은 경향이 있고, 황화 물계는 휘도는 높지만 모체가 불안정하여 광분해 및 수분에 의한 수명이 낮은 특성을 가지고 있다.

여러 가지 형광체 중 ZnS는 현재 개발된 모체(Host material) 중에 발광 효율이 우수한 고온 소성에 안정적이고, Cu²⁺, Mn²⁺ 같 은 전이금속과 희토류 금속의 다양한 활성제를 첨가하여 다양한 색의 발광이 가능하여 CaS, SrS 보다 황화물계 형광체의 모체 (Host material)로 많이 사용되고 있다. ZnS는 3.8 eV 의 큰 밴드 갭으로 가시광선의 흡수가 없으며, 다양한 발광중심(Luminescent center)의 첨가에 의하여 청색부터 적색까지 전 가시광선 영역의 발광이 가능하다. 또한 전자-포논 커플링 상수가 0.6으로 발광의 효율이 우수하다. 형광체는 결정 구조에 따라 소자의 휘도 및 안 정성에 영향을 미치는데 온도에 따라 1050 °C 이하에서는 Cubic

- 34 -

ZnS 격자구조를 갖는 Zinc Blende 구조로 존재하고, 고온에서는 Hexagonal ZnS 격자 구조의 Wurtzite 형태를 갖는다. EL 발광을 하기 위해서는 Cubic 구조와 Hexagonal 구조가 혼재된 결정 구 조의 계면에서 p-type의 Cu_xS가 트립되어 n-type의 ZnS와 이종 접합을 형성하며 발광하게 된다. 그러나 여러 가지 장점에도 불 구하고, 큰 에너지 갭 때문에 저전압 구동형 발광체에는 적용이 어려우며, 지속적인 전자 노출 등에 인하여 황(S)의 유출 및 가스 화로 ZnS의 고유 특성이 감소 되면서 수명이 감소한다는 단점이 있다.



3.2 투명 전극 (Transparent Electrode)

투명전극은 전력을 공급하면서 외부로 빛이 나올 수 있도록 투 명한 특성을 가져야 한다. 주로 터치스크린, LCD, OLED, 태양전 지 등 기기들에 필수적인 재료이다. 일반적으로 투명전극은 300 Ohm/□ 이하의 면저항, 80% 이상의 광투과도, 고내열성, 표면 평활성 또한 유연한 디스플레이에 대한 요구에 대한 휘어짐에 대 한 내구성 등을 필요로 한다. 기존의 디스플레이 분야에서 투명 전극으로 가장 널리 쓰이는 재료는 ITO와 같은 도평된 금속 산 화물이다. 스퍼터 공정으로 성막되는 ITO 전극은 외부의 충격에 쉽게 파손되어 면저항이 급속이 증가하는 단점이 지적되고 있다. 최근에는 나노 재료 연구의 발전에 따라 그래핀, CNT, 금속 나노 와이어, 금속 격자(Grid) 등의 고유한 특성을 가진 재료를 통한 투명전극들이 제안되고 있다[10]. ACPEL 소자의 여러 가지 특성 을 고려하여 사용되는 투명전극은 크게 금속 산화물, 금속, 탄소 구조체, 전도성 고분자를 활용하는 투명전극을 사용할 수 있다.

ITO는 현재 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 투명전도성
산화물(Transparent conducting oxide) 재료로써 Cubic bixbyite
결정 구조와 3.5 ~ 4.3 eV의 밴드 갭을 가진 n-type 반도체이다.
산화 인듐(In₂O₂)에 산화 주석(SnO₂)을 10 % 내외로 첨가하여 전

- 36 -

도성 및 투과도가 우수한 박막을 형성한다. 산화 인듐은 산소 공 동(oxygen vacancy)에 의해 생성된 자유전자로 인해 전도성을 가지게 된다. 산소 공동은 전도성을 유도하지만 일정 수준 이상 이 되면 결함으로 전자의 산란을 야기하고 전자 이동 경로를 방 해하여 전도성과 투과도를 감소시킨다. 이를 보완하기 위하여 +4 가의 주석을 첨가하여 +3가의 인듐을 치환함으로써 전기 전도도 를 향상 시킨다. 그러나 일정 수준 이상의 주석의 첨가는 산소 공 동(oxygen vacancy)의 감소와 Sn₂O_x와 같은 화합물의 석출로 인 하여 자유전자의 감소 및 전자의 이동을 방해한다. 그러므로 적 절한 수준의 산소 공동(Oxygen vacancy)과 주석의 첨가가 요구 된다. ITO 박막은 고진공의 스퍼터 공정으로 진행되며 In과 Sn 이 치환되게 된다. 결정을 이루기 위하여 300 ~ 600 °C의 열처리 가 필요하다. ITO제조시 스퍼터링 공정 레이저 증착시 발생하는 기계적인 결함이 ITO 박막의 저항을 가져온다. 이로 인한 전도성 의 저하 등이 단점으로 지적된다. 경제적인 측면에서도 인듐 공 급이 제한적이어서 가격 상승의 단점과 최근의 요구되는 유연한 디스플레이 관련하여 ITO는 낮은 유연성, 지속적인 구부림에 의 한 결함과 저항의 급속한 증가는 ITO 전극이 보완하여야 할 단 점들 이다. 본 연구에서는 Indium Tin Oxide sputtering target(99.99 %)을 iNexus에서 구입하여 Radio Frequency

- 37 -

sputtering 법을 이용하여 투명전극이 코팅된 기판을 제작하였다. 이러한 ITO의 단점을 보완하기 위하여 투명 도전성 재료들에 대 한 연구가 진행 중이며, 3.4 eV의 밴드 갭을 가지고 있는 ZnO는 적외선 및 가시광선 투과율이 우수하고, 전기 전도성과 내구성이 우수하다. 낮은 온도에서도 성장시킬 수 있고, ITO에 비하여 생 산 원가가 비교적 낮아서 투명전극의 유망한 재료이다. 그러나 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막은 대기 중의 산소로 인한 전 기적 특성이 변하고, 고온에서 안정하지 못하여 아직까지는 ITO 를 완벽하게 대체하지 못 하는 실정이다. 이러한 ZnO의 단점을 보완하기 위하여 Al, Ga, In 등 불순물을 도평하여 전하 농도 및 전기 전도도를 높여 준다. 본 연구에서 사용된 Gallium doped Zinc Oxide sputtering target은 자체 제작하였고, Radio Frequency sputtering 법으로 투명전극이 코팅된 기판을 제작하 였다[25-26].

Ag NW(Sliver nanowire)는 은의 나노 사이즈 와이어 형태로 기판 위에 랜덤 네트워크로 이뤄지며, 금속 나노 와이어는 최근 에 활발하게 연구되고 있다. Ag NW는 전극 필름의 제조를 저렴 하게 할 수 있으며, 용액을 이용하여 roll-to-roll 공정을 통하여 박막 필름을 제조할 수 있는 장점이 있다. Ag NW는 높은 전도 성과 투과도를 가진 투명 전도성 소재이다. 은은 금속 중 비저항

- 38 -

이 가장 작고, 열에 안정적이며, 접촉저항(Contact resistance)이 낮아 우수한 전극 재료이다. Ag NW가 투명전극으로 우수한 점 은 다음과 같다. 용액의 형태로 인쇄공법이 가능하여 ITO에 비하 여 경제성이 우수하다. 전극필름으로 대량 생산이 가능하다. 저가 의 용액 공정으로 코팅 및 대면적화가 가능하다. 금속 특성에 의 한 유연한 기판에 적용이 가능하며, 지속적인 구부림에도 면저항 의 변화가 적어 유연한 전자소자에 ITO를 대체하여 적용이 가능 하다. 그러나 Ag NW가 ITO에 비하여 개선하여야 하는 단점은 Ag NW는 밀도 증가를 통하여 전도도를 향상시킬 수 있지만, 금 속의 특성상 직접 광을 투과하지 못하기 때문에 투과도가 감소하 고 광산란에 의한 탁도(Haze)가 증가한다. 와이어 형태로 인한 표면에 거칠기(Roughness)가 발생하고 효율 저하의 원인이 된다. 탁도와 거칠기는 Ag NW의 크기에 영향을 받을 수 있으며, Ag NW의 밀도를 조절하여 다양한 면저항을 구현할 수 있다. 그러나 면저항이 낮아질수록 Ag NW의 밀도가 증가하여 투과도가 낮아 지고 탁도가 증가하는 단점이 있다. 현재는 20 nm의 직경을 가지 는 Ag NW가 대량 생산되고 있어 여러 가지 문제점들을 해소하 여 터치스크린 등에 사용되고 있다. 본 연구에서 사용된 Ag NW 는 Aiden. Korea 사에서 제공받아 진행되었다[27-30].

금속 재료들 이외에도 가볍고 가공이 편리한 특성의 전도성 고

- 39 -

분자에 대한 투명전극 연구도 지속적으로 이루어지고 있다. 전도 성 고분자는 주 사슬이 불포화탄화수소 구조인 이중결합과 포화 탄화수소 구조인 단일결합이 교차하여 반복되는 구조를 가지고 있다. π공액 고분자라고도 한다. π공액 형태의 고분자가 구조에 존재하면 도핑에 의한 전자 밀도가 비편재화 되며, 전기도가 발 생하게 되어 전기가 흐를 수 있게 된다. Polvaniline, Polvpvrrole 등이 다양한 분야에 응용 되었지만 독성, 불용성의 문제로 현재 용액상의 PEDOT: PSS가 상업적으로 이용되고 있다. 전도성 고 분자의 단독 사용 시 낮은 전도도를 높이기 위하여 유기용매인 DMSO(Dimethyl Sulfoxide). NMP(N-methylpyrrolidone), EG(Ethylene Glycol), MeOH(Ethanol), IPA(Isopropyl Alcohol) 등을 추가적으로 첨가하여 전도성 향상을 위한 연구가 진행되고 있다. 이는 PEDOT:PSS의 Crystallinity를 개선시켜 10² ~ 10³ 배의 전도도 향상을 시켰다. 이로 인한 고분자 투명 전극을 이용 하여 유연한 전자 소자에 응용이 이뤄지고 있고, roll to roll 등의 대량 생상 공정이 가능하다. 그러나 가시광을 흡수하는 밴드갭을 가지고 있어 일정 수준 이상의 투과도 도달이 어렵고 공기 중에 서 급속히 산화되기 때문에 안정적인 기술 연구가 요구된다 [31-33]. 현재 시중에 시판되고 있는 상품으로는 Heraeus 사의 Clevios 제품군이 가장 대표적이며 Clevios PH 1000은 1000

- 40 -

S/cm의 높은 전도도를 구현할 수 있어 본 연구에서 투명전극으 로 사용되었다. 본 논문에서는 ITO, GZO, Ag NW, PEDOT:PSS 투명 전극을 적용한 ACPEL 소자를 제조하여 투명전극별 ACPEL 소자의 특성을 분석한다.



- 41 -

3.3 절연층 (Insulation Layer)

APCEL 소자에서의 절연층의 기능은 전계에 의한 발광 층의 절연 파괴를 제어하는 것으로 유전율이 높은 재료를 사용하며 유 전층(Dielectric Layer)의 기능도 한다. 유전층의 기능은 형광체 분말과 후면전극(Rear electrode)이 직접 인접하여 전류가 흐르는 것을 예방하는 절연체 기능, 형광체에서 발광하는 빛을 반사하는 기능, 높은 유전율의 재료를 사용함으로써 발광효율을 높이는 역 할을 한다. 일반적으로 사용되는 절연층 물질인 유전상수의 상대 적인 크기는 아래와 같다.

 $BaTiO_3 > KNbO_3 > SrTiO_3 > PbTiO_3$

절연층으로 요구되는 특성은 다음과 같다. 일반적으로 절연층 은 안정적인 ACPEL 소자의 구동과 절연 파괴를 방지하기 위하 여 전계에 의한 절연 파괴 강도(E_{BD})가 우수해야 한다. 또한 유전 손실(tanδ)이 낮아야한다. 유전 손실은 교류의 주파수, 전계의 세 기가 증가함에 따라 증가하며 일반적인 고주파 영역에서 유전 손 실이 증가한다. 유전 손실이 크고 적음은 절연물의 성능을 결정 하는 중요한 요소이다. 일반적으로 유전 손실이 적을수록 우수한

- 42 -

절연재가 된다. 유전 손실의 주요 원인으로는 물질의 불균일성, 유전여효, 히스테리시스 등으로 알려져 있다. 절연층의 재료는 강 한 전계 인가에 의한 구동 전압을 형성시키기 위해 유전상수(ɛ=ɛ oɛr)가 상대적으로 큰 물질이 절연 재료로 우수하다. 또한 절연 층 의 재료는 수분 및 누설 전류를 방지하기 위해 핀홀(Pinehole) 이 작아야 하며, 인접층과의 접착성이 좋아야 한다. 이러한 여러 가 지 절연층으로 요구되는 특성을 고려할 때, ACPEL 소자에서는 BaTiO₃가 절연층의 재료로 적합하다.

형광층과 절연층의 계면에 분포하는 전하량은 서로 같다. 식으 로 표시 하면 다음과 같다.

$$\varepsilon_p \bullet E_p = \varepsilon_d \bullet E_d$$

위의 식에서 ϵ_p 는 형광체 층의 비유전율, E_p 는 형광체 층에 인가된 전계, ϵ_d 는 절연층의 비유전율, E_d 는 절연층에 인가된 전 계이다. ACPEL 소자 전체에 인가되는 전압은 형광체 층과 절연 층에 인가되는 전압의 합으로 표현할 수 있다.

- 43 -

 $V_a = V_p + V_d = E_p \bullet L_p + E_d \bullet L_d$

위의 식에서 형광체 층에 인가되는 전기장 Ep를 계산 하면 다음과 같다.

$$E_p = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_d \cdot L_d + \epsilon_p \cdot L_p} \cdot V_a$$

위의 식에서 형광체의 전계는 절연층의 두께(L_d)가 작을수록 강해짐을 알 수 있다. 절연층은 고유전도율이 높아야 하고, 일정 수준 이상의 절연파괴강도를 가져야 한다. 반사 층의 역할을 하 기 위해서는 절연층은 흰색이어야 한다.



3.4 바인더 (Binder)

ACPEL 소자에서 인가되는 전압, 즉 형광체 입자에 인가되는 전압을 크게 하기 위해서는 고유전율의 바인더가 필요하다. 바인 더는 스크린 프린팅 공정으로 ACPEL 소자를 제작할 때, 형광체, 유전체 분말 등의 재료와 혼합하여 각 층을 형성한다. 이러한 바 인더는 사용되는 재료의 가공성이 우수하고, 형광체를 균일하게 분산시킬 수 있는 기능이 필요하다. 바인더의 주요 역할로는 전 류의 누설을 방지하고, 형광체에 인가되는 전계를 향상시켜 발광 효율 증가, ACPEL 소자의 구동 안정성 향상을 목적으로 한다. 바인더를 사용하여 형광체 층을 제조하면 형광체에 가해지는 전 압 V_p는 아래의 식과 같다.

$$V_p = E_p x L_p = \frac{\varepsilon_b x L_p}{\varepsilon_b x L_p + E_p x L_b} x V_a$$

위의 식에서 E_b는 바인더에 인가되는 전계, E_p는 형광체에 인 가되는 전계, L_b는 바인더의 두께, L_p는 형광체의 두께, ε_b는 바인 더의 비유전율, ε_p는 형광체의 비유전율, V_a는 인가되는 외부 전압, 형광체의 휘도를 향상시키기 위해서는 ε_b(바인더의 비유전율)가

- 45 -

큰 결합체의 사용이 중요하다. 바인더 물질로 사용되는 시아노 레진(Cyano resin)은 유전율이 높아 발광효율 향상을 촉진하고, 불화물 레진(Fluoride resin)은 접착력이 우수하여 소자의 내구성, 신뢰도 향상에 영향을 주는 것으로 조사된다.



- 46 -

3.5 후면 전극 (Rear Electrode)

후면전극은 빛이 투과하는 전면부의 ITO, GZO, Ag NW, PEDOT:PSS 등 다양한 투명전극과 함께 ACPEL 소자에 전압을 인가하면서 후면으로부터의 불필요한 외부 방출을 방지하는 역 할을 한다. 전도도가 높고 반사율이 높은 알루미늄 금속을 Vacuum thermal evaporation (진공증착) 하였다. 이러한 후면전 극은 후면으로 방출되는 빛을 반사시켜 발광 효율을 증가시킨다.



제 Ⅲ장 투명전극별 ACPEL 소자의 제작 및 실험

제 1절 전계발광 형광체 제작 및 특성 평가

1.1 형광체 시료의 합성

본 연구에서는 투명전극별 ACPEL 소자를 제작하기 위하여 발 광층에 고상반응법(Solid-reaction method)으로 합성한 황등색 발광의 ZnS:Mn, Cu 형광체를 ACPEL 소자 제작에 사용하였다. 본 연구에서 합성한 형광체는 ZnS를 모체로 하여 활성제인 Mn과 Cu를 각각 1 mol %, 0.1 mol %를 첨가하였다. 원료 물 질인 ZnS, MnS, CuS를 각각 전자천칭(OHAUS, AR2140)을 사 용하여 10⁻⁴ order까지 화학 당량비로 측정하고 막자사발 (mortar)을 이용하여 균일한 조성이 되도록 분쇄하고 혼합하였

- 48 -

다. 이렇게 혼합된 시료 분말을 석영 튜브에 담고 진공 펌프로 내부 공기를 제거하여 진공상태로 밀봉하였다. 이는 열처리 중 Zn와 S의 휘발에 의한 조성비의 변화를 방지하고자 함이다. 혼 합된 시료는 900 ℃에서 2시간 동안 소결하였다.



- 49 -

1.2 형광체 시료의 특성 평가

합성된 ZnS:Mn, Cu 형광체의 SEM 이미지는 주사전자현미경 (TESCAN, VEGA II LSU)을 이용하여 확인하였고, X-Ray Diffractometer(Rigaku, UltimaIV)를 이용하여 형광체의 XRD 스펙트 럼을 얻을 수 있었다. 또한 형광체의 흡수 발광 스펙트럼을 확인하기 위해 형광분광광도계(F-4500, Hitachi)를 사용하였다. 합성된 형광체 분말 ZnS:Mn, Cu는 [그림 8.] SEM 이미지에서 보이는 바와 같이 5 µm 내외의 크기를 가지며, 형광체의 크기는 휘도와 수명에 상관관계 를 가진다는 것을 앞서 설명하였다. 또한 전계발광을 이루기 위해서 Cubic 과 Hexagonal phase 가 공존하는 bi-phase 형태인 것을 [그립 9.] XRD 스펙트럼을 통해서 확인할 수 있었다. 마지막으로 형광체의 발광 피크는 586 nm를 가지며, 342 nm의 흡수 스펙트럼을 [그림 10.] PLPLE 그래프를 통하여 확인하였다.

- 50 -



- 51 -



[그림 8.] ZnS:Mn, Cu 형광체의 SEM 이미지

- 52 -



- 53 -



- 54 -

제 2절 ACPEL용 투명전극의 제작 및 특성 평가

2.1 ACPEL용 투명전극 개요

투명전극은 전력을 공급하면서 외부로 빛이 나올 수 있도록 투 명한 특성을 가져야 한다. 주로 터치스크린, LCD, OLED, 태양전 지 등 기기들에 필수적인 재료이다. 일반적으로 투명전극은 300 Ohm/□ 이하의 면저항, 80% 이상의 광투과도, 고내열성, 표면 평활성 또한 유연한 디스플레이에 대한 요구에 대한 휘어짐에 대 한 내구성 등을 필요로 한다. 본 연구에서는 대표적인 금속 산화 물 투명 전극에 해당하는 ITO와 Gallium을 도핑함으로써 전도도 를 향상시킨 금속 산화물 투명 전극인 GZO, 나노 크기의 와이어 형태를 지닌 금속 투명 전극인 Ag NW 및 대표적인 고분자 투명 전극인 PEDOT:PSS 등 4가지의 투명전극을 실험 및 상품에 상용 화되고 있는 Comeercial ITO 투명전극 기관과 비교 확인 및 특성 평가하였다.

- 55 -

2.2 ACPEL용 투명전극별 제작 및 기판 특성 평가

본 연구에서 사용된 투명전극을 분석하기 위해서 다음과 같 은 특성 평가를 진행하였다. 먼저 광학적인 특성을 분석하기 위 해서 UV-Vis spectrophotometer(Lambda 40, Perkin Elmer)를 통하여 300 nm ~ 900 nm의 영역에서 측정하였다.

아울러 본 연구에서는 Ag NW, PEDOT:PSS, ITO, GZO 전극 의 면저항을 van der Pauw 방법으로 확인하였다. [그림 11.]은 샘플의 저항을 측정하기 위해 반도체 산업현장에서 가장 폭넓 게 사용되고 있는 van der Pauw 방법에 의한 저항 측정 방법 을 보여주고 있다. 두개의 특성저항인 수직축의 Ra[그림 11.(a)], 수평축의 Rb[그림 11.(b)]를 파악하기 위하여 샘플 네 모퉁이에 silver paste를 사용하여 Ohmic Contact을 형성하였 다. 1 V의 정전압을 인가하여 각각의 전류를 측정하여 다음의 수식에 의해 특성저항을 계산하였다.

R_a = V_{34}/I_{12} , R_b = V_{14}/I_{23}

이렇게 구한 R_a 와 R_b 를 통해 van der Pauw 법칙을 통해 유 도된 다음 수식을 이용하여 면저항 R_s 를 확인하였다.

$$\exp(-\pi Ra/Rs) + \exp(-\pi Rb/Rs) = 1$$

- 56 -


[그림 11.] van der Pauw 방법에 의한 면저항 측정방법



- 57 -

2.2.1 ITO 투명전극의 제작 및 특성

[그림 12.]은 ITO 투명전극의 제작 과정을 나타내고 있다. 표면 처리(Surface treatment)를 위하여 10분간 Ozone cleaning 후 ITO Target(Indium Tin Oxide sputtering target, 99.99 %, iNexus)을 진공상태(10⁻⁶ torr)에서 90 W 로 RF Sputtering 하여 ITO가 코팅 된 투명한 기판을 제작하였다.

[그림 13.]는 본 연구에서 제작된 ITO 투명전극과 Commercial ITO 투명전극의 투과도를 비교한 스펙트럼이다. 제작된 ITO 투 명전극의 경우 가시광선 전 영역에 걸쳐 Commercial ITO 투명전 극보다 낮은 투과도 특성을 보이고 있다. 인간의 시인성이 우수한 영역인 550 nm에서 84.0 (%)로서 94. 5(%)의 투과도를 가지는 Commercial ITO 보다 낮은 투과도 특성을 보였다. ACPEL 소자 의 발광 파장인 586 nm에서는 83.1 (%)로서 95.2 (%)의 투과도를 가지는 Commercial ITO 보다 낮은 투과도 특성을 보였다. 또한 각 투명전극별 기판의 면저항을 비교하였을 때 제작된 ITO 투명 전극의 경우 121 Ω/□로 Commercial ITO 투명전극의 109 Ω/□에 유사한 수치의 면저항을 확인하였다.

- 58 -



- 59 -



- 60 -

2.2.2 Ag Nano-wire 투명전극의 제작 및 특성

[그림 14.]는 Ag NW 투명전극의 제작 과정을 나타내고 있다. 표면처리를 위하여 10분간 UV exposure 후 Ag NW solution(Aiden. Korea)을 45 (%) 비율로 합성한 후 스핀 코팅을 1500 rpm으로 30초간 시행하였다, 제작된 Ag NW 투명전극을 80 ℃에서 10분간 건조하여 Ag NW가 코팅된 투명한 기판을 제작하 였다.

[그림 15.]는 본 연구에서 제작된 Ag NW 투명전극과 Commercial ITO 투명전극의 투과도를 비교한 스펙트럼이다. Ag NW 투명전극의 경우 가시광선 전 영역에 걸쳐 Commercial ITO 투명전극 보다 높은 투과도 특성을 보이고 있다. 인간의 시인성이 우수한 영역인 550 nm에서 97.7 (%)로서 94.5 (%)의 투과도를 가 지는 Commercial ITO보다 높은 투과도 특성을 보였다. ACPEL 소자의 발광 파장인 586 nm에서 97.7 (%)로서 95.2 (%)의 투과도 를 가지는 Commercial ITO 보다 높은 투과도 특성을 보였다. 또 한 각 투명전극별 기판의 면저항을 비교하였을 때 Ag NW 투명 전극의 경우 238 요/□로 Commercial ITO 투명전극의 109 요/□보 다 높고 GZO 투명전극과 유사한 수치의 면저항을 확인할 수 있었 다.

- 61 -

[그림 16.]은 Ag NW 투명전극이 코팅된 기판을 전계 방사형 주 사전자현미경(JEOL, JEM-2100F)을 이용해 촬영한 것이다. Ag NW 투명전극의 Network를 확인할 수 있으며, Ag NW의 정량에 따라 투과도 및 면저항의 특성을 달리 할 수 있다.



- 62 -



- 63 -



- 64 -



[그림 16.] Ag NW 투명전극의 FE-SEM 이미지

- 65 -

2.2.3 GZO 투명전극의 제작 및 특성

[그림 17.]은 GZO 투명전극의 제작 과정을 나타내고 있다. 표면 처리(Surface treatment)를 위하여 10분간 Ozone cleaning 하였다. ZnO에 Ga₂O₃를 도핑하여 자체 제작한 Target을 사용하여 진공상 태(10⁻⁶ torr)에서 90 W로 RF Sputtering 하여 GZO 코팅된 투명 한 기판을 제작하였다.

[그림 18.]은 본 연구에서 제작된 GZO 투명전극과 Commercial ITO 투명전극의 투과도를 비교한 스펙트럼이다. GZO 투명전극의 경우 가시광선 전 영역에 걸쳐 Commercial ITO 투명전극 보다 높 은 투과도 특성을 보이고 있다. 인간의 시인성이 우수한 영역인 550 nm에서 98.3 (%)로서 94.5 (%)의 투과도를 가지는 Commercial ITO보다 높은 투과도 특성을 보였다. ACPEL 소자의 발광 파장인 586 nm에서 96.9 (%)로서 95.2 (%)의 투과도를 가지 는 Commercial ITO보다 높은 투과도 특성을 보였다. 또한 각 투 명전극별 기판의 면저항을 비교하였을 때 GZO 투명전극의 경우 275 Ω/□로 Commercial ITO 투명전극의 109 Ω/□보다 높은 수치 의 면저항을 확인하였다.

- 66 -



- 67 -





2.2.4 PEDOT:PSS 투명전극의 제작 및 특성

[그림 19.]는 PEDOT:PSS 투명전극의 제작 과정을 나타내고 있 다. 표면처리를 위하여 10분간 후 Ozone cleaning PEDOT:PSS(Clevios PH-1000, Heraeus) solution을 EG(Ethylene Glvcol)와 합성한 후 전면분포 후 스핀코팅을 1500 rpm으로 30초 간 시행하였다. 제작된 PEDOT:PSS 투명전극을 120 ℃에서 10분 간 건조하였으며, 우수한 전도도 향상을 위하여 EG(Ethylene Glycol) Drop method를 이용한 후처리(Post treatment)를 하였다. [그림 20.]은 본 연구에서 제작된 PEDOT:PSS 투명전극과 Commercial ITO 투명전극의 투과도를 비교한 스펙트럼이다. PEDOT:PSS 투명전극의 경우 가시광선 전 영역에 걸쳐 Commercial ITO 투명전극 보다 높은 투과도 특성을 보이고 있다. 인간의 시인성이 우수한 영역인 550 nm에서 96.5 (%)로서 94.5 (%)의 투과도를 가지는 Commercial ITO보다 높은 투과도 특성을 보였다. ACPEL 소자의 발광 파장인 586 nm에서 96.2 (%)로서 95.2 (%)의 투과도를 가지는 Commercial ITO보다 높은 투과도 특 성을 보였다. 또한 각 투명전극별 기판의 면저항을 비교하였을 때 PEDOT:PSS 투명전극의 경우 482 Ω/□로 Commercial ITO 투명 전극의 109 Ω/□보다 상당히 높은 수치의 면저항을 확인하였다.

- 69 -



- 70 -



- 71 -

2.2.5 ACPEL 소자의 투명전극별 특성 비교

[그림 21.]과 [표 3.]은 본 연구에서 제작된 ITO 투명전극, GZO 투명전극, Ag NW 투명전극, PEDOT:PSS 투명전극과 Commercial ITO 투명전극의 투과도를 종합적으로 비교한 스펙트 럼이다. 또한 각 투명전극별 기판의 면저항을 종합적으로 비교하 였다.



- 72 -



	면저항	투과도
ITO	우수	양호
Ag NW	양호	우수
GZO	양호	양호
PEDOT:PSS	저하	우수

[[]표 3.] 투명전극별 ACPEL 소자의 특성 비교

제 3절 ACPEL 소자의 제작

3.1 스크린 프린팅 방법에 의한 ACPEL 제작

스크린 프린팅 공정은 상온에서 비교적 간단한 공정으로 ACPEL 소자를 제작할 수 있는 방법으로 잘 알려져 있다. [그 림 22.]에서 나타난 것처럼 스크린 프린팅 방법으로 형광체, 유 전체까지 이 스크린 프린팅 공정을 통해서 제작이 가능하다. 본 연구에서는 황등색 발광의 형광체로 잘 알려진 ZnS:Mn, Cu 형 광체를 유기 바인더(ELK Corp. ELPR-530B)와 4.5 : 5.5의 질 량비로 혼합 후 진공 펌프를 이용하여 페이스트 내부의 기포를 제거하였다. 이는 스크린 프린팅 공정에서 균일한 도포가 이루 어지지 않고, 건조시 기포의 증발로 생긴 공극으로 인하여 소자 구동 시 고전압 인가로 인한 스파크 발생을 방지하여 소자의 수명을 확보하기 위한 방법이다. Glass 기판에 스크린 프린팅 방법으로 형광체를 2회 도포하였다. 이는 균일한 발광 층 형성 과 함께 형광체의 증가로 휘도 향상을 위해 중복하여 도포하는 것이다. 이후 강유전체로 알려진 BaTiO₃ paste(ELK Corp. ELPD-110C)를 3회 도포한다. 유전 층의 일정 이상의 두께를

- 74 -

확보함으로서 절연파괴를 방지하고자 함이다. 각 층의 프린팅 후 120 ℃에서 20분 이상 진공 오븐에서 건조하였다. 소자 구동 시 잔여 유기물 및 외부 오염물질로 인한 절연파괴(break down)를 방지하기 위함이다.



- 75 -



- 76 -

3.2 진공 증착 방법에 의한 후면 전극 제작

후면전국은 진공증착기를 이용하여 Aluminium을 증착하였다. [그림 23.]은 Aluminium을 증착한 Glass 기판과 Aluminium이 증착된 Glass 기판 상단에 BaTiO₃ 절연층이 스크린 프린팅 된 기판의 반사도 스펙트럼을 각각 보여준다. 분광광도계(Konica minolta, 3700A)를 이용하여 반사도를 측정하였으며, Aluminium만 증착되었을 경우 가시광 전 영역에서 90 % 이상 의 반사도를 나타내며, BaTiO₃ 절연층을 스크린 프린팅한 경우 80 % 400 nm 이상의 파장대에서 이상의 반사도를 나타내고 있 다. 이는 ACPEL 소자의 후면으로 발광하는 빛의 전면으로 반 사시켜 손실을 최소화시켜 발광 효율을 높이는데 기여한다.

- 77 -



- 78 -

제 4절 투명전극별 ACPEL 소자의 특성 실험

본 연구에서는 은 나노 와이어 투명전극을 이용하여 제작된 전계발광소자의 구동을 위해서 교류 전압 200 V_p, 주파수 1 kHz까지 공급 가능한 AC Power supply(신성기전)를 사용하여 전압 및 주파수에 변화에 따른 발광 특성의 변화를 비교하였다. 전계발광 스펙트럼은 Spectroradiometer(CS2000, Konica Minolta)를 사용하여 측정하였다. UV-Vis Spectrophotometer (Lambda 40, Perkin Elmer)를 통하여 측정하였다. [그림 24.]에 서는 본 연구에 사용된 전하 밀도의 전압 특성을 측정하기 위 한 회로의 구성을 보여주고 있다. 전하 밀도(charge density)의 전압 특성 측정은 Sawyer-Tower circuit을 기반으로 회로를 구 성하여 측정하였는데, 이때 0.47 μF의 센서 캐패시터를 사용하 였고 200 V_p, 400 Hz의 전압을 인가하였다.

- 79 -



[그림 24.] ACPLE 소자의 전하밀도 측정 회로도



- 80 -

4.1 투명전극별 ACPEL 소자 휘도 스펙트럼

4.1.1 ITO 투명전극 ACPEL 소자 휘도 스펙트럼

[그림 25.]은 ITO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 Top emitting 구조와 Bottom emitting 구조의 전계발광의 휘도를 측정 비교 하였다. 인가 전압을 200 V로 고정하고 주파수를 400 Hz 고 정시켰을 때의 발광 스펙트럼이다. ITO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광의 휘도는 Top emitting 구조가 Bottom emitting 구조보다 우수하게 측정되었다.







4.1.2 Ag NW 투명전극 ACPEL 소자 휘도 스펙트럼

[그림 26.]은 Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 Top emitting 구조의 전계발광의 휘도를 측정 하였다. 인가 전압을 200 V로 고정하고 주파수를 400 Hz 고정시켰을 때의 발광 스펙트럼이 다. Ag NW 투명전극을 스핀 코팅 방법으로 적용했을 때 접착력 이 부족하다. 따라서 형광체 paste의 스크린 프린팅 시 Ag NW 투 명 전극이 손실 및 탈피되는 현상이 발생하여, Top emitting 구조 의 ACPEL 소자로만 실험하였다.



- 83 -



- 84 -

4.1.3 GZO 투명전극 ACPEL 소자 휘도 스펙트럼

[그림 27.]은 GZO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 Top emitting 구조와 Bottom emitting 구조의 전계발광의 휘도를 측정 비교 하였다. 인가 전압을 200 V로 고정하고 주파수를 400 Hz 고 정시켰을 때의 발광 스펙트럼이다. GZO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광의 휘도 또한 Top emitting 구조가 Bottom emitting 구조보다 우수하게 측정되었다.



- 85 -





4.1.4 PEDOT: PSS 투명전극 ACPEL 소자 휘도 스펙트럼

[그림 28.]은 PEDOT:PSS 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 Top emitting 구조와 Bottom emitting 구조의 전계발광의 휘도를 측정 비교 하였다. 인가 전압을 200 V로 고정하고 주파수를 400 Hz 고정시켰을 때의 발광 스펙트럼이다. PEDOT:PSS 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광의 휘도 역시 Top emitting 구조 가 Bottom emitting 구조보다 우수하게 측정 되었다. 이는 Top emitting 구조의 ACPEL 소자가 투명한 기판을 투과한 손실 없이 직광하기 때문에 더욱 밝게 측정되는 것으로 추정한다.







4.1.5 투명전극별 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트럼 특성 비교

[그림 29.]과 [그림 30.]은 본 연구에서 제작된 ITO GZO, Ag NW, PEDOT:PSS 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자의 EL 발 광 스펙트럼을 종합적으로 비교한 것이다. ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자에서 가장 우수한 EL 스펙트럼을 확인하였으며, Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자가 두 번째로 우수했고, GZO 투명전극과 PEDOT:PSS 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자들 의 EL 발광 스펙트럼은 상호 유사했으나 Bottom emitting 구조에 서 GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트럼이 우수하게 나타난 것을 확인하였다. 또한 모든 투명전극을 적용한 ACPEL 소자에서 Top emitting 구조의 ACPEL 소자가 Bottom emitting 구조의 소자보다 EL 발광 스펙트럼이 우수한 것을 확인 할 수 있었다.

- 89 -



- 90 -



- 91 -

4.2 구동 전압 변화에 따른 투명전극별 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

4.2.1 ITO 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 31.]과 [그림 32.]는 각각 ITO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수를 400 Hz로 고정하고 인가 전압을 100 V에서 275 V(Top emitting 구조), 400 V(Bottom emitting 구조)까지 변 화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. ITO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광 휘도는 인가된 전압에 지수함수적으로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 인가전압의 증가에 따른 강한 전계가 인가될수록 가속하는 전자의 수가 증가하고 이로 인한 발 광 중심 전자의 Impact 기회가 증가하여 발광 휘도가 증가하는 것 이다.

- 92 -


- 93 -



- 94 -

4.2.2 Ag NW 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 33.]은 Ag NW 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수를 400 Hz로 고정하고 인가 전압을 100 V에서 275 V(Top emitting 구조)까지 변화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. Ag NW 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광 휘도 또한 인가 된 전압에 지수함수적으로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 인가 전압의 증가에 따른 강한 전계가 인가될수록 가속하는 전자의 수 가 증가하고 이로 인한 발광 중심 전자의 Impact 기회가 증가하여 발광 휘도가 증가하는 것이다.





- 96 -

4.2.3 GZO 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 34.]와 [그림 35.]는 각각 GZO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수를 400 Hz로 고정하고 인가 전압을 100 V에서 275 V(Top emitting 구조), 400 V(Bottom emitting 구조)까지 변 화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. GZO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광 휘도 또한 인가된 전압에 지수함수적으 로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 인가전압의 증가에 따른 강 한 전계가 인가될수록 가속하는 전자의 수가 증가하고 이로 인한 발광 중심 전자의 Impact 기회가 증가하여 발광 휘도가 증가하는 것이다.





- 98 -



- 99 -

4.2.4 PEDOT: PSS 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 36.]과 [그림 37.]은 각각 PEDOT:PSS 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수를 400 Hz로 고정하고 인가 전압을 100 V에서 275 V(Top emitting 구조), 400 V(Bottom emitting 구 조)까지 변화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. PEDOT:PSS 투 명전국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광 휘도 또한 인가된 전압 에 지수함수적으로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 인가전압의 증가에 따른 강한 전계가 인가될수록 가속하는 전자의 수가 증가 하고 이로 인한 발광 중심 전자의 Impact 기회가 증가하여 발광 휘도가 증가하는 것이다.





- 101 -



구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Bottom emitting)

- 102 -

4.2.5 투명전극별 ACPEL 소자의 구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼 특성 비교

[그림 38.]과 [그림 39.]는 본 연구에서 제작된 ITO GZO, Ag NW, PEDOT:PSS 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼을 종합적으로 비교한 것이다. ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자에서 가장 우수한 EL 스펙트 럼을 확인하였으며, Ag NW 투명전극과 GZO 투명전극을 각각 적 용한 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트럼이 다음을 이었으며, PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트 럼이 가장 낮은 것을 확인하였다.

또한 모든 투명전극을 적용한 ACPEL 소자에서 구동 전압의 변화 에 따라 EL 발광의 휘도가 지수함수적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

- 103 -



- 104 -



- 105 -

4.3 구동 주파수 변화에 따른 투명전극별 ACPEL

소자의 발광 스펙트럼

4.3.1 ITO 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 40.]과 [그림 41.]은 각각 ITO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압을 200 V로 고정하고 인가 주파수를 50 Hz 에서 1 kHz까지 변화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. ITO 투명전 국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광의 휘도는 주파수에 선형적 으로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 주파수의 증가에 따른 전 자-정공 재결합 기회의 증가로 설명이 가능하다. 이는 인가 주파수 의 증가에 따른 발광 중심에 기여하는 전자 정공의 수가 증가함으 로 발광 휘도가 증가할 수 있다.

- 106 -



- 107 -



- 108 -

4.3.2 Ag NW 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 42.]는 Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압을 200 V로 고정하고 인가 주파수를 50 Hz 에서 1 kHz까지 변화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. Ag NW 투명전극을 적 용한 ACPEL 소자의 전계발광의 휘도는 주파수에 선형적으로 의 존하는 경향을 보이는데 이것은 주파수의 증가에 따른 전자-정공 재결합 기회의 증가로 설명이 가능하다. 이는 인가 주파수의 증가 에 따른 발광 중심에 기여하는 전자 정공의 수가 증가함으로 발광 휘도가 증가할 수 있다.



- 109 -



- 110 -

4.3.3 GZO 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 43.]과 [그림 44.]는 각각 GZO 투명전국을 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압을 200 V로 고정하고 인가 주파수를 50 Hz 에서 1 kHz까지 변화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. GZO 투명전 국을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광의 휘도는 주파수에 선형적 으로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 주파수의 증가에 따른 전 자-정공 재결합 기회의 증가로 설명이 가능하다. 이는 인가 주파수 의 증가에 따른 발광 중심에 기여하는 전자 정공의 수가 증가함으 로 발광 휘도가 증가할 수 있다.





- 112 -



- 113 -

4.3.4 PEDOT: PSS 투명전극 ACPEL 소자의 발광 스펙트럼

[그림 45.]과 [그림 46.]은 각각 PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 전압을 200 V로 고정하고 인가 주파수를 50 Hz 에서 1 kHz까지 변화 시켰을 때의 EL 발광 스펙트럼이다. PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전계발광의 휘도 는 주파수에 선형적으로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 주파수 의 증가에 따른 전자-정공 재결합 기회의 증가로 설명이 가능하다. 이는 인가 주파수의 증가에 따른 발광 중심에 기여하는 전자 정공 의 수가 증가함으로 발광 휘도가 증가할 수 있다.





[그림 45.] PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 구동 주파수 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Top emitting)

- 115 -



구동 주파수 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼(Bottom emitting)

- 116 -

4.3.5 투명전극별 ACPEL 소자의 구동 주파수 변화에 따른 EL 발광 스펙트럼 특성 비교

[그림 47.]과 [그림 48.]은 본 연구에서 제작된 ITO GZO, Ag NW, PEDOT:PSS 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자에 구동 전압을 200 V로 고정하고, 구동 주파수 변화에 따른 EL 발광 스펙 트럼을 종합적으로 비교한 것이다. 구동 전압 변화에 따른 EL 발 광 스펙트럼에서와 마찬가지로 ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자에서 가장 우수한 EL 스펙트럼을 확인하였으며, Ag NW 투명 전극과 GZO 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광 스 펙트럼이 다음을 이었으며, PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 EL 발광 스펙트럼이 가장 낮은 것을 확인하였다. 또한 모든 투명전극을 적용한 ACPEL 소자에서 구동 주파수의 변 화에 따라 EL 발광의 휘도가 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

- 117 -



- 118 -



- 119 -

4.4 투명전극별 ACPEL 소자의 전하밀도

ACPEL 소자의 휘도(Brightness)는 발광층(Phosphor layer) 내 부에서 이동된 전하량에 비례한다. 전하량이 많으면 많을수록 전 자들이 발광센터(luminescent center)와 충돌할 수 있는 확률이 증가하기 때문에 EL 소자의 발광 휘도를 높이기 위해서는 발광 층 내부로 이동하는 전하량을 증가시켜야 한다. 그러나 아무리 많은 전자들이 발광센터로 이동하여도 발광센터의 들뜸 확률이 낮다면 고휘도는 기대하기 어렵다. 발광센터의 들뜸 확률은 고 에너지(high energy)전자가 갖는 에너지함수이고, 이 에너지는 가 해진 전기장과 전자의 평균 자유행로의 곱으로 표현할 수 있다. 결국 EL 소자의 발광 휘도를 높이기 위해서는 이동 전하밀도와 형광체 물질의 결정성이 요구된다. ITO 투명전극, GZO 투명전극, Ag NW 투명전극, PEDOT:PSS 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자의 전압대비 전하밀도를 측정하였다.

- 120 -

4.4.1 ITO 투명전극 ACPEL 소자의 전하밀도

ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전압대비 전하밀도를 측정 하였다. Sawver-Tower 회로를 이용하여 전압 변화에 따른 전하밀도를 확인하고, 이에 대한 전기적 특성을 분석하였다. 일관 되게 전압의 증가에 따라 휘도에 기여하는 축적되는 전하량도 증 가 하고 있음을 알 수 있다. 이는 전압의 증가에 따라 에너지도 증가하여 Curve의 Integration도 증가한다는 것을 알 수 있다. $L = L_0 \exp[-(V_0/V)^{1/2}]$ 과의 관계에서처럼 휘도의 증가와 유사하 게 전하량의 증가도 나타낼 수 있다. [그림 49.]를 통해서 ITO 투 명전극을 적용한 Top emitting 구조의 ACPEL 소자의 최대 전하 밀도는 200 V에서 1.08 nC/cm² 이며, 0 V 에서의 잔류 전하밀 도는 0.108 nC/cm² 으로 확인되었다. ITO 기반 소자 에서는 42 V의 순방향 전압과 - 45 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전 하가 전달되기 시작하였다. [그림 50.]에서 볼 수 있듯이 Bottom emitting 구조인 경우 200 V에서 0.899 nC/cm² 이며, 0 V 에서 의 잔류 전하밀도는 0.104 nC/cm²으로 확인되었다. ITO 기반 소자 에서는 24 V의 순방향 전압과 - 20 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다.

- 121 -



- 122 -



- 123 -

4.4.2 Ag NW 투명전극 ACPEL 소자 전하밀도

Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 전압대비 전하밀도 를 측정 하였다. Sawyer-Tower 회로를 이용하여 전압 변화에 따른 전하밀도를 확인하고, 이에 대한 전기적 특성을 분석하였다. 일관되게 전압의 증가에 따라 휘도에 기여하는 축적되는 전하량 도 증가 하고 있음을 알 수 있다. 이는 전압의 증가에 따라 에너 지도 증가하여 Curve의 Integration도 증가한다는 것을 알 수 있 다. $L = L_0 \exp[-(V_0/V)^{1/2}]$ 과의 관계에서처럼 휘도의 증가와 유 사하게 전하량의 증가도 나타낼 수 있다. [그림 51.]를 통해서 ITO 투명전극을 적용한 Top emitting 구조의 ACPEL 소자의 최 대 전하밀도는 200 V에서 1.19 nC/cm² 이며, 0 V 에서의 잔류 전하밀도는 0.129 nC/cm² 으로 확인되었다. ITO 기반 소자 에 서는 20 V의 순방향 전압과 - 24 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다.

- 124 -



- 125 -

4.4.3 GZO 투명전극 ACPEL 소자 전하밀도

GZO 투명전극을 이용한 ACPEL 소자의 전압대비 전하밀도를 측정 하였다. Sawver-Tower 회로를 이용하여 전압 변화에 따른 전하밀도를 확인하고, 이에 대한 전기적 특성을 분석하였다. GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자 또한 일관되게 전압의 증가에 따라 휘도에 기여하는 축적되는 전하량도 증가 하고 있음을 알 수 있다. 이는 전압의 증가에 따라 에너지도 증가하여 Curve의 증가한다는 것을 알 수 Integration도 있다. $L = L_0 \exp[-(V_0/V)^{1/2}]$ 과의 관계에서처럼 휘도의 증가와 유사하 게 전하량의 증가도 나타낼 수 있다. [그림 52.]를 통해서 GZO 투명전극을 적용한 Top emitting 구조의 ACPEL 소자의 최대 전 하밀도는 200 V에서 1.13 nC/cm² 이며, 0 V 에서의 잔류 전하 밀도는 0.085 nC/cm² 으로 확인되었다. GZO 기반 소자 에서는 18 V의 순방향 전압과 - 19 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다. [그림 53.]에서 볼 수 있듯이 Bottom emitting 구조인 경우 200 V에서 0.803 nC/cm² 이며, 0 V 에서의 잔류 전하밀도는 0.050 nC/cm²으로 확인되었다. GZO 기반 소자 에서는 16 V의 순방향 전압과 - 22 V의 역방향 전압 에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다.

- 126 -



- 127 -



- 128 -
4.4.4 PEDOT:PSS 투명전극 ACPEL 소자 전하밀도

PEDOT: PSS 투명전극을 이용한 ACPEL 소자의 전압대비 전하 밀도를 측정 하였다. Sawver-Tower 회로를 이용하여 전압 변화 에 따른 전하밀도를 확인하고, 이에 대한 전기적 특성을 분석하였 다. PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자 또한 일관되게 전압의 증가에 따라 휘도에 기여하는 축적되는 전하량도 증가 하 고 있음을 알 수 있다. 이는 전압의 증가에 따라 에너지도 증가하 여 Curve의 Integration도 증가한다는 것을 알 수 있다. $L = L_0 \exp[-(V_0/V)^{1/2}]$ 과의 관계에서처럼 휘도의 증가와 유사하 게 전하량의 증가도 나타낼 수 있다. [그림 54.]를 통해서 GZO 투명전극을 적용한 Top emitting 구조의 ACPEL 소자의 최대 전 하밀도는 200 V에서 1.16 nC/cm² 이며, 0 V 에서의 잔류 전하 밀도는 0.203 nC/cm² 으로 확인되었다. PEDOT:PSS 기반 소자 에서는 32 V의 순방향 전압과 - 25 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다. [그림 55.]에서 볼 수 있듯이 Bottom emitting 구조인 경우 200 V에서 0.467 nC/cm² 이며, 0 V 에서의 잔류 전하밀도는 0.010 nC/cm²으로 확인되었다. PEDOT: PSS 기반 소자에서는 10 V의 순방향 전압과 - 38 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다.

- 129 -



- 130 -



- 131 -

4.4.5 투명전극별 ACPEL 소자의 전하밀도 특성 비교

[그림 56.]은 본 연구에서 제작된 ITO GZO, Ag NW, PEDOT: PSS 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자의 전압대비 전 하밀도 스펙트럼을 종합적으로 비교한 것이다. Top emitting 구조 를 가진 ACPEL 소자의 전하밀도 비교 그래프에서 ITO 투명전극 을 적용한 ACPEL 소자의 휘도가 200 V 인가 전압에서 가장 우수 했으며, PEDOT:PSS, GZO, Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자가 각각 뒤를 이었다. 또한 ACPEL 소자가 구동되기 시작하는 Threshold Voltage를 평균값으로 비교했을 때 GZO, Ag NW, PEDOT: PSS, ITO 순으로 낮았다. [그림 57.]에서 나타나듯이 Bottom emitting 구조를 가진 ACPEL 소자의 200 V 인가 전압에 서의 EL 발광 휘도는 ITO, GZO, PEDOT: PSS 투명전극을 각각 적용한 ACPEL 소자의 순으로 높았다. 또한 ACPEL 소자가 구동 되기 시작하는 Threshold Voltage를 평균값으로 비교했을 때 Top emitting 구조를 지닌 ACPEL 소자와 동일하게 GZO. PEDOT:PSS, ITO 순으로 낮았다.

- 132 -



- 133 -



- 134 -

4.5 투명전극별 ACPEL 소자의 발광 이미지

[그림 58.]은 ITO, GZO, Ag NW, PEDOT:PSS 투명전극을 각 각 적용한 ACPEL 소자의 발광 및 비발광 이미지이다.



[그림 58.] ACPEL 소자의 발광 및 비발광 이미지

- 135 -

Ⅳ장 결과 및 고찰

제 1절 ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석

[그림 59.]는 ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성을 분 석한 것을 보여준다. 형광체의 제작 및 특성, ITO 투명전극의 제 작 과정 및 투과도(Transmittance) 특성 분석, 면저항(Sheet resistance)을 측정 분석 하였다. 광학적인 특성으로는 Top emitting 구조와 Bottom emitting 구조의 ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 Intensity Spectrum, 구동 전압 변화에 따른 EL Intensity Spectrum, 구동 주파수 변화에 따른 EL Intensity Spectrum을 분석하였다. 전기적인 특성으로는 전하밀도를 분석하 였다.

- 136 -



[그림 59.] ITO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석



- 137 -

제 2절 Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석

[그림 60.]은 Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 을 분석한 것을 보여준다. 형광체의 제작 및 특성, Ag NW 투명전 극의 제작 과정 및 투과도(Transmittance) 특성 분석, 면저항 (Sheet resistance)을 측정 분석 하였다. 광학적인 특성으로는 Top emitting 구조의 Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 Intensity Spectrum, 구동 전압 변화에 따른 EL Intensity Spectrum, 구동 주파수 변화에 따른 EL Intensity Spectrum을 분 석하였다. 전기적인 특성으로는 전하밀도를 분석하였다.

- 138 -



[그림 60.] Ag NW 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성



- 139 -

제 3절 GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석

[그림 61.]은 GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성을 분석한 것을 보여준다. 형광체의 제작 및 특성, GZO 투명전극의 제작 과정 및 투과도(Transmittance) 특성 분석, 면저항(Sheet resistance)을 측정 분석 하였다. 광학적인 특성으로는 Top emitting 구조와 Bottom emitting 구조의 GZO 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 Intensity Spectrum, 구동 전압 변화에 따른 EL Intensity Spectrum, 구동 주파수 변화에 따른 EL Intensity Spectrum을 분석하였다. 전기적인 특성으로는 전하밀도를 분석하 였다.

- 140 -





- 141 -

제 4절 PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특성 분석

[그림 62.]는 PEDOT:PSS 투명전극을 적용한 ACPEL 소자의 특 성을 분석한 것을 보여준다. 형광체의 제작 및 특성, PEDOT:PSS 투명전극의 제작 과정 및 투과도(Transmittance) 특성 분석, 면저 항(Sheet resistance)을 측정 분석 하였다. 광학적인 특성으로는 Top emitting 구조와 Bottom emitting 구조의 PEDOT:PSS 투명 전극을 적용한 ACPEL 소자의 Intensity Spectrum, 구동 전압 변 화에 따른 EL Intensity Spectrum, 구동 주파수 변화에 따른 EL Intensity Spectrum을 분석하였다. 전기적인 특성으로는 전하밀도 를 분석하였다.

- 142 -



• 발광층에 Solid reaction method 으로 합성 • ZnS를 모체로 활성제 : Mn, Cu 첨가 • Sintering Orange color : ZnS : Mn, Cu / Cubic & Hexagonal bi-phase

• PEDOT:PSS 투명전극 적용 ACPEL • EL Intensity Spectrum : @ 200 V / 400 Hz, 1.5 ~ 2.5 cd/m² • 전압 변화에 따른 EL Intensity : @ 400 Hz @ 100 ~ 400 V, exponential increase • 주파수 변화에 따른 EL Intensity : @ 200 V @ 50 ~ 1 kHz, linear increase

PEDOT:PSS solution + E.G. (Ethylene Glycol)
Spin coating : 1500 rpm, 30 s / Post treatment(Drop method)
Transmittance : @ 550 / 586 nm, 96.5 / 96.2 %
Sheet resistance : 482 Ω/□

Surface treatment : Ozone cleaning / 10 min

• Charge density : @ 200 V / 1.16 nC/cm²

Phosphor

Transparent Electrode

광학적특성

전기적 특성

- 143 -

제 V 장 결 론

본 연구에서는 ACPEL 소자 기술 개발이 시작된 지는 오래되 었으나 상용화의 초기단계로 연구개발 및 사용화가 느린 분야인 ACPEL 소자 분야의 상용화를 위하여 ACPEL 소자 제작의 필수 적인 형광체의 제작 및 ITO 투명전극, GZO 투명전극, Ag Nano wire 투명전극, PEDOT:PSS 투명전극을 자체적으로 제작하였다. 제작된 형광체와 다양한 투명전극을 이용하여 각각 제작된 ACPEL 소자는 기존의 Bottom emitting 구조와 새로운 Top emitting 구조로 제작하였다. 각각의 Bottom emitting 구조와 Top emitting 구조로 제작된 투명전극별 ACPEL 소자는 광학적 특성으 로는 투명전극별 Bottom emitting 구조와 Top emitting 구조로 구 분하여 인가되는 구동 전압 변화별 EL Intensity를 측정하고 비교 하였다. 또한 구동 주파수 변화별 EL Intensity를 측정하고 비교 하였다. 전기적인 특징으로는 투명전극별 Bottom emitting 구조와 Top emitting 구조로 구분하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 전압변화에 따른 전하밀도를 측정 비교하였다. 또한 교류전압을

- 144 -

인가한 다양한 투명전극별 ACPEL 소자의 휘도의 위상 변화를 측 정 비교하였다.

형광체 제작은 고상 반응법으로 합성한 ZnS를 모체로 활성제 Mn, Cu를 첨가하여 스크린 프린팅 공정으로 전계발광소자를 제작 하여 특성 평가를 실시하였다. 각각의 투명전극 사이에 형광체를 도표하여 발광층을 형성하였다. 자체 제작된 ITO, GZO, Ag Nano wire, PEDOT:PSS은 Commercial ITO와 특성을 비교 분석하였 다. 각 투명전극별 면저항을 Source Meter(2401, Keithley)로 측 정하였다. Commercial ITO 투명전극의 경우 109 Ω/□, 제작된 ITO 투명전극의 경우 121 Ω/□. GZO 투명전극의 경우 275 Ω/□. Ag NW 투명전극의 경우 238 Ω/□, PEDOT:PSS 투명전극의 경 우 482 Ω/□ 로 측정되었다. 각 투명전극별 투과도를 UV/VIS Sprectrometer(Lambda 40, Perkin Elmer)로 측정하였다. 인간의 시인성이 가장 우수한 550 nm 파장에서 Commercial ITO 투명전 극의 경우 투과도 94 %, 제작된 ITO 투명전극의 경우 투과도 84 %, GZO 투명전극의 경우 투과도 98 %, Ag NW 투명전극의 경 우 투과도 97 %, PEDOT: PSS 투명전극의 경우 투과도 96 %로 측정 되었다. ZnS:Mn, Cu 형광체의 발광 파장인 586nm 파장에 서 Commercial ITO 투명전극의 경우 투과도 95 %, 제작된 ITO 투명전극의 경우 투과도 83 %, Ag NW 투명전극의 경우 투과도

- 145 -

97 %, GZO 투명전국의 경우 투과도 97 %, PEDOT:PSS 투명전 국의 경우 투과도 96 % 로 측정 되었다. 오실로스코프를 이용하 여 인가전압의 파형 변화에 따른 휘도의 변화를 비교함으로써 ITO 및 Ag NW, GZO, PEDOT:PSS 투명전국을 각각 적용한 ACPEL 소자의 휘도(Luminance)는 발광층(Phosphor layer) 내부에서 이동 된 전하량에 비례한다. 전하량이 많으면 많을수록 전자들이 발광센 터(luminescent center)와 충돌할 수 있는 확률이 증가하기 때문에 EL 소자의 발광 휘도를 높이기 위해서는 발광층 내부로 이동하는 전하량을 증가시켜야 한다. 전하밀도 각 투명전국별 형광층과 절 연층의 계면에 분포하는 전하량을 측정하였다.

자체 제작된, ZnS:Mn Cu 형광체와 ITO 투명전극, GZO 투명전 극, Ag Nano wire 투명전극, PEDOT:PSS 투명전극을 이용하여 제작된 Bottom emitting 구조와 Top emitting 구조의 ACPEL 소 자의 다양한 전기적, 광학적 특성 분석은 교류형 후막 전계발광소 자(ACPELD)의 실용화 및 상업화에 실질적이고 기초연구가 되었 다고 판단된다.

- 146 -

제 Ⅵ 장 참고 문헌

 D.R. Vij, Handbook of Electroluminescence Materrials, Bristol, Institute of Physical Publishing. (2004)

[2] Y.A.One Electroluminescence Display, Singapore, World Scientific. (1995)

[3] C. Schrage, Flexible and Transparent SWCNT Electrode for Alternating Current Electroluminescence Device, ACS Appl. Mater. Interface, 1. (2005)

[4] D. R. Cairns, Electromechanical properties df transparent conducting substrates for flexible eletronic displays, Proc., IEEE, 92 (2005)

[5] L. Hu, Electrowetting devices with transparent single-walled carbon nanotube electrode, Appl. Phys. Lett.,90. (2007)

[6] Y. Ono, N. Shiraga, H. Kadokura, and K. Yamada, Elctro.Inform. Commum. Eng., Tech. Rep., vol. 89, no. 378 (1990)

- 147 -

[7] P. Bong Je, Electroluminescence enhancement of white ACPEL device by the development of red emitting EL phosphorn and the modification of device structure, 32, (2009) [8] P. Gorrn, Towards see through display: fully transparent thin film transistors driving transparent organic light emitting diodes, Apv. Mater., 18 (2006)

[9] W. M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, Handook, Boca Raton, CRC Press (1999).

[10] D. S. Hecht, Emerging Transparent Electrode Based on Thin Film of Acrbone Nanotubes, Garphene, and Metallic Nanostructures, Adv. Mater., 23 (2011)

[11] Kang, M.-G.; Guo, L. J. Nanoimprinted Semitransparent Metal Electrodes and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. AdV. Mater., 19, 1391–1396 (2007)

[12] Kumar, S.; Murthy, J. Y.; Alam, M. A. Percolating conduction in finite nanotube networks. Phys. ReV. Lett., 95, 066802 (2005)

[13] I. O'Connor , D. Sukanta , J. N. Coleman , Y. K. Gun'ko, Carbon, 47, 1983 (2009)

[14] R. C. Ropp, "Luminescence and the Solid State",

- 148 -

Elsevier, New York, USA (1991)

[15] B. Henderson, G. F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids," Clarendon Press, Oxford, (1989)

[16] H. W. Leverenz, " An introduction to luminescent of solid", Dover, New York, 333-337 (1968)

[17] Shannon, R. D. Acta Crystallogr, A32, 751 (1976)

[18] S. R. C. Vivekchand , K. C. Kam , G. Gundiah , A.

Govindaraj, A. K. Cheetham , C. N. R. Rao , J. Mater. Chem. 2005 , 15 , 4922 (2005)

[19] B. G. Yun, J. Electrochem. Soc., 157, (10) J364–370 (2010)

[20] J. A. Kechele et. al, Solid State Sci., 11, 537 (2009)

[21] M. Mikami et. al, key Eng. Mater., 403, 11 (2009)

[22] A.Vecht and N. J. Werring J. Phys. D3, 105 (1970)

[23] S. F. Hsu, C. C. Lee, S. W. Hwang and C. H. Chen, Appl. Phys. Lett., 86, 253508 (2005)

[24] M. Thomschke, R. Nitsche, M. Furno and Karl Leo,Appl. Phys., Lett. 94, 083303 (2009);

[25] T. Minami, H, Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., Volume 23, Part 2, Number 5 (1984)

- 149 -

- [26] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., Volume 24, Part 2, Number 10 (1985)
- [27] J.Y. Lee, S.T. Connor, Y. Cui and P. Peumans, Nano. Lett., Vol. 8, No. 2, 689–692 (2008)
- [28] X.Y. Zeng, Q.K. Zhang, R.M. Yu and C.Z. Lu, Adv. Mater., 22, 4484-4488 (2010)
- [29] C.H. Liu and X. Yu, Nanoscale. Res. Lett., 6:75, (2011)
- [30] L. Hu, H.S. Kim, J.Y. Lee, P. Peumans and Y. Cui, ACS. Nano., Vol. 4, No. 5, 2955 -2963 (2010)
- [31] X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M.Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M.Van der Auweraer, W. R. Salaneck, and M. Berggren, Chem.Mater., 18, 4354–4360 (2006)
- [32] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L.
 M.-Meskamp and K. Leo, Adv. Func. Mater., 21, 1076-1081, (2011)
- [33] D. Alemu, H.Y. Wei, K.C. Ho and C.W. Chu, Energy. Environ. Sci., 5, 9662 (2012)
- [34] Gordon, R. G. Criteria for Choosing Transparent
- Conductors. MRS Bull. 25, 52 57 (2000)
- [35] Lee, J. Y.; Connor, S. T.; Cui, Y.; Peumans, P. Solution-

- 150 -

Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. Nano Lett. 8, 689 - 692 (2008)

[36] Hu L, Kim HS, Lee J-Y, Peumans P, Cui Y: Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. ACS Nano 4:2955–2963 (2010)

[37] Tracton, A. A. Coatings Technology Handbook; Marcel Dekker Inc: New York (2005)

[38] H.F. Ivery, Advances in Electronics ana Electron Physics, Academic Press, New York (1966)

[39] Y.One, N. Shiraga, H. Kadokura, and K. Yamada, Electron. Inform. Commun. Eng., Tech. Rep., vol. 89, no.378 (1990)

[40] Destriau. G., J. chim. Phys., 33, 620 (1936)

[41] G. Blasse and B.C. Grabmaier, Luminesceent Materials,Springer. Verlag Berlin Heidelberg, New York (1994)

[42] L.E. Shea, R.K. Datta , J. Brown Jr, J. Electrochem. Soc.141 2198 (1994)

[43] J.S.Kim, H.I.Kang, W.N.Kim, J.I.Kim, J.C. Choi, H.L.Park,G.C.Kim, T.W.Kim, Y.H. Hwang, S.I.Mho, M.C.Jung, M.HanAppl Phys. Lett. 82 2029 (2003)

- 151 -

[44] A. Zeinert, Barthou C. P. Benalloul and J. Benoit,
Japanese Journal of Applied Physics. 35 3909, (1996)
[45] T. Inoguchi., "Stable high brightess thin film electroluminescent panel", SID 74 Digest, pp.84~85 (1974)



- 152 -

감사의 글

본 연구를 脫稿 하면서 직·간접적으로 연구에 도움을 주신 모 든 분들께 진심을 다하여 감사의 말씀을 드립니다. 이전의 두 번의 失敗의 경험이 있기에 더욱더 감사의 말씀을 더 합니다. 학문의 연구를 떠나, 참으로 세상의 삶은 여러분들의 도움과 애 정이 없이는 成功할 수 없다는 경험을 한 意味 있는 시간 이었 습니다. 먼저 적지 않은 負擔이셨을 텐데 많은 가르침과 조언 을 해주신 김종수교수님께 머리 숙여 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 발광연구소 여러 연구원들께도 감사의 말씀을 드립니다. 특히, 제 몸같이 수고를 아끼지 않은 이운호에게 지극히 감사의 말을 전합니다. 논문의 심사와 조언을 해 주신 조병권교수님, 김용현교수님, 김태훈박사님, 한재웅박사님께 진심을 다하여 감 사의 말씀을 드립니다. 바람 같은 사람을 믿어준 아내 최인숙에 게 감사의 말씀을 드립니다. 항상 걱정 해주시는 어머니, 항상 기도 해주시는 장인·장모님께도 감사의 말씀을 드립니다. 천국 에 계시는 아버님께도 감사의 말씀을 올립니다. 미령, 세령 두 자녀에게도 고맙다는 말을 전합니다. 인생의 멘토를 해주시는 정종덕선배께 머리 숙여 감사의 말씀을 드립니다. 다시한번 結 草啣環의 마음으로 감사드립니다. 장원태 拜上

- 153 -

