

전계 방출광원용 고효율 애노드 형광막 특성 연구(II) - 금속막

(Study on the High Efficiency of Anode Phosphor Electrode for Filed Emission Lamp (II) - Metal Layer)

이선희* · 김광복* · 김용원* · 유용찬**

*금호전기(주) 기술연구소 · **삼성SDI(주) 중앙연구소

(Sun-Hee Lee* · Kwang-bok Kim* · Yong-Won Kim* · Yong-Chan You**)

Abstract

The electron charging and degradation of anode phosphor layers are showed major problems in high electric field with anode electrode of field emission devices. An Al metal layer on the phosphor layer may get rid of these problems. This Al metal layer are formed with the roughness of phosphor surface layer without interlayer and cannot be given rise to enhance the luminance efficiency. In order to enhance the brightness, an anode layer need to be flated between phosphor layer and Al metal layer in anode electrode. After optimizing the anode phosphor layer, an anode layer with Al metal and inter layer increased the brightness and luminescence efficiency 1.5 times more than only phosphor layer in anode.

1. 서론

나노 카본을 전자 방출원(emitter)으로 이용하는 전계 방출형 광원은 무수한 친환경 광원으로 박형화가 가능하며 새로운 형태의 디자인 창출이 가능한 차세대 신 광원으로 현재 국내외에서 연구개발이 가속화되고 있다 [1-3].

그림 1에는 나노카본의 전계에미터를 이용한 전계방출형 광원의 모식도를 나타내었다.

전계 방출형 광원의 발광원리는 진공중에서 캐소드와 애노드 사이에 일정한 전압차를 주어 전계를 형성시키고 이 전계에 의해 캐소드에 형성된 에미터로부터 냉전자들이 양자역학적으로 터널링되어 진공 중으로 방출된다. 방출된 전자들은 더욱 큰 애노드의 전압에 의해 형광체가 도포되어 있는 애노드 쪽으로 가속되어지고, 이 전자들이 형광체에 충돌하여 에너지를 형광체에 전달하면 형광물질내에 포함되어 있는 칼라 센타(희토류 원소, 천이원소, 알칼리금속, 할로겐화합물 등) 중에 에너지 밴드갭의 변화에 의해 음극선 발광(cathodo-luminescence)을 유발하고 가시광선을 내게 된다[4].

전계 방출형 광원은 이와 같이 고전압 인가에 의해 방출되는 음극선 발광을 일으키는 형광물질을 사용하게 된다. 음극선 발광 형광물질의 대표적인 것이 바로 CRT(Cathode Ray Tube)용 형광체이며, 전계 방출 광원용 형광 물질도 CRT용 형광체와 유사하게 고전압에 의해 음극선발광 효율이 증대되는 형광체를 사용하고

있다[5].

이 음극선발광용 형광물질은 산화물 계열의 형광체 보다는 높은 효율, 우수한 색 순도를 가지고 있는 황화물계 형광 물질이 많이 이용되고 있으나, 고진공 및 양극에 지속적인 고전압 인가에 의해 형광체 표면에 전하가 축적이 되고 이로 인한 열화가 진행되는 문제점을 지니고 있다.

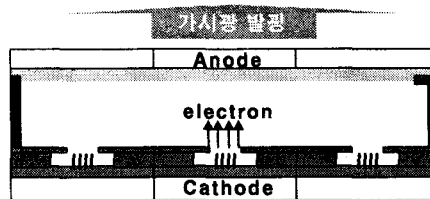


그림 1. 나노 카본계 전계 방출형 광원의 구조
Fig. 1. Structure of field emission lamp with nano-carbon emitter

이는 전계 방출 광원용으로 사용되는 형광체는 반도체 성질을 가진 ZnS계 Host를 기반으로 하는 절연체이기 때문이며, 이를 해결하기 위해 시도된 것이 형광막 윗면에 전도성 Al 금속막을 형성하는 것이다.

Al 금속막은 형광체의 표면에 전하 축적 방지, 에미터로부터 발생된 전자 중 형광체를 타격하고 다시 에미터로 향하는 전자들의 반사, 형광체 분말 등이 이탈되어 에미터 팁을 오염시키는 것을 방지, 및 형광체가 도포된 형광막 상에 전체적으로 균등한 전위가 인가되도록 하는 역할들을 수행한다. 그러나 형광막 위에 바로 Al막을 형성한다고 해서 모든 문제가 해결되는 것은 아

니다.

위에 열거한 Al막의 효과를 얻기 위해서는 형광막 위에 바로 Al막을 형성하는 것이 아닌 형광막과 Al막 사이에 중간막이라는 새로운 막이 적용되어야 한다.

CL특성을 이용한 전계 방출형 형광체는 적색(Red), 녹색(Green), 청색(Blue)의 형광체를 블렌딩(blending)하여 백색의 빛을 내도록 하는데, 이때 문제가 되는 것이 각 적·청·녹색 형광체의 입자 크기 차이이다. 비슷한 크기의 형광체를 사용하였다고 해도 최종적으로 형성된 형광막은 아주 평활하지 못하고 형광체 입자 모양에 따라 굴곡을 수반하게 된다. 이러한 표면상의 요철과 굴곡들을 평활하게 만들기 위해서는 일정한 두께를 가진 또 다른 중간막이 필요하다.

본 논문에서는 나노 카본 전계 에미터를 이용하여 전계 방출형 광원을 제작하고자 할 때, 아노드 형광막상에 음극선 발광의 목적으로 형성된 형광막 위에 Al 금속막을 형성하여, 형광막 효율변화 및 고효율 형광막을 형성하는 방법에 대해 중점적으로 논하려 한다.

2. 실험방법 및 결과

ITO/Glass 또는 Glass위에 적·청·녹색 형광체가 적절하게 혼합된 페이스트(paste)를 이용하여 스크린 인쇄법(screen-printing)에 의해 형광막을 형성한 후 이 형광막 위에 동일한 인쇄법으로 중간막을 형성한다. 적절한 건조를 한 후, 중간막 위에 열증착방식(thermal evaporation)을 이용하여 소정의 두께로 Al 금속막을 증착 및 전기로에서 소성 과정을 거치면 고효율 형광막이 만들어지게 된다.

그림 2에는 ITO가 코팅된 유리기관을 사용한 예이고, 그림 3에는 ITO가 없는 소다라임의 유리기관을 사용하여 고효율 형광막을 제조한 단면 모습이다.



그림 2. 고효율 형광막의 단면 (ITO glass)
Fig. 2. Section of high efficiency phosphor electrode (with ITO glass)

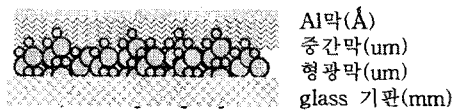


그림 3. 고효율 형광막의 단면 (glass 기관)
Fig. 3. Section of high efficiency phosphor electrode (without ITO glass)

2.1 형광막 최적화

본 실험에 사용된 형광체는 일반적인 음극선 발광 형광체인 P22계로 녹색(ZnS:Cu,Al), 청색(ZnS:Ag,Al,Cl) 및 적색(Y₂O₃:Eu) 형광체였으며, 녹색과 청색 형광체의 평균 입자 크기는 8-8.5[um], 적색 형광체의 평균 입자 크기는 5-5.5[um]이었다. 스크린인쇄법으로 형광막을 형성하기 위해서는 인쇄 가능한 점도의 페이스트가 필요하며, 이 페이스트의 인쇄성에 가장 큰 영향을 미치는 것이 바로 바인더(binder)의 점도이다. 본 실험에서는 에틸셀룰로오스(EC) 계열의 파우더와 알파테피놀(α -Terpineol)을 섞은 후 교반속도 8,000-20,000[rpm] 정도로 8-12시간 교반시켜 원하는 점도의 바인더를 제조하였다. 이 바인더의 점도를 Brook Field DV-II, Spindle #14로 측정하였으며, 그 값은 23,812[cps]이었다.

표 1에는 고분자 수지의 3가지 바인더를 이용하여 최적의 점도를 찾기 위해 실험한 결과를 나타내었다.

표 1. 바인더별 점도
Table 1. Variation of viscosity by binder composition

구분	조성 (파우더 : 솔벤트)	바인더 점도(cps)
Binder A	10 : 90	6,050
Binder B	6 : 94	11,300
Binder C	8 : 92	23,812

다음으로 음극선 발광용 적·청·녹색 형광체를 백색조성이 되도록 삼극 색차 혼합법을 이용하여 적절한 조성을 선택한 후 범용적인 분체 혼합법을 이용하여 각각 블렌딩하였다. 이렇게 준비된 백색 발광 형광체와 바인더를 일정 비율로 혼합하고 3roll mill을 이용하여 적정 시간 교반시켜 인쇄용 백색 형광체 페이스트를 제조하였다.

위의 제조된 형광체 페이스트의 점도는 330,000[cps]였으며, 이 형광체 페이스트를 스크린인쇄법으로 ITO/Glass 기관위에 인쇄하여 형광막을 만들었다. 이때 사용된 스크린 마스크의 사양은 SUS400, 유체 두께 12[um]였으며, 스크린인쇄법으로 형성하였다. 이렇게 형성된 형광막을 수분 정도의 레벨링(leveling)을 거친 후, 강제 순환 방식 오븐에서 120°C 10분간 건조하였다.

그림 4에는 위의 조건으로 만들어진 고효율 아노드 형광막의 SEM사진을 보여 주고 있다.

그림에서 보는 바와 같이 최적화된 형광막 형성 두께는 10-12[um]이었으며 형광막을 구성하고 있는 형광분체의 입자들 중에서 최소 형광체 입자 크기의 2-2.5 레이어(layer) 수준으로 형성된 상태다.



그림 4. 최적화된 형광막의 SEM 사진 (단면)
Fig. 4. SEM image of anode phosphor layer by screen printing method (section-view)

2.2. 중간막 최적화

2.1절의 최적화된 인쇄 형광막위에 스크린인쇄법을 이용하여 중간막을 형성을 시도하였다. 인쇄법의 경우 인쇄 바인더의 함량과 사용하는 스크린 마스크의 메쉬 사양에 의해 손쉽게 두께 조절이 가능하였으며, 애노드와 캐소드 사이의 고진공 상태를 물리적으로 견여주는 스페이서가 놓일 위치 확보 차원에서도 용이하였다. 이 중간막은 소성 과정을 거치게 되면 전부 Burn-out 되어 잔류성분에 의한 아웃가싱(out gassing) 발생을 방지해야 한다.

형광막 바인더 제조와 동일한 방식으로 인쇄가 가능한 점도의 바인더를 종류별로 제조하여 스크린 메쉬 사양에 따라 인쇄되는 두께를 측정된 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2. 메쉬 사양별 인쇄두께
Table 2. Variation of printing thickness with depending on screen mesh type

메쉬사양	유제두께	바인더종류	인쇄 두께
SUS325	12[um]	Binder A	< 1[um]
		Binder B	
		Binder C	
SUS325	15[um]	Binder A	1-2[um]
		Binder B	
		Binder C	
SUS400	12[um]	Binder A	1-1.2[um]
		Binder B	
		Binder C	

표 2의 결과를 참고하여 8[%] 바인더C를 메쉬 사양 SUS400, 유제 두께 12[um] 스크린 마스크를 이용하여 인쇄후, 5-10분의 자연 레벨링을 통해 인쇄막의 균일성을 증대시켰다. 레벨링된 중간막은 강제 순환 방식 오븐에서 100℃ 10분간의 건조과정을 거쳤다.

2.3. Al막의 최적화

2.2절의 막 위에 Thermal Evaporator를 이용하여 알루미늄을 증착한 후 소성과정을 거쳐 최종적으로 Al 금속막까지 형성된 애노드 형광막을 얻었다. 소성온도가 적절하지 못하게 되면 형광막이 과 소성되거나 소성이 제대로 이루어지지 않아 바인더 등이 남아 원하는 효율을 얻을 수 없다.

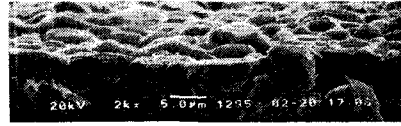


그림 5. Al막이 형성된 형광막 SEM 사진 (소성 전)
Fig. 5. SEM image of Aluminum layer on the phosphor electrode (before firing)

그림 5에는 애노드 기관상에 형광막, 중간막 그리고 Al 금속막까지 코팅된 고효율 애노드 형광막을 나타내었다. Al 증착 후에도 형광체 입자 크기가 다른 이미지를 그대로 보여주고 있다. 이는 적·청·녹색을 구성하는 입자의 크기 차이가 약 60% 정도이기 때문에 향후 표면의 굴곡을 제거해야 CL특성이 우수한 결과를 얻을 수 있지만, 향후 최적화된 공정을 개발할 예정이다.

위와 같이 준비된 샘플을 가지고 CL측정을 실시하였다. CL측정방식을 살펴보면 CL장비의 챔버안을 진공상태로 만들어준 후 일정 전압을 Electron gun에 인가한다. 다음으로 챔버안의 전류밀도 측정용 Faraday cup 안에 이 전자빔을 쬐어 원하는 전류밀도 값이 되도록 전류 값을 조정해 준다. 이 상태로 측정할 시료에 전자빔을 쬐어 TOPCON사의 BM-7을 이용하여 형광막의 발광 색좌표와 휘도를 측정하였다. 이렇게 측정된 휘도와 전류밀도 값을 아래 식에 대입하여 효율을 계산하였다.

$$\text{효율}(lm/w) = \frac{\text{휘도}(cd/m^2) \times 3.14}{\text{전압}(kv) \times \text{전류밀도}(\mu A/cm^2)} \quad (1)$$

식 (1)을 적용하여 Al막의 유무에 따른 효율 측정결과를 표 3에 나타내었다.

Al막이 미적용된 형광막 대비 Al막이 적용된 형광막의 효율은 무려 1.5배가 상승하였다. 이는 형광막 위에 전도성 Al막이 형성됨으로 인해 형광막의 전자촉각이 방지되고 형광체의 후면으로 향하는 전자들이 Al막에 의해 반사됨과 동시에 형광막에 전체적으로 균등한 전위가 인가됨으로 인한 결과로 볼 수 있다[6].

표 3. 효율 측정 결과 (10 [kv], 2 [uA/m²])
Table 3. Efficiency measurement result (10 [kv], 2 [uA/m²])

구분	X	Y	K	lm/W
Al막 미적용	0.304	0.341	6826	18
Al막 적용	0.317	0.347	6476	45

또한, 그림 6에는 Al막을 두께별로 변화시켜 효율을 측정된 결과를 나타내었다.

10-12[kv]의 전압 인가 시에는 800-1,000[Å]의 Al막 증착 두께가 가장 높은 효율을 보였다. 이는 아직까지

최적화된 두께라고는 볼 수 없으며 Al 두께에 따른 아노드 형광막 최적화를 위한 추가 실험을 진행할 예정이다.

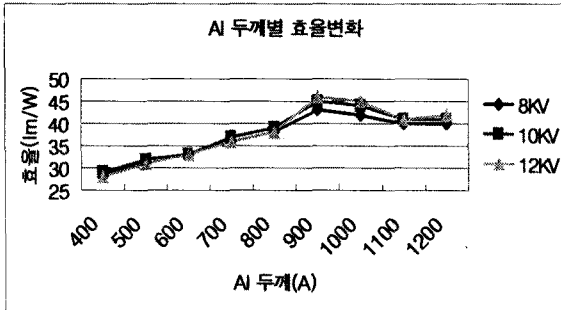


그림 6. Al막 두께별 효율변화 (10 [kV], 2 [uA/m²])
 Fig. 6. Variable efficiency of Al layer thickness (10 [kV], 2 [uA/m²])

3. 결론

인쇄법에 의한 형광막 형성 공정을 최적화 시킨 후, Al막을 증착하여 Al막 미적용 형광막에 대비하여 1.5배의 효율이 향상된 고효율 형광막을 얻을 수 있었다. 또한 형광막 형성 단차 및 형광체 분체 입자의 크기 차이에 기인한 형광막 단차를 극복할 수 있는 중간막을 적용하여 Al막에 의한 효율을 더욱 향상시킬 수 있었다.

Al막에 의해 형광체의 전자축적이 방지되고 형광체의 후면으로 향하는 전자들이 Al막에 의해 반사됨과 동시에 형광막에 전체적으로 균등한 전위가 인가되어 발광 효율이 상승함을 확인할 수 있었다.

이러한 고효율 형광막 형성 방법 및 효율 측정 결과는 전계방출광원의 개발 및 상용화를 더욱 활성화 시키는 밑거름이 될 것으로 사료된다.

이 논문은 산업자원부·에너지관리공단의 과제번호 2006-12-0011-0-000 (CNT 신광원용 아노드 및 조명시스템-융합화 기술개발)에 의해 수행되었으며 측정에 도움을 주신 삼성SDI(주) 중앙연구소 연구원들께 감사드립니다.

참고 문헌

[1] 김광복 외, "study of new light source with nano carbon material", 한국조명·전기설비학회 2006 춘계 학술대회 논문집, 2006.5, pp.31~34
 [2] 박성목 외, "국내의 광원분야의 신기술 동향", 조명·전기설비 제18권 제1호, 2004.2, pp.4~9
 [3] 유재은 외, "탄소나노 소재를 이용한 광원기술 개발 동향" 2004년도 제2차 전기응용 신기술 Workshop

pp.187-232, 2004
 [4] 이윤희, "삼전극형의 탄소나노튜브 전자방출원파 표시소자 응용기술", KISTI 유망 연구영역 분석 보고서 38 면 2005-12
 [5] 도영락 외, J. Electrochemical Society 148(10), G548-G551 (2001)
 [6] 김광복 외, "Efficient electron emissions from printed CNTs by surface treatments", JVST B, Vol.22(3), pp.1331-1334, 2004