



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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

스크린 프린팅 방법으로 인쇄한
단일층 구조의 무기전계 발광소자의
특성에 관한 연구



2013년 2월

부경대학교대학원

인쇄공학과

신준하

공학석사학위논문

스크린 프린팅 방법으로 인쇄한
단일층 구조의 무기전계 발광소자의
특성에 관한 연구

지도교수 이 상 남

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2013년 2월

부경대학교대학원

인쇄공학과

신준하

신준하의 공학석사 학위 논문을 인준함.

2012년 2월 24일



주 심 공학박사 남 수 용 (인)

위 원 공학박사 신 동 윤 (인)

위 원 이학박사 이 상 남 (인)

목 차

목차	i
List of figures	iii
List of tables	iv
Abstract	v
1. 서 론	1
2. 이 론	4
2-1. EL의 정의와 분류	4
2-2. EL의 발광원리	6
2-2-1. 박막형 EL	6
2-2-2. 후막형 EL	8
2-3. 스크린 프린팅의 원리 및 특징	10
3. 실험	11
3-1. 샘플제작	11
3-1-1. 재료	11
3-1-2. 제작구조	12
3-1-3. 샘플의 명칭	14
3-1-4. 스크린 프린팅 공정	16
3-2. 측정	18

3-2-1. SEM 측정	18
3-2-2. XRD 측정	19
3-2-3. 발광 스펙트럼 측정	20
4. 결과 및 고찰	22
4-1. SEM 이미지를 이용한 성분 및 단면 분석	22
4-2. XRD 패턴을 통한 성분 분석	24
4-3. 발광스펙트럼 비교	25
4-3-1. 2 layer structure 샘플의 전압에 따른 발광세기 비교	25
4-3-2. 1 layer structure 샘플의 전압에 따른 발광세기 비교	27
4-3-3. 동일 비율의 상이한 구조 샘플에서 전압에 따른 비교	28
4-3-4. 발광 문턱값 비교	31
4-3-5. 발광 열화도 비교	33
5. 결 론	34
참고문헌	36

List of figures

Fig. 1. Mechanism of luminescence	4
Fig. 2. Characteristics of four types of EL devices	5
Fig. 3. Structure of a double-insulating-layer-type ac thin-film EL device	6
Fig. 4. AC power EL structure	8
Fig. 5. EL emission spectra of ac powder EL displays	9
Fig. 6. Structure of 2 layer ac power EL sample	12
Fig. 7. Structure of 1 layer ac power EL sample	13
Fig. 8. Fabrication of ac power EL sample by screen printing method	16
Fig. 9. Measure instrument of SEM	18
Fig. 10. Measure instrument of XRD	19
Fig. 11. Measurement system of electroluminescence spectrum	20
Fig. 12. Cross sectional SEM image of W1P1D sample	22
Fig. 13. Cross sectional SEM image of W1P1DH sample	23
Fig. 14. XRD pattern of ac power EL sample	24
Fig. 15. Comparison of emission intensity for 2 layer structure EL sample(thickness ratio)	25
Fig. 16. Comparison of emission intensity for 2 layer structure EL sample(weight ratio)	26
Fig. 17. Comparison of emission intensity for 1 layer structure EL sample(thickness ratio)	27
Fig. 18. Comparison of emission intensity for 1 layer structure EL sample(weight ratio)	28
Fig. 19. Comparison of emission intensity for different structure EL sample (T1P1D, T1P1DH)	29
Fig. 20. Comparison of emission intensity for different structure EL sample (T2P1D, T2P1DH)	30
Fig. 21. Comparison of emission intensity for different structure EL	

sample (all sample) 31
Fig. 22. Comparison of luminescence threshold for different structure EL
sample (all sample) 32
Fig. 23. Comparison of luminescence degradation for 1 layer structure
EL sample (all sample) 33



List of tables

Table 1. Material preparation for the EL film structure 11
Table 2. AC power EL sample list 14



I . Abstract

ZnS:(Cu,Al) thin film electroluminescence devices have been fabricated by screen printing method. BaTiO₃ was used to the dielectric material. The fabrication of the device has been made by a manual screen printing on variety of variables, the optimal conditions were set.

In this study, device structure was prepared in two ways. One structure is mixed with phosphor and dielectric material, another is printed separately each other. In case of separated structure was named to the 2 layer structure, phosphor, dielectric, rare electrode were stacked on the glass coated with ITO electrodes in order. In another case of mixed structure was named to the 1 layer structure.

There were two cases in the production of the sample. One was the sum of thickness of a phosphor layer and a dielectric layer fixed at 60 μ m. The other case fixed sum of weight. Phosphor within the device was set up to four times the proportion of the dielectric by controll thickness and weight of each layer.

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

1. 서론

정보화 시대가 도래함에 따라 정보의 양이 비약적으로 증대되고 이를 전달하기 위해 많은 매체들이 사용되어져 왔다. 이 중에서도 특히 디스플레이는 인간의 시각을 이용하여 다양한 환경에서 가장 효과적으로 정보를 주고 받는 매체로써 급격하게 발전이 이루어져왔다. 디스플레이는 TV, 휴대폰, 산업 현장 설비, 레이더를 비롯한 과학, 군사, 교통, 항공, 가정, 교육 등으로 그 사용분야가 점점 세분화되어져왔다. 최근에는 디스플레이에서 기본적인 정보전달의 기능 뿐만 아니라 3D, 더 나아가 4D 까지 한 기기에서 복합적인 기능을 수행할 수 있는 고급의 디스플레이가 요구되기도 한다. 이러한 추세에서 사용자들의 가장 두드러지는 요구는 종래의 CRT에 비해서 박막화, 경량화, 대면적화, 컬러의 고급화 등이 해당될 것이다.

1980년대 초부터 이러한 요구에 대응하기 위한 장치로 1927년 Bell Telephone Laboratories에서 처음 개발한 평판표시장치(FPD : flat-panel display)^[1]가 시장에 등장하였고 이후에 액정 표시장치(LCD : liquid crystal display), 플라즈마 디스플레이(PDP : plasma display panel), 전계방출 디스플레이(FED : field emission display), 전계 발광 디스플레이(ELD : electroluminescent device) 등이 출시되었다. 이 중 ELD는 형광체에 전계를 걸어주면 빛이 발생하는 전계발광 현상을 이용한 표시소자^{[2],[3]}로 종래의 LCD 방식의 광시야각이 갖지 못하는 단점을 보완할 수 있는 새로운 평판디스플레이로 부각되고 있다. ELD는 사용 재료의 종류에 따라 무기EL과 유기EL로 구분 지을 수 있고, 무기EL소자는 구조와 사용방법에 의해 박막형 전계발광 소자와 분산형 전계발광소자로 분류된다. 현재 다양한 분야에서 많이 응용되는 OLED(organic light emitting diode)와 대조적으로 무기EL소자는 고전압에서 구동하며, TFT(Thin Film Transistor)가 필요없어 상대적으로 대형화가 유리하고,

내구성이 높은 등의 장점을 가진다. 과거에는 수명과 휘도의 문제 등의 기술적 문제^[4]로 인해 휴대전화용 키패드 광원 등의 소형백라이트 기능에 한정되어 있었다.^{[5],[6]} 연구 및 기술개발에 의해 최근에 수명 5000~20000시간, 발광 강도는 $50\sim 90\text{cd}/\text{cm}^2$ 까지 개선되어 옥외 광고, 포스터 등으로 그 응용범위가 넓어졌지만 여전히 발광효율과 수명은 개선해야 할 과제로 남아있다^[7]. 본 연구에서는 이런 과제를 해결하기 위해 두 가지 관점으로 접근하였다.

첫 번째는 무기EL에 사용되는 재료에 대한 점이다. 무기EL에 있어서 발광체로 사용되는 황화아연계(ZnS) 화합물의 전계발광 현상은 1936년 G.Destriau에 의해 발견되었고^[8], 이 화합물에 의한 전계발광은 새로운 고체광원이 될만한 빠른 응답속도와 넓은 동작온도 등의 장점을 가지고 있었다. 하지만 황화아연계 화합물은 낮은 화학적 안정성에 의한 낮은 내구성, 짧은 수명, 낮은 발광 효율, 높은 구동 전압 및 유기 바인더를 이용한 짧은 수명 등의 단점을 가져서 이를 해결하기 위한 많은 연구와 개발이 이루어져왔다. 형광층과 유전층의 두께에 따라, 구동 전압 및 주파수에 따라 휘도가 관계된다는 것을 Philips Res^[10]를 비롯한 여러 연구자^{[11]~[13]}에 의해 보고되었는데, 이는 형광층 및 유전층의 두께가 두꺼워지면 그만큼 수명이 길어지지만 휘도는 저하된다는 것이다. 본 연구에서는 이러한 문제의 해결을 위하여 구조적인 측면에서 형광체 층과 유전체 층을 혼합하여 단층 인쇄하는 방법으로 발광 효율의 향상 여부와 기존의 무기EL 구조와 동일한 두께비율, 질량비율에서 비교하였을 때 전기, 광학적인 특성에 대해서 조사하였다.

두 번째는 인쇄 방법에 대한 점이다. PEMS(printed electro mechanical system)는 프린팅 공정기법으로 만들어진 기전소자를 의미하며 capacitor, inductor 등의 수동소자와 TFT 등의 능동 소자가 해당된다. 이러한 PEMS의 인쇄는 공정상의 적합성, 비용의 문제 등에 따라 적당한 인쇄 방법이 필요하다.^[14] 무기EL역시 PEMS에 속하고, 상온에서 제작할 수 있는 장점을 가지므로 본 실험에서는 다양한 조건을 변화시킬

수 있고, 쉽게 인쇄할 수 있는 스크린 프린팅 기법을 사용하였다. 스크린 프린팅의 기법에도 다양한 방법이 있지만 수동 스크린 기법을 이용하여 피인쇄체와의 간격, 스퀴지의 각도, 인쇄속도 등에 변수를 두어 최적의 조건을 설정하였다.

본 연구에서 중점을 두고자 한 것은 무기 발광 소재로 이루어진 소자에 일정 고정전압을 가했을 때, 1 layer 형식이 2 layer 형식의 적층구조와 동등하거나 그 이상의 효율을 내는 조건을 찾는 것이다. 따라서 이 1 layer 적층구조에서 발광 휘도가 2 layer 에 비하여 우수한 조건을 찾는다면 현재의 백라이트 광원보다 공정상의 편리함과 저비용화, 박막화에서 발전이 기대된다. 이에 스크린 프린팅 방법을 통해 유연한 기판이나 천과 같은 다양한 소재에 인쇄도 가능하므로 응용범위를 넓힐 수 있다.



2. 이 론

2-1. EL의 정의와 분류

발광(Luminescence)이라 함은 열, 화학, 바이오 등과 같은 에너지를 공급 받은 전자가 발광물질의 발광 중심(luminescent center)의 전자를 여기(Excitation)시키고, 이 여기된 상태의 전자가 바닥상태(Ground state)로 완화되면서 발생하는 에너지를 빛의 형태로 방출하는 것을 말한다. 이 중 EL(Electroluminescent)현상은 상기 언급한 에너지의 종류 중 에너지 공급이 전기의 형태를 띠는 것인데, 발광중심을 전자를 여기시키는 전자를 고 전기장에 의해 가속시키는 것이 특징이다.

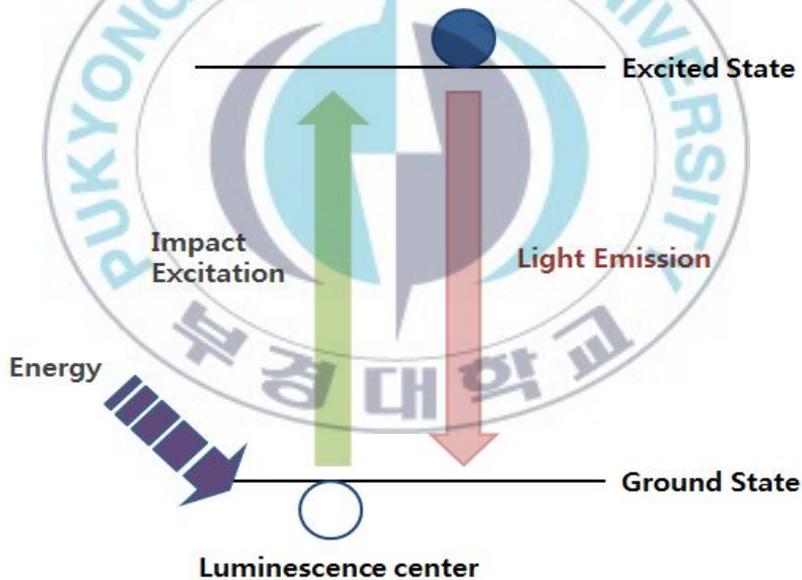


Fig. 1. Mechanism of luminescence

EL 현상을 이용한 디스플레이를 통틀어 ELD(Electroluminescent Display)라 부르고 ELD는 구동방식에 따라 AC 와 DC 로 구분할 수 있

다. 또한 사용하는 발광재료의 형태 및 공정에 따라서 분산형과 박막형으로 나눌 수 있는데, 분산형 ELD는 구조적으로 발광층이 형광체 분말을 유전체에 분산시킨 형태를 말하고, 기본 구조는 황화아연계 형광체를 바인더의 역할을 하는 유전체에 분산시켜서 20~100 μm 의 발광층을 형성하는 것을 특징으로 한다. 박막형 ELD는 균일한 박막으로 구성되어 있으며 이 중 AC구동 박막형 ELD는 표시장치로의 응용을 위한 연구가 가장 활발하게 일어나고 있다.



Fig. 2. Characteristics of four types of EL devices

2-2. EL 의 발광원리

2-2-1. 박막형 EL

박막형 EL(Thin Film EL)은 Fig. 3과 같이 기본적으로 발광층의 위 아래 양쪽으로 절연층이 형성되어 있는 구조를 가지고 있다.

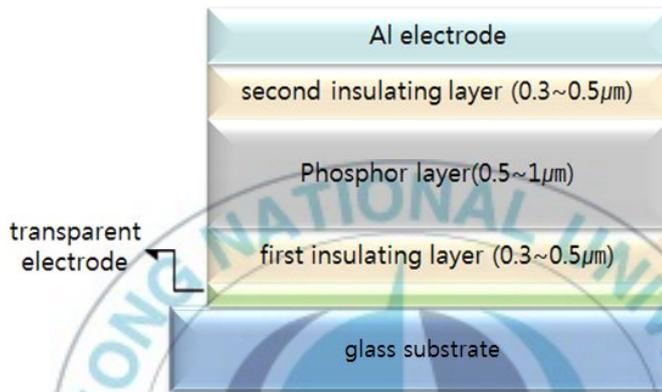


Fig. 3. Structure of a double-insulating-layer-type ac thin-film EL device

각 층별 구성요소를 살펴보면 다음과 같다.

(가) 전면전극

ELD 소자자체가 한 쪽 방향으로 빛을 통과해야하는데 이러한 역할과 전계를 인가하는 두 가지 역할을 동시에 수행하는 전극에 해당한다. 최대한 빛의 손실이 일어나지 않는 특성을 가져야 하고, 보통은 ITO(Indium Tin Oxide) 혹은 ZnO:Al 을 이용한다.

(나) 절연층

형광층을 감싸고 있는 절연층의 역할은 외부 환경(습기 등)으로부터 보호함과 동시에 형광층이 발광을 할 수 있도록 일정한 값 이상의 전기장을 걸어주는 역할, 소자에 과전류가 흐르지 않도록 조절하는 역할을 한다.

절연층은 소자를 구성함에 있어서 여러 요소를 통해 발광의 threshold 값에 영향을 미치게 되는데, 절연체 자체의 유전율 혹은 유전체층과 형광체층의 계면상태, 그리고 유전체층의 두께 등이 그 요소에 해당한다. 뿐만 아니라 이는 어느 정도의 고전기장에서 breakdown 현상이 일어나지 않는가를 결정하기도 한다.

(다) 형광층

ELD에서 발광층의 역할을 하는 형광층은 양쪽 절연층에 걸린 일정 이상의 전기장에 의하여 발광하게 된다. 형광층의 가장 필수적인 요소는 발광중심으로 상기 언급한 바와 같이 ELD가 전기장으로부터 발광중심의 전자가 여기됨으로부터 발광이 시작되기 때문이다. 발광중심은 적절하게 도핑되어야 하고, 보통 사용되는 형광체의 재료로는 ZnS, ZnSe, Cas, SrS 등이 해당한다.

(라) 배면전극

Rare electrode 라고 하며, 전면전극인 ITO 와 달리 투명전극이 아니어도 되고, aluminum을 주로 이용한다. rare electrode으로부터의 반사는 ND(neutral density) 필터 혹은 circularly polarizing 필터를 이용하여 숨길 수 있다.

2-2-2. 후막형 EL

교류 후막형 EL 장치는 EL 장치 분야에서 Sylvania 에 의해 처음 개발 되어졌고 LCD(liquid-crystal display)의 백라이트로 사용되어져왔다. 후막형 EL 장치의 구조를 Fig. 4 에 나타내었다.

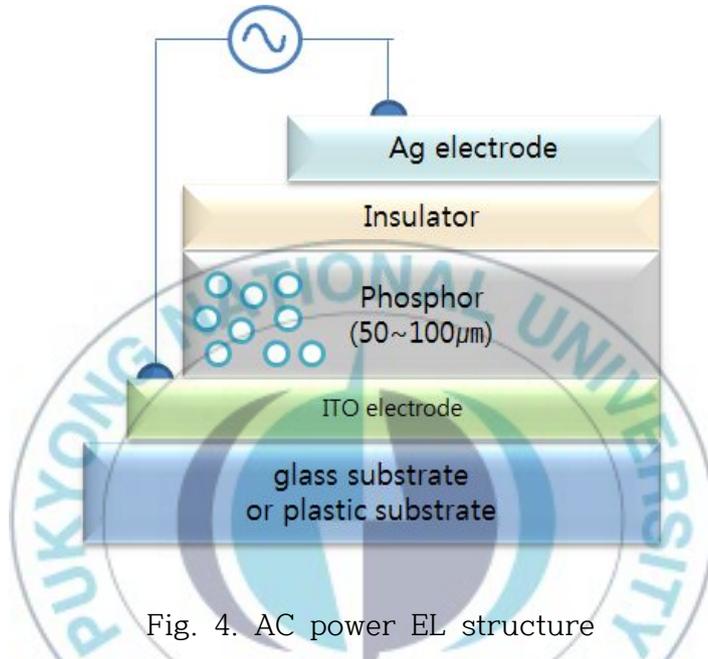


Fig. 4. AC power EL structure

전면전극으로는 박막형처럼 발광이 보여질 수 있도록 투명전극을 사용 하는데, 기판의 종류로는 glass 또는 flexible한 plastic 소재의 것이 사용 된다. 형광체로 이루어진 발광층은 그 두께가 50~100µm 정도로 ITO electrode와 rare electrode 사이에 위치하게 된다. 발광이 전기장에 의해 영향을 받으므로 높은 전기장을 발생시키는 유전체층으로는 일반적으로 BaTiO₃와 같은 강유전체가 이용되어 형광체층의 한 쪽면에 도포되게 된다.

발광의 컬러에 영향을 미치는 주요한 요소로는 luminescent center 가 있다. Fig. 5에 파장별로 다른 색을 가지는 ZnS 기반의 물질들을 나타내 었다.

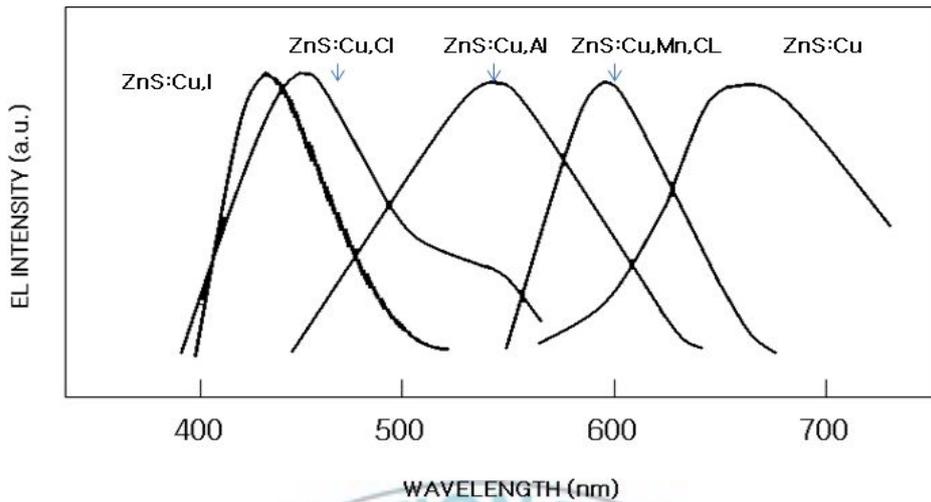


Fig. 5. EL emission spectra of ac powder EL displays

교류구동 후막형 EL은 형광체가 수분과 반응하여 성능이 크게 저하되고 이로 인해 수명이 단축되는 단점이 있어 1980년대에 들어서 형광체에 대한 encapsulation 기술이 개발되고 나서야 실용화 될 수 있었다. TiO_2 , SiO_2 와 같은 투명 세라믹으로 코팅함에 따라 소자의 수명이 2,000 시간 이상으로 증가하였다.

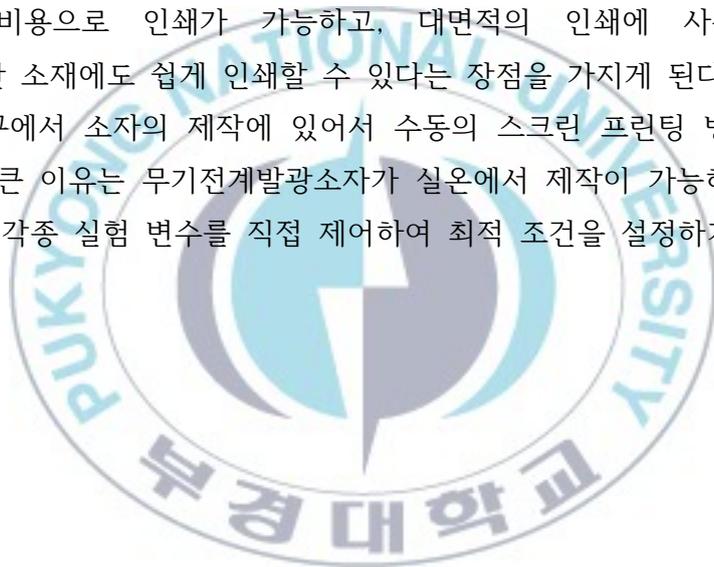
후막 EL 소자는 휘도가 균일하고, 대면적화가 가능하며 무기소재를 사용할 경우에는 외부환경에 변형될 가능성이 거의 없어 외부 진동에도 견딜 수 있고 온도변화에 관계없이 동일한 기능을 발휘한다. 하지만 아직까지 기술적 문제인 발광휘도 및 수명 개선의 과제를 가지고 있다. 기술적 문제인 발광휘도의 향상을 위하여 발광층 및 절연층의 최적구조 설계, 기존에 사용되는 소재의 최적화 및 신규재료의 검토가 요구된다. 이러한 기술적인 문제들이 해결된다면 다양한 분야로 시장성이 확대될 것으로 기대된다.

2-3. 스크린 프린팅의 원리 및 특징

스크린 프린팅 기법은 스크린 마스크를 이용해 피인쇄체와 선접촉 방식으로 인쇄하는 것을 특징으로 한다. 페이스트를 스크린사의 마스크 부분으로 스퀴지를 이용해 긁어내려 피인쇄체에 마스크의 패턴대로 인쇄하는 방식이라고 볼 수 있다. 스크린 프린팅은 페이스트의 점도, 스크린 사의 mesh 사이즈, 스퀴지의 인쇄각도 및 인쇄속도, 스크린 판과 피인쇄체 사이의 간격 등이 인쇄에 있어서 변수로 해당한다.

스크린 프린팅은 공정설비가 복잡하지 않아 타 인쇄방법에 비해 상대적으로 저비용으로 인쇄가 가능하고, 대면적의 인쇄에 사용가능하며, flexible한 소재에도 쉽게 인쇄할 수 있다는 장점을 가지게 된다.

본 연구에서 소자의 제작에 있어서 수동의 스크린 프린팅 방법을 사용한 가장 큰 이유는 무기전계발광소자가 실온에서 제작이 가능하기 때문이다. 또한 각종 실험 변수를 직접 제어하여 최적 조건을 설정하기 위함이었다.



3. 실험

3-1. 샘플제작

3-1-1. 재료

본 연구에서 무기 EL 샘플을 만들기 위해 사용한 재료를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Material preparation for the EL film structure

제품명	용도	제조사	사양
ITO Glass	투명전극	우양 GMS	막 두께 : $2450 \pm 200 \text{ \AA}$ 투과율 : 80.0% 이상 내열성 : 1.3배 이하 내알칼리 : 1.07배 이하 내마모성 : 20회(1.1 이하)
ZnS:(Cu,Al)	형광체	ELK	Powder : Encapsulated phosphor Resin : Thermoplastic vinyl Solvent : Ether type
BaTiO ₃	유전체	ELK	Powder : BaTiO ₃ (0.4~1.2um) Resin : Thermoplastic vinyl Solvent : Ether type
Silver paste	전극	ELK	Resin : Polyester resin Solvent : Ether type Sheet resistivity : $<0.035 \text{ ohm/sq@1mil}$

전면전극으로는 EL device에서 주로 사용되는 투명전극인 ITO glass (우양 GMS社)를 사용하였고 그 위로 적층시킬 형광체인 green phosphor의 재료로는 ELK 사의 part number ELKK010인 ZnS:(Cu,Al)를 사용하였다. 유전체로 사용한 BaTiO₃와 전극으로 사용한 silver paste 또한 각각 ELK 사의 part number ELPD110B 와 ELPC710을 사용하였다.

3-1-2. 제작구조

(가) 2 layer structure

본 연구에서 제작된 모든 EL 샘플은 스크린 프린팅법으로 제작되었다. 기존의 가장 일반적인 무기 EL 구조는 투명전극인 ITO가 코팅된 glass를 substrate로 하여 그 위에 발광물질인 ZnS:(Cu,Al)를 인쇄하고 강유전체로 흔히 쓰이는 BaTiO₃를 인쇄한 후 마지막으로 배면전극인 Ag paste를 적층하게 된다. 이 구조를 본 연구에서는 형광층과 유전체층의 관점에서 2 layer structure라 명명하였고, 이를 Fig. 6에 나타내었다.

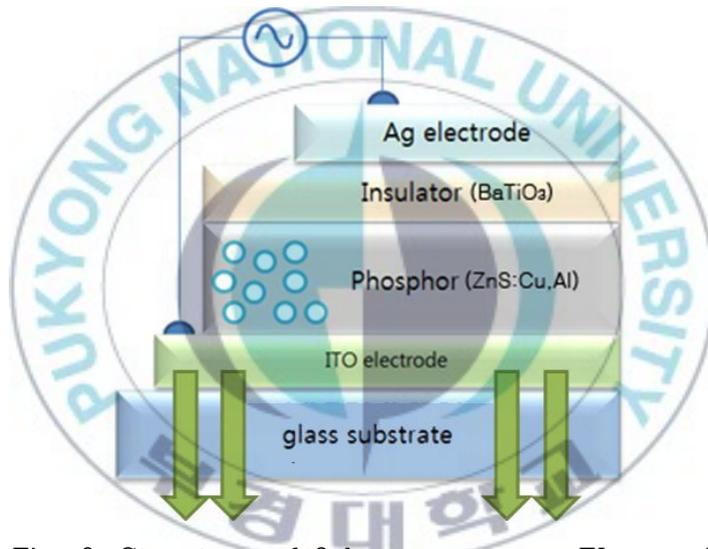


Fig. 6. Structure of 2 layer ac power EL sample

질량비율별로 제작한 2 layer structure 샘플은 형광체층과 유전체층의 질량비율을 1:1, 2:1, 3:1, 4:1이 되도록 적층하였고, 기준이 되는 질량은 1P1D 샘플의 것으로 하였다.

두께비율별로 제작한 샘플을 형광체층과 유전체층의 비율을 총 두께 60 μm 에 대해 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 이 되도록 했는데 이는 수동 스크린 인쇄 방법을 사용하므로 두께를 좀 더 쉽게 제어할 수 있게 하기 위해서였다.

(나) 1 layer structure

상기 언급한 2 layer structure에서 형광체인 ZnS:(Cu,A)와 유전체인 BaTiO₃를 각 조건에 해당하는 비율별로 혼합하여 단 한 번의 인쇄로 두 가지 물질을 동시에 인쇄한 구조를 1 layer structure이라 명명하였고 이를 Fig. 7에 나타내었다.

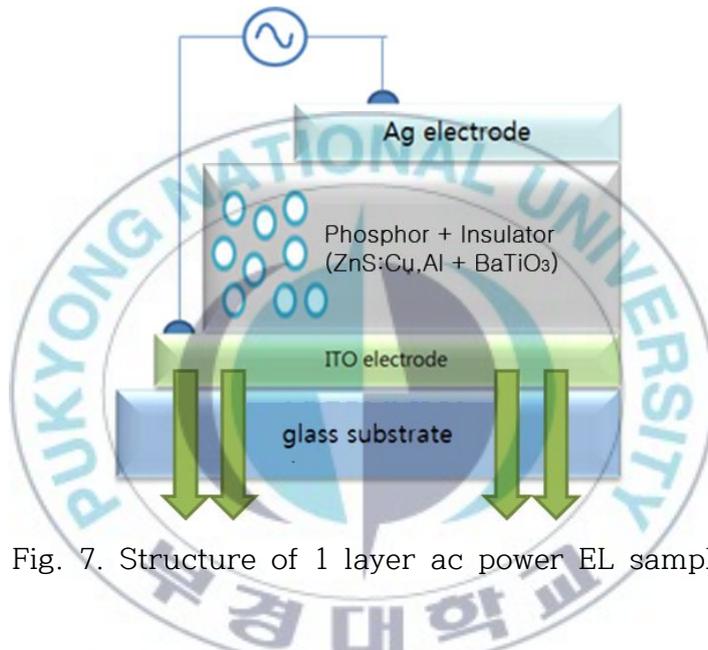


Fig. 7. Structure of 1 layer ac power EL sample

질량비율에 따른 1 layer structure 샘플은 단일층의 총 질량의 합이 항상 일정하도록 하였고 형광체와 유전체의 질량비율을 1:1, 2:1, 3:1, 4:1로 혼합하여 단일층으로 인쇄하였다.

3-1-3. 샘플의 명칭

본 연구는 Fig. 7의 구조로 인쇄하였을 때 Fig. 6의 구조의 것과 발광특성을 비교하는 것이 목적이므로 2 layer structure와 1 layer structure로 구분하여 제작하였다. Table 2에는 screen printing법을 이용하여 제작한 샘플을 형광체인 ZnS:(Cu,Al)와 유전체인 BaTiO₃의 비율에 따라 구별하여 나타내었다.

Table 2. AC power EL sample list

질량비율 ZnS:(Cu,Al):BaTiO ₃	2 layer structure 표기법	두께비율 ZnS:(Cu,Al):BaTiO ₃	2 layer structure 표기법
1:1	W1P1D	1:1	T1P1D
2:1	W2P1D	2:1	T2P1D
3:1	W3P1D	3:1	T3P1D
4:1	W4P1D	4:1	T4P1D
1 layer structure 표기법		1 layer structure 표기법	
	W1P1DH		T1P1DH
	W2P1DH		T2P1DH
	W3P1DH		T3P1DH
	W4P1DH		T4P1DH

질량비율에서 W1P1D는 weight ratio 1-phosphor layer-1-dielectric layer를 뜻하고 이는 2 layer structure 구조를 가진 샘플을 나타낸다. W1P1DH는 weight ratio 1-phosphor layer-1-dielectric layer-hybrid를 의미한다. 2 layer structure 샘플에서는 형광체와 유전체의 질량의 합을 고정시키고 각 물질의 비율에 해당하는 목표 질량만큼 인쇄하였다. 1 layer structure에서는 그러한 각 물질의 목표 질량을 혼합하여 단일층으로 인쇄하였다.

두께비율에 관한 샘플은 질량비율의 샘플의 weight ratio 대신 thickness ratio를 이용해 W1P1D, W1P1DH 의 방식으로 표기하였다. 2 layer structure 에서는 각 물질층의 두께를 총 두께 60 μ m에 대한 비율로 설정하였고, 1 layer structure 에서는 해당 비율에 맞게 형광체와 유전체를 혼합한 시료를 전체 두께에 해당하는 60 μ m 로 단일층으로 인쇄하였다.



3-1-4. 스크린 프린팅 공정

무기EL 소자를 제작하기 위해서는 다양한 인쇄 방법이 사용될 수 있지만 본 연구에서는 사용된 형광체인 $\text{ZnS}:(\text{Cu},\text{Al})$ 와 유전체인 BaTiO_3 의 소모량을 최소한으로 하면서 다양한 조건으로 상온에서 인쇄하기 위해 스크린 프린팅 공정을 사용하여 샘플을 제작하였다. 스크린 프린팅 공정 순서도를 Fig. 8에 나타내었다.

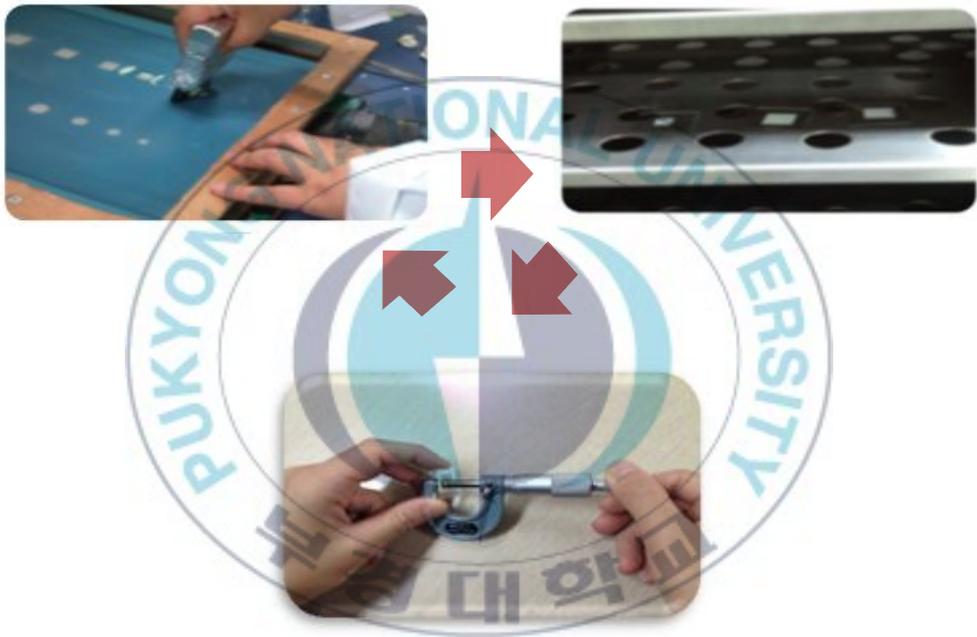


Fig. 8. Fabrication of ac power EL sample
by screen printing method

Fig. 6과 Fig. 7의 두 가지 구조의 샘플은 1회 인쇄 후 1회 건조의 방식으로 중첩 인쇄하였다. 스크린 프린팅 공정에서 스크린은 300mesh의 사를 이용하였고, 스크린 판과 인쇄 부분의 간격은 3mm로 일정하게 유지하였다. Paste가 통과하는 마스크 패턴의 크기는 형광층과 유전체층의 경

우 2.5cm × 2.5cm, 배면 전극층으로 사용된 silver paste는 2.0cm × 2.0cm의 정사각형 패턴을 통해 인쇄하였다. 인쇄부분에 가늌맞춤식의 구조물을 대어 형광층과 유전체층의 중첩인쇄시에는 동일한 좌표에 인쇄가 이루어질 수 있도록 하였다. 인쇄시 스퀴지의 각도는 약 80도 정도가 되도록 하였고 완전 수동으로 인쇄하므로 동일한 속도로 인쇄되도록 하였다. 건조는 1회 인쇄 후 100°C에서 20분을 실시하였고, 건조된 샘플이 질량측정 후 목표치까지 제작되지 않았다면 다시 중첩인쇄를 실시하는 방법으로 반복 인쇄하였다. 완성된 샘플은 Mitutoyo사의 micrometer를 통해 두께 측정을 3회 반복적인 측정을 통해 평균 두께를 얻었다.



3-2. 측정

3-2-1. SEM 측정

SEM(Scanning Electron Microscope)는 고진공하에서 고전압을 필라멘트에 걸어 방출된 열 전자빔을 샘플표면에 입사시켜 여러 가지 정보를 가진 신호를 발생시키고 이를 분석해 CRT에 이미지를 형성하는 장치이다. 이들 신호 중에는 특성 X 선이 있어 이를 통해 샘플의 화학조성에 대한 정성 및 정량 분석도 가능하다.

본 연구에서 SEM 측정을 실시한 이유는 모든 샘플 제작이 완전하게 수동으로 이루어졌기 때문에 스크린 프린팅 한 샘플의 단면을 분석하여 인쇄 상태를 확인하기 위함이다. 또한 샘플 제작에 쓰인 재료들의 입자 크기를 확인함과 동시에 인쇄된 샘플의 두께를 최종적으로 확인하기 위한 목적으로 실시되었다. SEM 측정기기는 부경대학교 공동실험실습관에 설치된 HITACHI(Japan)사 S-2700을 사용하였다.



Fig. 9. Measure instrument of SEM

3-2-2. XRD측정

XRD(x-ray diffractometer)는 결정성 물질들의 특징적인 X-선 회절현상을 이용하여 결정상의 정보를 얻어내는 장치로서 X-ray generator, goniometer, electronic circuit panel, control/data processing unit의 네 부분으로 이뤄진다. 본 연구에서 사용한 XRD 장치는 부경대학교 공동실험실습관의 Rigaku(Japan)사 D/MAX 2500를 사용하였다. XRD의 측정 목적은 샘플의 성분에 대해서 패턴에 따라 정확하게 다시 규명하기 위해서이다.



Fig. 10. Measure instrument of XRD

3-2-3. 발광스펙트럼 측정

Table 2에 나타난 샘플들의 상대적인 발광 세기를 비교하기 위해 Fig. 11에 나타난 방법을 통해 발광스펙트럼을 측정하였다.

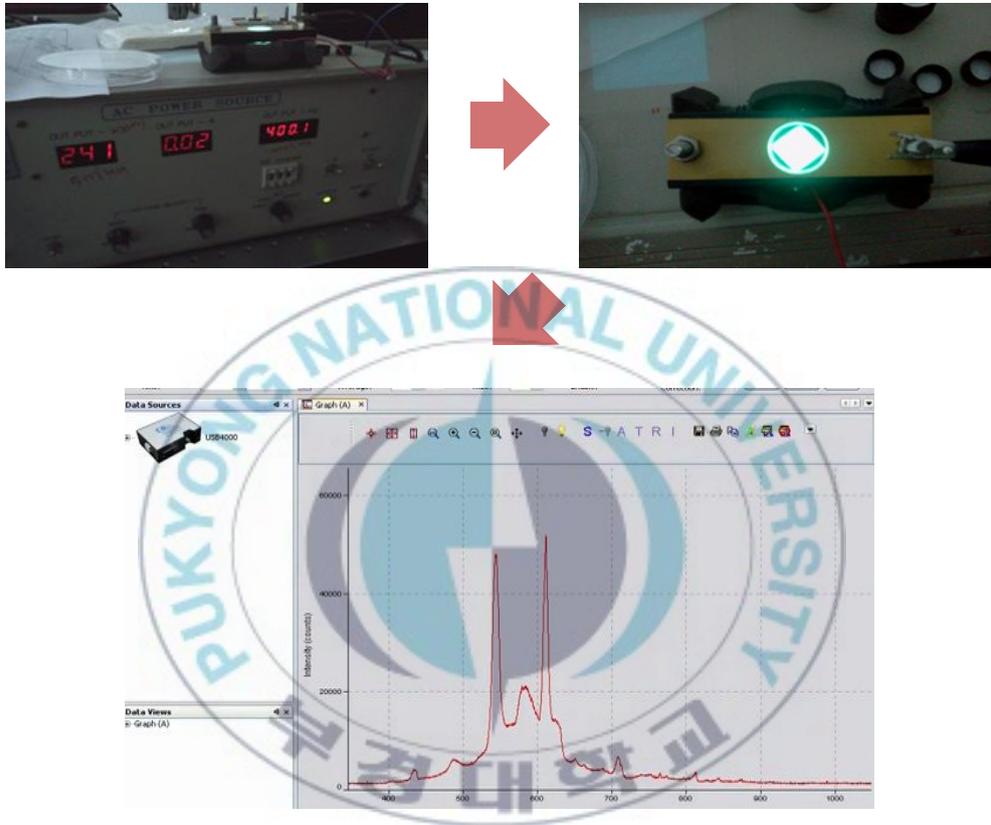


Fig. 11. Measurement system of electroluminescence spectrum

먼저 AC power supply (신성기전사) 제품을 통해 인가 전압에 대한 주파수를 60Hz로 고정시키고 샘플에 전계를 인가한다. 샘플은 두 번째 순서와 같이 양쪽으로 전원의 주입이 가능하도록 제작된 지그에 샘플의 발광면이 위쪽 원모양의 구멍으로 향하도록 장착한다. 문턱전압 이상에서 발광하게 되면 이를 Ocean optics사의 optical fiber를 통해 감지하게 되고 USB spectrometer를 통해 데스크탑으로 전송되어 Spectrasuite 프로그램

램으로 세 번째 과정과 같이 스펙트럼 형태의 실시간 데이터를 얻게 된다. 그래프의 X 축에 해당하는 것이 파장을 나타내고, Y 축에 해당하는 값이 발광 세기이다. Spectrasuite 프로그램에서 설정할 수 있는 조건은 여러 가지가 있지만 Boxcar width를 60, integration time은 1 second, 이외의 설정은 기본으로 하여 측정하였다. 마지막으로 얻은 데이터를 microsoft excel 프로그램을 통해 그래프로 제작하였다.



4. 결과 및 고찰

4-1. SEM

SEM 촬영은 부경대학교 공동실험실습관의 HITACHI(Japan)사 S-2700를 이용하여 촬영하였으며, 샘플을 $\frac{1}{2}$ 로 절단하여 그 단면을 확인하였다.

Fig. 12는 Table 2의 목록 중 W1P1D 샘플에 대한 SEM 단면이미지를 나타낸 것으로 아래에서부터 차례대로 Table 1에 나타낸 ITO glass, ZnS:(Cu,Al), BaTiO₃, Ag paste층을 나타내고 있다.

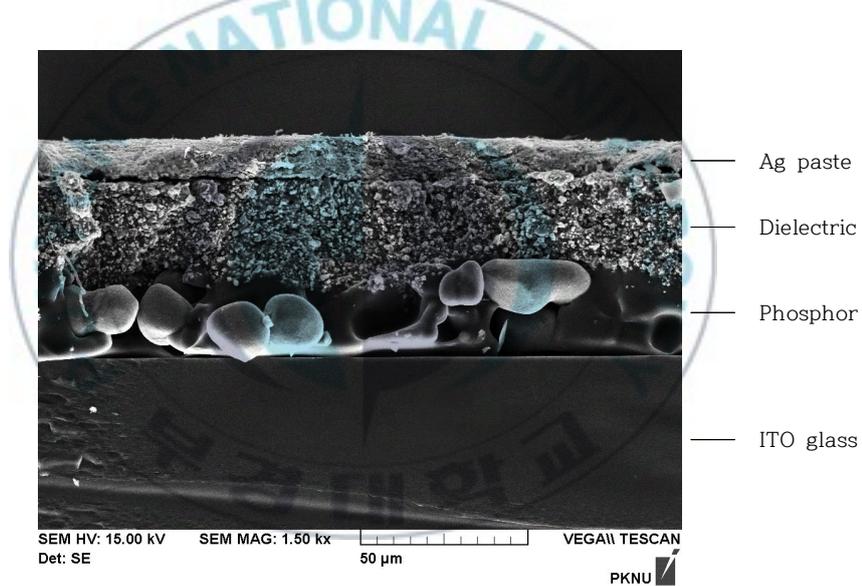


Fig. 12. Cross sectional SEM image of W1P1D sample

수동으로 스크린 프린팅 하였지만 비교적 인쇄상태가 양호한 것을 볼 수 있고, 입자가 확실하게 크게 보이는 것은 ZnS:(Cu,Al)로 Fig. 12에서 확인할 수 있는 직경은 20~40μm 정도였다. 또한 형광체층과 유전체층의 두께는 질량비율에 맞게 적층하였을 경우 각각 30μm, 25μm로 인쇄되었음을 확인할 수 있다.

또한 Fig. 13에는 1 layer structure로 인쇄한 W1P1DH에 대한 SEM 단면 이미지를 나타내었다.

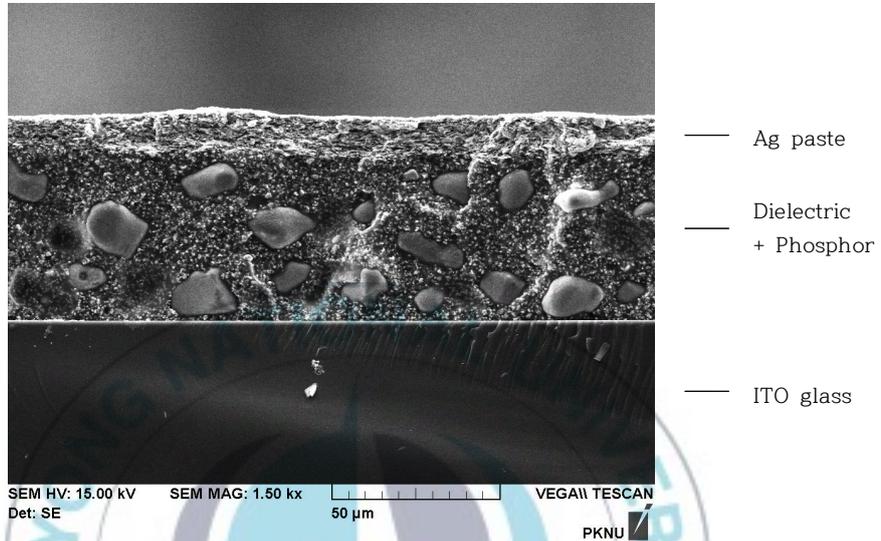


Fig. 13. Cross sectional SEM image of W1P1DH sample

Fig. 12의 1P1D처럼 인쇄상태 역시 양호하고, 아래에서부터 ITO glass, ZnS:(Cu,Al) + BaTiO₃, Ag paste 의 순서로 적층되었다. W1P1DH 의 형광체인 ZnS:(Cu,Al)와 유전체인 BaTiO₃ 의 혼합상태도 볼 수 있는데, BaTiO₃가 ZnS:(Cu,Al) 입자 사이로 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 단일층의 두께는 형광체와 유전체의 질량비를 1:1로 하여 적층하였을 경우 총 60μm로 1P1D 샘플의 두께보다 약 5μm 더 두껍게 적층된 차이를 나타내었다.

4-2. XRD

본 연구에서 제작한 Table 2에 나타난 샘플들의 XRD pattern을 측정에서는 모두가 Fig. 14와 같은 동일한 패턴을 나타내었다.

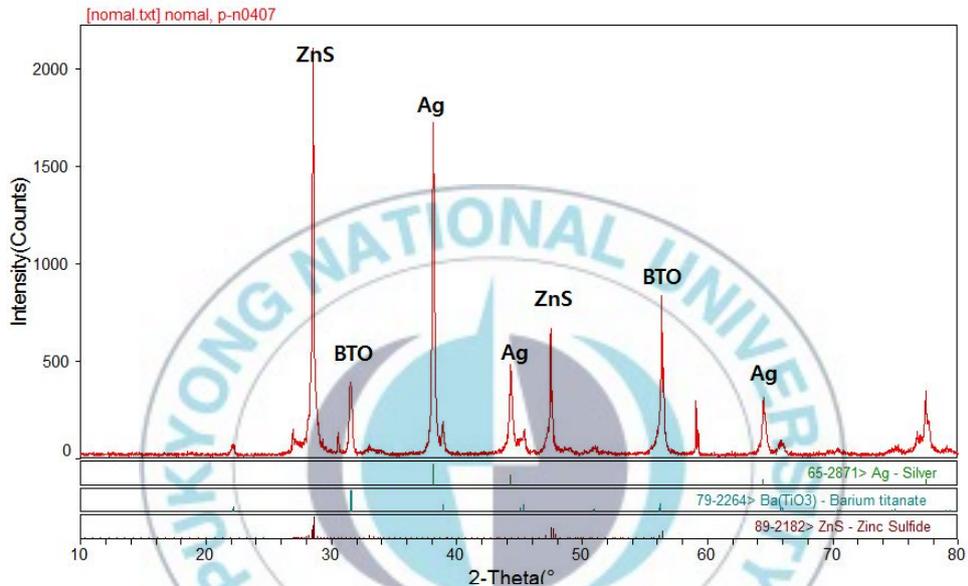


Fig. 14. XRD pattern of ac power EL sample

XRD는 X선을 시료표면에 조사해 결정고유의 반사-회절각을 얻어내는 분석방법으로서 하나의 물질이 고유한 패턴을 갖게된다. Fig. 14에서 볼 수 있듯이 위쪽은 전체 패턴을 나타내고, 아래쪽은 각 고유의 파장을 나타내게 된다. Fig. 14에서 확인할 수 있듯이 예상대로 ZnS, BaTiO₃, Ag 에 해당하는 고유의 파장이 나타나있다. 이는 유전체에 비해 형광체가 많아지더라도 XRD 패턴에는 변함이 없음을 확인하였다.

4-3. 발광스펙트럼 비교

4-3-1. 2 layer structure 샘플의 전압에 따른 발광세기 비교

Fig. 15는 두께의 비율에 따라 제작한 2 layer structure 샘플의 전압에 따른 발광세기를 비교한 것이다. (표시 수치는 형광체 층의 두께)

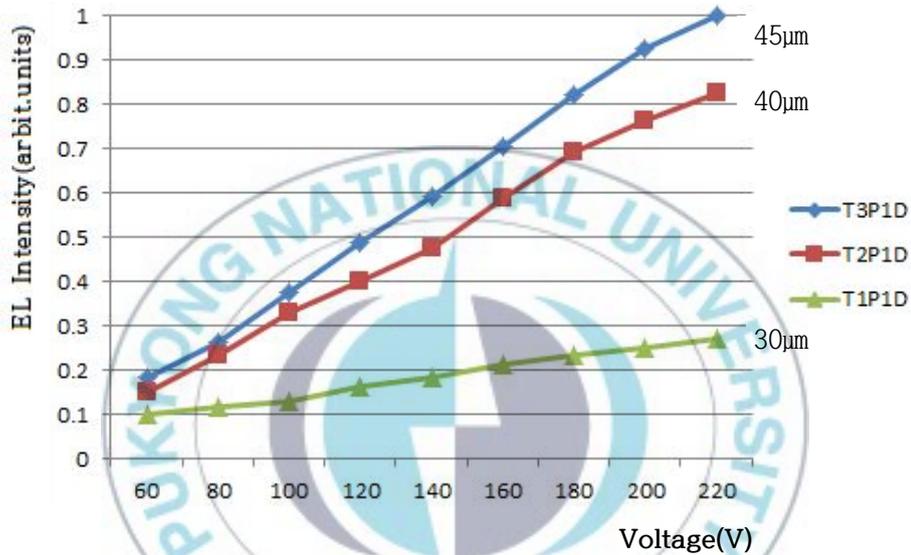


Fig. 15. Comparison of emission intensity for 2 layer structure EL sample(thickness ratio)

발광스펙트럼 측정을 60V에서 220V까지 60Hz의 주파수로 고정하여 구간을 나누어 실시하였고, 각 전압에서의 값은 Spectrasuite 프로그램을 통해서 얻은 데이터에서 가장 최대의 값을 이용하였다. 발광은 510nm에서 관측되어졌고, 그래프에서 볼 수 있듯이 형광체층의 두께가 두꺼워질수록 더 높은 발광세기를 가졌다. 하지만 그 차이는 형광체층의 두께가 두꺼워질수록 선형적으로 증가하는 것이 아니라 점점 작은 비율로 늘어나는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 16은 형광체의 질량 비율에 따라 제작한 2 layer structure 샘플의 인가전압에 따른 발광세기를 비교한 것이다.

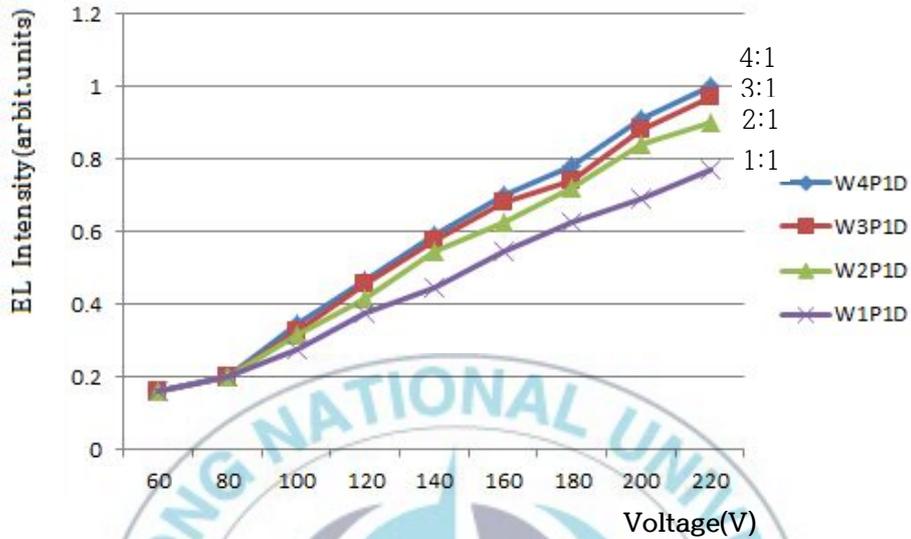


Fig. 16. Comparison of emission intensity for 2 layer structure EL sample(weight ratio)

두께 비율에 따른 샘플과 마찬가지로 형광체의 비율이 증가할수록 발광 세기는 증가하였다. 220V의 인가전압에서 W2P1D는 W1P1D에 비해 1.21 배 증가하였지만 W4P1D는 W3P1D의 1.04배로 그 증가폭이 거의 없었다.

Fig. 16의 W3P1D와 Fig. 15의 T3P1D를 비교해보았을 때 상대적인 발광강도는 W3P1D가 더 강했는데, 실제로 두 샘플에서 형광체의 적층된 질량은 동일했고, 유전체의 적층된 두께에서 T3P1D가 15 μ m, W3P1D는 5 μ m로 차이가 났다.

4-3-2. 1 layer structure 샘플의 전압에 따른 발광세기 비교

Fig. 17은 1 layer structure 샘플의 경우에 전압에 따른 발광 세기를 비교한 것이다.

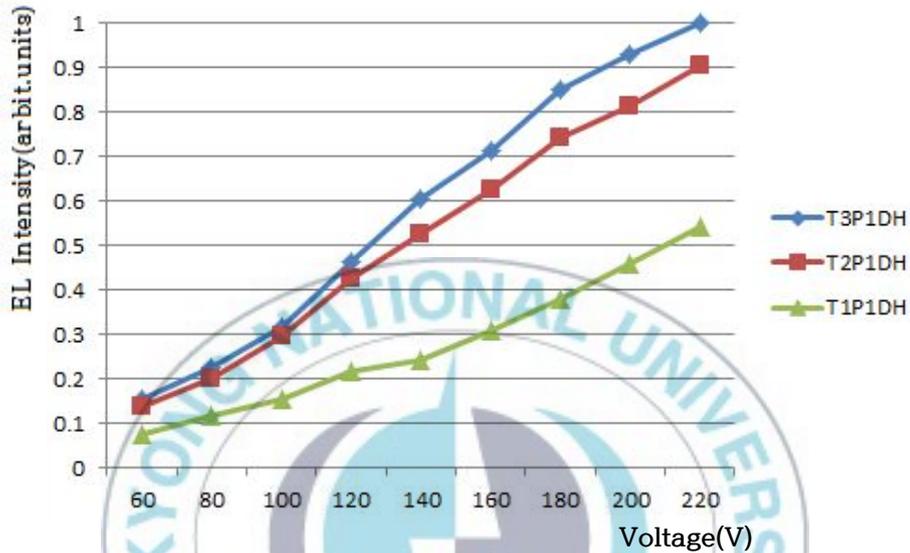


Fig. 17. Comparison of emission intensity for 1 layer structure EL sample(thickness ratio)

앞선 2 layer structure 의 그래프와 흡사하지만, 전압이 일정하게 증가 할수록 발광 강도의 증가폭이 더 큰 것을 알 수 있었다. T2P1DH 샘플의 220V에서의 발광 강도 수치는 T1P1DH 의 강도에 비해 약 1.63배 높았고 3P1DH 샘플은 2P1DH 샘플에 비해 약 1.14배 높은 것을 확인 할 수 있었다.

4-3-3. 동일 비율의 상이한 구조 샘플에서 전압에 따른 비교

Fig. 18은 1 layer structure 와 2 layer structure 간의 인가 전압에 따른 발광 세기를 비교한 것으로 1P1D 와 1P1DH 두 샘플을 나타내었다.

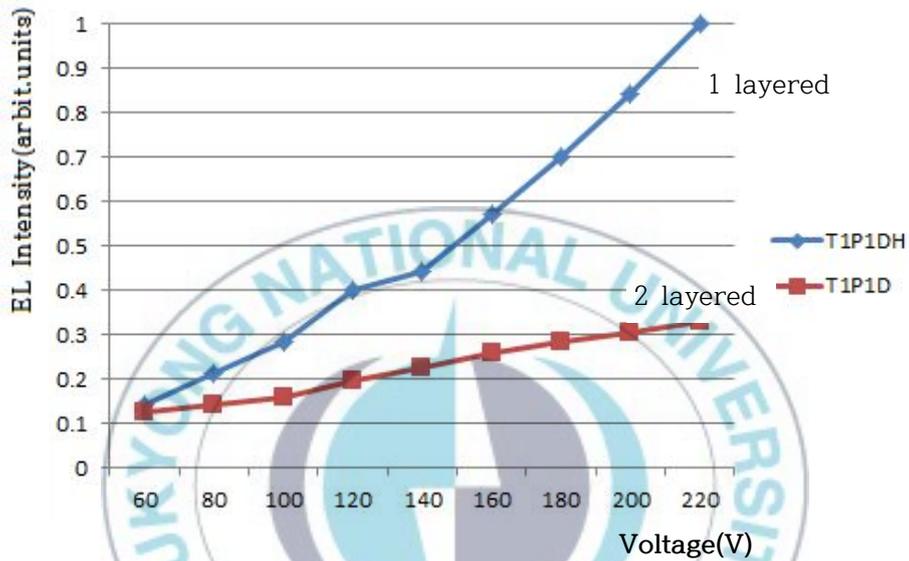


Fig. 18. Comparison of emission intensity for different structure EL sample (T1P1D, T1P1DH)

발광이 시작되는 문턱전압에서부터는 거의 차이가 나지 않았지만 인가 전압이 점점 높아짐에 따라 그 차이가 눈에 띄게 보여졌고, 220V 에서는 1 layer structure로 인쇄한 T1P1DH 가 T1P1D에 비해 약 3배 정도의 밝기를 나타냄을 볼 수 있었다.

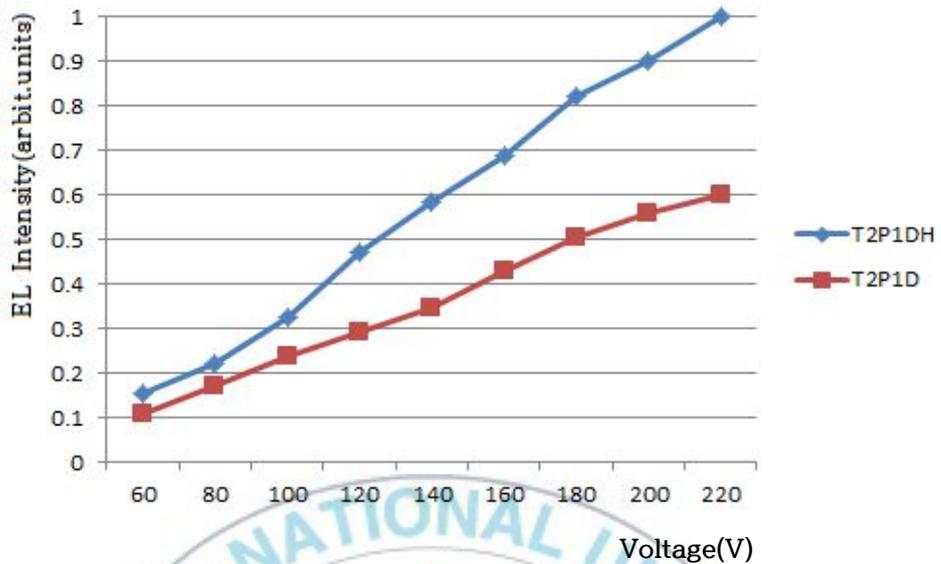


Fig. 19. Comparison of emission intensity for different structure EL sample (T2P1D, T2P1DH)

Fig. 19은 T2P1D 와 T2P1DH 샘플을 비교한 것으로 1:1 비율의 것과 마찬가지로 단일층 구조로 인쇄한 것이 그렇지 않은 것보다 발광의 강도 면에서 우수하게 나타났고 1 layer structure 샘플이 2 layer structure 샘플에 비해 220V에서는 약 2배 가까이 좋게 나타났다. 본 연구에서 형광체와 유전체의 비율에 있어서 2:1 이상으로 형광체가 포함되어 있을 때 1 layer structure의 샘플 성능이 모두 좋게 나왔다.

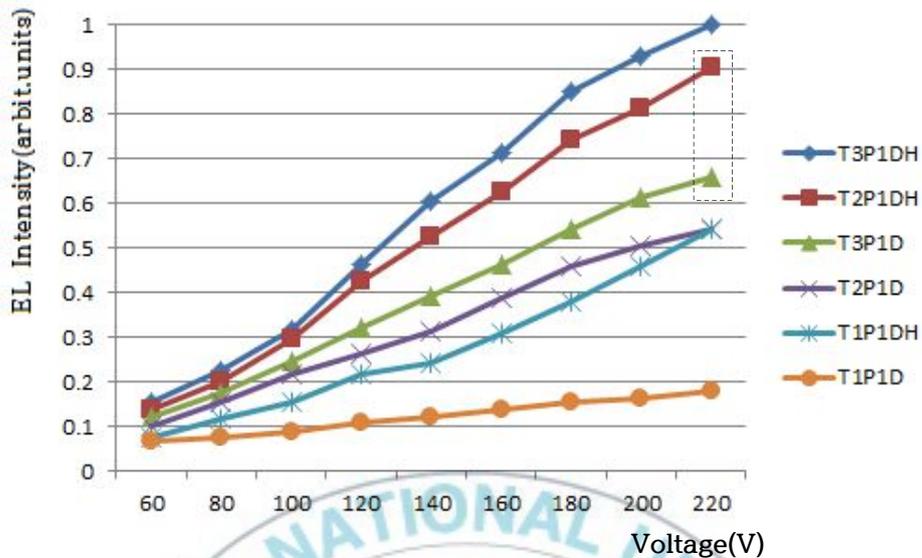


Fig. 20. Comparison of emission intensity for different structure EL sample (all sample)

Fig. 20는 본 연구에서 제작한 비율별 샘플에 대해서 상대적인 발광세기를 비교한 것이다. 앞선 결과와 마찬가지로 기본적으로 동일한 비율로 스크린 프린팅 하였다면 1 layer structure의 샘플이 2 layer structure의 샘플보다 상대적인 발광세기가 센 것을 확인할 수 있었다. 하지만 특이한 점은 형광체와 유전체의 비율이 2:1을 넘어서게 되면 1 layer structure로 인쇄한 샘플이 한 단계 높은 형광체 비율을 가지는 2 layer structure의 샘플보다 더 강한 발광을 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 T2P1DH 샘플의 경우 T3P1D 샘플보다 형광체의 비율이 낮음에도 불구하고 약 1.4 배 더 강한 발광을 나타내었다.

4-3-4. 발광 문턱값 비교

Fig. 21은 두께비율에 따라 제작한 샘플들에 대해서 발광 문턱값을 비교한 것이다.



Fig. 21. Comparison of luminescence threshold for different structure EL sample (thickness ratio)

그래프에서 확인할 수 있듯이 동일한 구조 샘플에서는 형광체의 비율이 높아질수록 발광 문턱값이 낮아졌다. 이는 유전체의 역할이 단순히 유전율을 통하여 강한 전기장을 걸어주는 것 뿐 아니라 절연층과 같은 역할을 하기 때문에 유전층의 두께가 얇아질수록 구동전압이 낮아지는 것이라고 볼 수 있다.

또한 상이한 구조의 샘플끼리의 비교에서는 단일층 구조로 인쇄한 것이 그렇지 않은 것보다 조금 더 높은 발광 문턱값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

질량비율에 따라 제작한 샘플에서도 Fig. 22에서와 같이 이와 같은 경향이 동일하게 나타났고, 두께비율로 제작한 샘플들의 것보다 조금씩 낮은 문턱 전압값을 나타내었다.



Fig. 22. Comparison of luminescence threshold for different structure EL sample (weight ratio)

4-3-5. 발광 열화도 비교

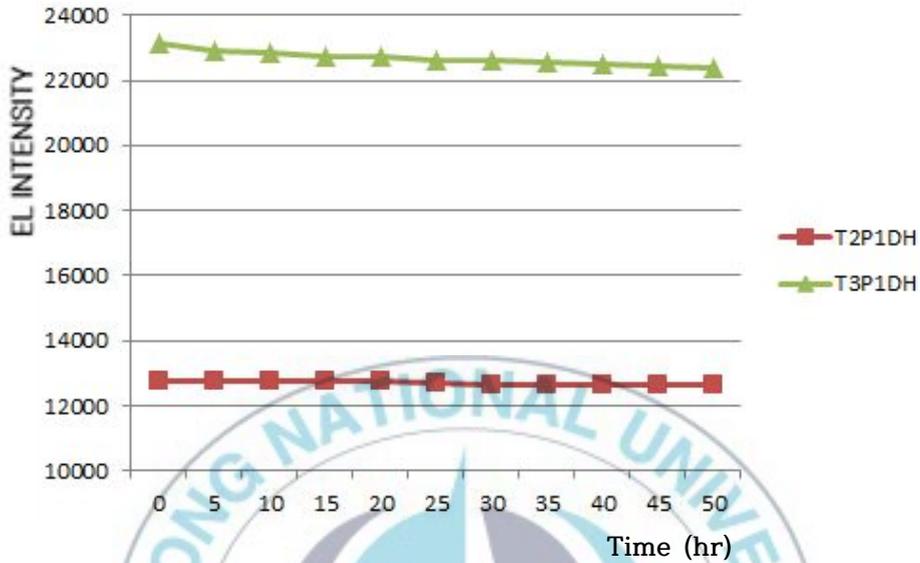


Fig. 23. Comparison of luminescence degradation for different structure EL sample (T2P1DH, T3P1DH)

Fig. 22 에는 형광체의 비율과 이에 따른 유전층의 두께의 차이에 따른 발광 열화도의 비교를 위해 발광 효율이 좋은 T2P1DH 와 T3P1DH 샘플을 비교하여 나타내었다. 주파수가 60Hz로 주어진 220V 전계를 온도 20°C, 습도 40% 조건에서 5시간 단위로 총 50시간 측정하였다.

T21PDH 의 발광세기는 샘플제작 후 첫 측정에 비해 50 시간이 지난 후 약 1.5 %가 감소한데 비해, T3P1DH는 첫 측정에 비해 약 3.5% 감소하였다. 이는 T3P1DH 가 형광체의 양이 많으므로 발광 세기가 강한데 반해, 유전층의 두께는 얇아서 발광의 열화 정도가 상대적으로 높은 것으로 예상할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 무기전계발광소자의 기본 구조요소인 형광체 층과 유전체의 두께비율별 또는 질량비율별로 혼합하여 2 layer structure를 1 layer structure로 스크린 프린팅 하였을 때의 발광특성을 구조별, 비율별로 비교해 보았다. 질량비율별 샘플은 2 layer structure에서는 형광체와 유전체의 질량비를 1:1에서 4:1까지 변화시켜 각각 독립된 층으로 적층하였고, 1 layer structure에서는 각 질량비에 맞게 형광체와 유전체를 혼합하여 이를 2 layer structure 에 인쇄된 형광체 및 유전체의 질량과 동일하도록 인쇄하였다. 두께비율별 샘플은 형광체층과 유전체층의 총 두께를 60 μm 로 고정하고 각 비율별로 두께를 나눠 적층하였다. 이 샘플들에 대해 SEM, XRD로 구조와 성분에 대해 분석하였으며, electroluminescence spectrum 측정을 통해 제작한 샘플의 상대적인 발기 성능의 비교를 실시하였다.

본 실험을 통해 얻게 된 결과는 다음과 같다.

(1) 동일구조 내에서의 발광의 상대적인 세기는 형광체의 비율이 더 높아질수록 밝게 나타났다. 하지만 형광체와 유전체의 비율이 1:1 이상에서 형광체의 비율이 높아질수록 발광세기의 증가폭이 점차 감소하였다.

또한 모든 샘플에서 형광체의 비율이 높아질수록 유전층의 비율이 상대적으로 낮아져 높은 전압을 가할수록 샘플의 안정성이 떨어졌다. 이는 많은 양의 전류가 흐르는 것을 막아주는 절연층의 역할이 줄어들었기 때문이라고 예측할 수 있었다.

(2) 상이한 두 구조의 비교에서는 1 layer structure 가 2 layer structure에 비해 상대적인 발광세기가 강했으며, T2P1DH의 경우 T3P1DH의 발광세기보다 약 1.4배 더 밝은 경향을 나타냈다. 또한 1

layer structure가 2 layer structure에 비해 인가전압의 증가량 당 발광 세기의 증가 폭이 더 크게 나타남을 볼 수 있었다.

(3) W3P1D 와 T3P1D에서는 동일한 형광체의 양을 가지고 적층을 했지만 유전체의 두께가 좀 더 얇게 인쇄된 W3P1D 샘플이 좀 더 높은 휘도를 나타냈다.

(4) 발광이 일어나는 Threshold voltage 측정에서는 전체적으로 1 layer structure 의 경우가 2 layer structure에 비해 동일 비율에서 미세한 차이로 좀 더 높은 전압이 필요함을 알 수 있었다.

(5) T2P1DH 와 T3P1DH 샘플의 발광 열화도 비교를 통해 유전체의 비율이 증가할수록 발광 세기는 증가하지만 발광 열화도 감소율이 상대적으로 높음을 알 수 있었다.

발광세기의 측정 결과들에서 볼 수 있는 1 layer structure 의 상대적인 발광의 세기가 큰 것은 2 layer structure의 형광체층과 유전체층의 계면보다 직접 분산으로 ZnS와 BaTiO₃ 의 접촉면적이 크게 증가했기 때문이라고 추측 할 수 있었다. 이를 통해 단일층 구조의 ELD 가 단일층 구조가 아닌 ELD에 비해 동일한 재료를 사용하였을 때 발광 성능의 향상으로 효율적인 이용 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) Bell Telephone Laboratories, "A history of engineering and science in the Bell System" (1982)
- 2) Hideomi Ohnishi, ICEE 97 July 28- Aug.1 (1997)
- 3) Y. A. Ono, in Ency clop edia of Appl. Phys., 5, pp. 295 (1993)
- 4) Shizuo Tokito, "Organic Electroluminescence Display", Ohmsha, pp. 10~13 (2004)
- 5) 이엘코리아(주), 정보통신부, "컬러 STN LCD 백라이트용 고휘도 백색광 무기 EL 개발" 정보통신산업기술개발사업 최종연구개발보고서 (2003)
- 6) J. H. Park, S. H. Lee, J. S. Kim, A. K. Kwon, H. L. Park, and S. D. Han, "White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor", Journal of Luminescence, Vol 126, No. 2, pp. 566 (2007)
- 7) Y. Xie, S. Qin. Principle and application of inorganic electroluminescence and organic electroluminescence, Electric information and control Engineering, pp. 6027-6029 (2011)
- 8) Destriau, G., J.Chem.Phys. 33, pp. 620 (1936)
- 9) Zalm, P., Philips Res. Rep., pp. 11, 353, 417 (1956)
- 10) Fischer, A. G., J. Electrochem. Soc., 109, pp. 1043 (1962)
- 11) Fischer, A. G., J. Electrochem. Soc., 110, pp. 733 (1963)
- 12) Fischer, A. G., "Electroluminescence in II-VI compounds, in Luminescence of Organic Solids", Goldberg, P., Ed., Academic Press, New York, Chap. 10 (1966)
- 13) D.S.Kim, T.M.Lee, J. KSME, 46(12), pp. 38~44 (2006)
- 14) Y. A. Ono, Electroluminescent Displays (1995)
- 15) S.Shionoya, W.M.Yen, "Phosphor Handbook", Chemical Rubber, Boca Raton, FL (1998)
- 16) G.Blasse, B.C.Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1994)
- 17) K.I.Seo, J.H.Park, J.S.Kim, Y.H.Na, J.C.Choi, and J.S.Bae, Solid State Commun., 149, pp. 1578 (2009)