

스크린 프린팅 방법으로 제작한 ZnS:(Cu, Al) 박막의 CNT 불순물 첨가에 의한 광학적 특성에 관한 연구

스크린 프린팅 방법으로 제작한 ZnS:(Cu, AL) 박막의 CNT 불순물 첨가에 의한 광학적 특성에 관한 연구

손봉균[†], 신준하, 배재민, 이재범^{**}, 김종수^{**}, 이상남^{*}
부경대학교 대학원 인쇄공학과, *부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과,
**부경대학교 공과대학 이미지시스템공학과
(2011년 3월 25일 접수, 2011년 4월 29일 최종 수정본 접수)

Luminescence Characteristic of CNT Element in ZnS:(Cu, Al) Thin Film Fabricated by a Screen Printing Method

*Pong-Kyun Shon[†], Jun-Ha Shin, Jae-Min Bea, Jae-Bum Lee^{**}, Jong-su Kim^{**}, Sang-Nam Lee^{*}*

Dept. of Graphic Arts Information, Graduate School, Pukyong National University

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

**Dept. of Image System Science & Engineering, Pukyong National University

(Received 25 March 2011, in final from 29 April 2011)

Abstract

This experimental focus to characterize luminescence properties related to CNT (Carbon Nano Tube) element dispersedly implanted in ZnS-based phosphor thin film panel fabricated by a screen printing method. More specifically FE-SEM measurements, L-V(Luminescence vs. Voltage) and photo luminescence were carried out to determine an optimum value of CNT concentration and film thickness for the thin film structure of CNT-ZnS:(Cu, Al) by the screen printing method. We

confirmed that an optimum value of CNT concentration in the ZnS:(Cu, Al) film panel is about 0.75 wt% resulting that the electric conductivity is 1.6 times higher than that of pure CNT sample and showing that the luminescence intensity is increasing until the optimum concentration. Clearly, CNT is presenting in the luminescence process providing a pathway for the creation of hot electron and a channel for the electron-hole recombination but overly inserted CNT may hinder to produce the hot electron for making an avalanching process. In case of the overly doped CNT 1.0 wt% in the ZnS-based phosphor, the luminescence intensity is decreasing although the electric conductivity is exponentially increasing. Based on these results, we realized that hot electron occurred by the external electric field or exciton arose by the external photon source are reduced dramatically over the critical value of CNT concentration because CNT element provide various isolated residues in the composites of ZnS based phosphor rather than pathway or channel for the D-A(Donor to Acceptor) pair transition or the radiative recombination of electron-hole.

Keyword: luminescence characterize, CNT(Carbon Nano Tube) element, ZnS:(Cu, Al) thin film, optimum value, screen printing method.

1. 서론

나노 물질 소재에 대한 연구 개발 분야로 카본 나노튜브(CNT: Carbon Nano Tube), 반도체 또는 형광체 소재는 물론 유기 및 무기 화합물 및 복합물 하이브리드 나노 소재에 대한 활발한 연구가 진행되고 있으며, 이러한 새로운 소재 연구 개발 성과에 힘입어 인쇄전자 소자에 대한 관심이 급증하고 있다. 특히, 비용 절감적이고 대량 생산에 많은 이점을 가진 스크린 인쇄 기법을 활용하여 전기, 전자 또는 광학 소자를 제작하고 이에 관한 특성 연구가 역동적으로 진행되고 있다.^{1~3)}

한편, ZnS(Zinc Sulfide)를 모체로 하는 복합 형광체 물질 연구는 전계 발광 물질의 역사적 발전 속에 중요한 위치를 차지하고 있었을 뿐만 아니라 현재에도 여전히 형광체 발광 소자 개발에 있어서 중요한 소재 연구 분야로 남아있다.²⁾ 특히, ZnS계 패널 전계 발광의 소자 개발을 위해서는 안정성이 뛰어나면서 대면적 구현 가능한 경제적인 전계 발광 소자를 개발하기 위해서는 내구성과 발광 효율이 유기 화합물에 의한 OLED 소자보다 상대적으로 우수하고 또한 비용 절감적인 방법으로 무기 형광체 소자 개발에 관한 적극적인 연구가 필요하며 이를 위해서 인쇄 기법들을 적용한 새로운 패널 소자 제조공

스크린 프린팅 방법으로 제작한 ZnS:(Cu, Al) 박막의 CNT 불순물 첨가에 의한 광학적 특성에 관한 연구

법과 연구와 함께 하이브리드 나노 소재에 관한 연구들이 집중되고 있다.³⁾

전 세계적으로 전계 발광 패널 구조에 대한 많은 연구 활동들은 다음 세 가지로 특성화하여 분류할 수 있다. 그 첫 번째로 유전체 특성을 가지는 박막층에 관한 연구와 둘째로 인접한 박막 층 사이에서의 상호작용 현상에 관한 연구 그리고 셋째로 발광 층에서의 전기 광학적인 현상에 관한 연구로 분류할 수 있다.[3] 특히 형광체 박막의 낮은 전계 발광 효율로 인해 실용적인 활용성을 높이기 위한 고 휘도 발광과 낮은 임계 전압에 관한 다양한 연구들이 복합 재료의 특성과 그 메커니즘 해석을 통해 이뤄져왔다.⁴⁻⁵⁾

본 연구에서 전계 발광 효율을 높이기 위한 소재로서 전기적으로 높은 전도성과 열적으로는 높은 단열성 그리고 자체적인 결합 안정성 등으로 인해 광범위하게 연구되어져 온 CNT의 특성에 주목하고 CNT에 의한 전계 발광 특성을 조사하고자 하였다. 아울러 본 연구에서는 대면적화가 용이하고 경제적이며 또한 균일한 휘도를 얻을 수 있는 스크린 인쇄 기법에 의해 제작된 CNT-ZnS:(Cu, Al)의 형광체 혼합막의 CNT 요소에 의해서 야기되는 전계 발광 및 광학적 발광 속성에 대한 실험적 결과를 도출하고 이를 해석하고자 한다.⁷⁻⁹⁾

2. 실험

2-1. 스크린 프린팅 장치에 의한 박막 제작 조건

본 연구에 스크린 인쇄 장치에 사용된 스크린 망사는 폴리에스테르 재질로서 모노필라멘트 구조의 평직 스크린 망으로 상업용 제품을 사용하였다. 스크린 메시는 180메시를 사용하였고 인쇄 기관과 스크린과의 거리(snap-off distance)는 약 2mm 조건에서 제작하였으며 반복 테스트 실험을 통해 스크린 프린팅 작업 시에 발생할 수 있는 프린팅 parameter를 조절함으로써 이를 개선하고자 하였다.⁶⁾ 특히 스퀴지 경도와 각도에서 발생할 수 있는 문제, 프린팅 스피드와 건조된 형광체 박막 두께와의 관계 또한 스퀴지 평탄도에 따른 문제 등을 반복적인 실험을 통해 최적의 샘플 작업 조건으로 시료 제작을 하였으며, 형광체층과 유전체층은 동일한 마스크 사이즈로 제작하고, Ag 전극층 사이즈 대비 약 70%로 제작하여 박막 중첩에 의한 전기적 단락을 방지하고자 하였다.

Figure 1에 보이는 것과 같이 본 연구의 특성조사에서 사용된 모든 시료는 스크린 프린팅 방법에 의해 박막을 도포한 후 두께 제어를 위해 두께 측정기를 이용하여 약 20 μ m씩의 두께로 도포를 하고 이를 150 $^{\circ}$ C 약 20분간 aging처리 이후, 원하는 두께만큼 여러 차례 반복 주기적인 작업 공정을 통해 박막을 완성하였다.

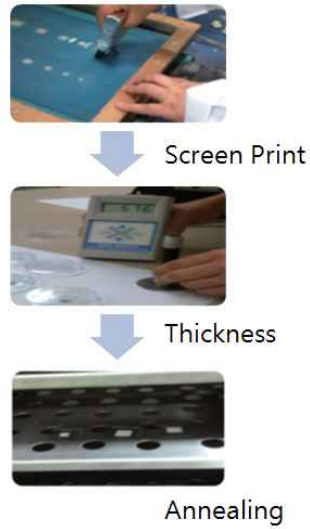


Figure 1. Sample preparation.

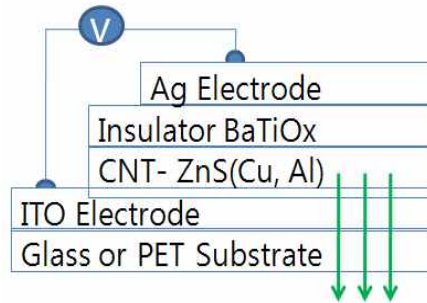


Figure 2. Sample structure.

2-2. 스크린 프린팅을 이용한 발광 소자의 제작 과정

Figure 2에서와 같은 다층 박막 구조를 가지는 전계 발광용 소자를 제작하기 위해서 스크린 프린팅 방법을 사용하여 서로 다른 기능을 하는 3가지 박막층을 스크린 프린팅 방법을 이용하여 수직 적층하여 시료를 제작하였다. 소자 제작용 기판은 표면에 전도성 박막이 코팅 처리된 상업용 코닝사의 ITO 글라스를 사용하였다. 먼저 ITO 글라스 기판 위에 발광층으로서 CNT가 함유된 ZnS:(Cu, Al)층을 스크린 방법으로 약 20~80 μ m 두께 영역에서 변화하여 적층하였다. CNT는 일진 나노텍사의 MWNT(Multi-Wall Nano Tube)를 세라믹 볼밀(ball mill)로 약 24시간 분산 처리하여 사용하였으며 형광체 물질은 ZnS:(Cu, Al) EL-Korea사 상용 제품을 사용하였다. 스크린 프린터용 thermoplastic vinyl-EL 바인더를 사용하여 형광체 ZnS:(Cu, Al)과의 비율을 EL바인더(ELPR530B) : Phosphor = 100g : 120~160g로 배합하였고, CNT의 함량은 ZnS:(Cu, Al)과의 대비하여 0.25wt%에서 1wt%까지 비율로 변화하여 제작하였다. 본 연구에 있어서 핵심 소재인 CNT는 10~20 마이크로미터의 길이와 2~4nm의 지름을 가지고, 계면활성제가 IPA와 함께 24시간 동안 볼밀하였고, 이는 CNT와 계면 활성제의 비율이 1:5의 ZnS 형광체 표면 속으로 CNT를 분산시켜 넣기 위함이다. CNT를 형광체에 대한 질량비로 0.25~1wt%까지 다양하게 하여 CNT의 첨가 효과에 의한 형광체의 광학적인 특성을 조사하고자 하였다. 전계 발광 특성 조사를 위한 버퍼 유전체 박막층은 고유전율을 가지고 절

스크린 프린팅 방법으로 제작한 ZnS:(Cu, Al) 박막의 CNT 불순물 첨가에 의한 광학적 특성에 관한 연구

연 파괴 강도가 높은 약 $0.4\sim 1.2\mu\text{m}$ 크기의 BaTiO₃를 사용하였으며 thermoplastic vinyl 수지에 분말이 50~60wt.% 포함된 EL-Korea사의 상용 제품을 사용하여 박막의 두께를 10~50 μm 영역에서 변화하여 적층하였다.⁶⁾ 전계 발광 특성 조사를 위한 상부 전극 형성을 위해 실버 페이스트를 약 20 μm 적층하여 150 $^{\circ}\text{C}$ 약 20분간 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CNT-ZnS(Cu, Al)의 표면 상태(Morphology) 특성 조사

통상적으로 ZnS의 격자 구조는 육각형 또는 정육면체 구조로서 3.7eV에 해당하는 전도대와 가전도대의 에너지 밴드갭을 갖는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 시료에 사용된 CNT가 분산된 ZnS:(Cu, Al) 형광체의 XRD 스펙트럼은 Figure 3에서 보여지는 바와 같다.

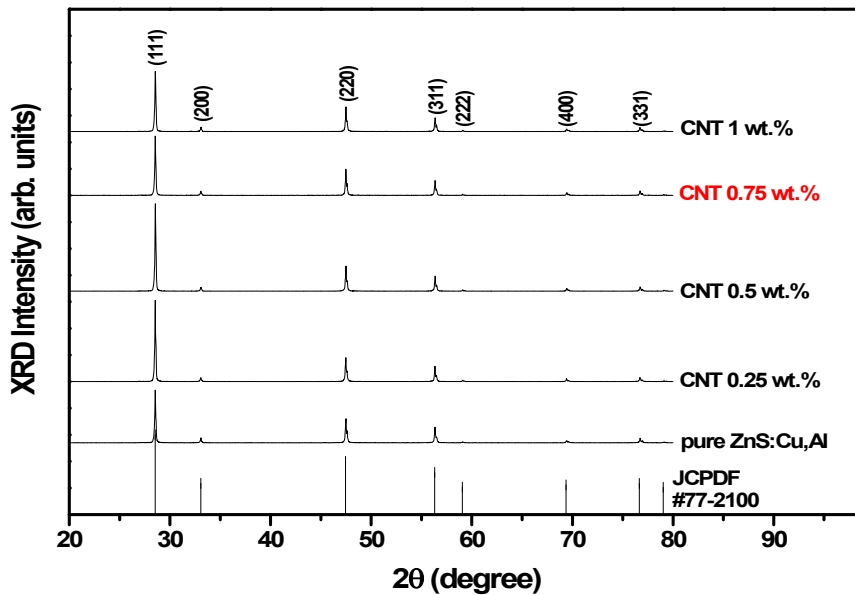


Figure 3. XRD pattern of CNT-ZnS: Cu, Al.

XRD 패턴은 회절계(Rigaku. D/Max 2500)에서 Ni에 의해 필터된 Cu-K α 방사선을 사용한 호스트 형광체인 ZnS 속에 집중 분산되어진 CNT의 격자 의존성을 확인하기 위해 이뤄졌다. XRD 실험 데이터 패턴으로부터 알 수 있듯이 CNT는 형광체 ZnS 혼합물

의 결정질 구조에 영향을 미치지 않고 있으며 Host Material인 ZnS 정방 육면체 격자 구조를 유지하고 있음을 JCPDF #77-2100와 비교 확인을 통해 알 수 있었다.

또한 CNT-ZnS:(Cu, Al) 형광체의 혼합물 속에 분산 처리된 CNT의 거동을 입증하기 위해서, 그리고 스크린 인쇄 방법에 의해 만들어진 CNT-ZnS:(Cu, Al) 박막 활성층의 표면 형상의 특징을 잡기 위해서 FE-SEM 측정을 하였고, 그림 5에 보이는 것과 같이 FE-SEM 화상 이미지는 CNT 요소의 존재에 대한 확인과 ZnS 형광체에 분산된 CNT의 형상을 나타낸다. 예상대로, ZnS 형광체 표면에 분산된 CNT는 metal-CNT 또는 semimetal-CNT 혼합물에서 흔히 보여지는 ZnS 형광체와의 분산 결합 시에 necklace type 형태 또는 coated type에 의한 결합보다는 ZnS 형광체 표면에 implanted type 모델로 확산되어 있는 것을 Figure 4와 같이 SEM 사진을 통해 확인할 수 있었다.

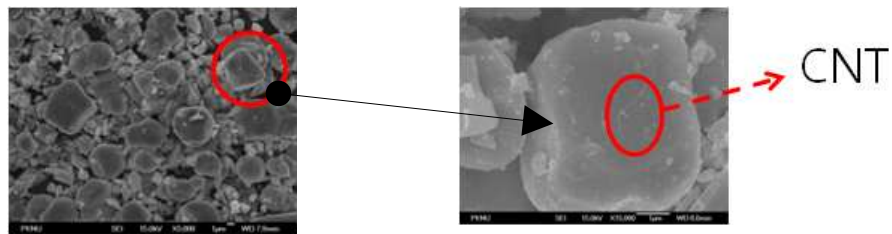


Figure. 4 SEM image of the CNT - ZnS:(Cu, Al).

3-2 CNT-ZnS(Cu, Al) 박막의 광 여기 발광(PL: Photoluminescence) 특성

Figure 5에서와 같이 광 여기 발광(photoluminescence)특성 측정을 위해 여기 광원으로 Xe-Lamp를 사용하였으며, CNT-ZnS:(Cu, Al) 박막으로 부터의 발광 스펙트럼은 주로 ZnS 호스트 형광체 물질에 불순물로 첨가되어 있는 donor에 해당되는 Cu 물질 에너지 준위와 acceptor에 해당하는 Al 물질 에너지 준위 사이에서 전자와 정공 결합인 D-A pair transition에 의한 현상으로 발광 에너지 준위의 스펙트럼이 530nm 중심으로 한 초록색 발광 특성을 보여 준다.⁷⁾

즉, Figure 6은 CNT의 함량 변화에 따른 CNT-ZnS:(Cu, Al) 혼합물의 photoluminescence 스펙트럼을 특성을 보여주고 있다. CNT가 분산 처리된 ZnS:(Cu, Al) 혼합물에 외부 Xe-Lamp 광 여기 작용에 의한 발광 특성을 나타내고 있으며 과도하게 CNT가 도핑된 시료 인 경우 약 0.5wt%이상의 시료에서는 여기 전자들의 생성을 위한 외부 광 에너지가 분산된 CNT에 흡수하게 됨으로서 발광 특성이 현저하게 저하됨을 실험 결과로부터 알 수 있으며 또한 천이 발광시에도 photon과 CNT와의 산란에 의해 발광 스펙트럼의

스크린 프린팅 방법으로 제작한 ZnS:(Cu, Al) 박막의 CNT 불순물 첨가에 의한 광학적 특성에 관한 연구

효율이 현저하게 저하되는 것으로 실험 결과를 통해 해석할 수 있다. 이러한 CNT 분산에 의한 PL특성 저하는 1wt%의 CNT 농도의 값을 기점으로 거의 극적으로 감소되어 발광 효율성이 저하됨을 알 수 있으며 이는 본 실험의 다음에서 다룰 전계 발광의 특성에서도 주목하여야 할 현상이다.

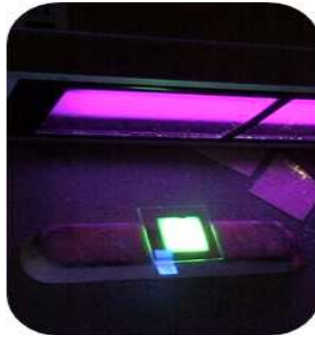


Figure 5. Photoluminescence of thin film CNT-ZnS:(Cu,Al) structure.

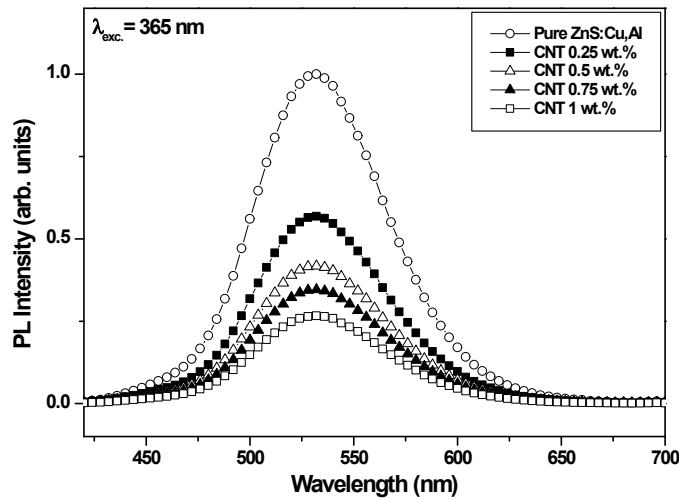


Figure 6. Photoluminescence spectrum of CNT-ZnS:(Cu,Al) composites.

3-3. CNT-ZnS(Cu, Al) 박막의 전계 발광(EL: Electro-luminescence) 특성

Figure 7에서와 같이 electroluminescence 측정을 위해 외부에서 인가되는 여기 전기 에너지는 Figure 2에서와 같은 방법으로 발광 형광체와 유전체층을 사이에 두고 하단

ITO 기판층과 상단 전극 Ag층에서 인가하게 된다. 인가되는 전압 변화에 따른 전계 발광 현상을 관측하였으며 발광 스펙트럼은 앞서 살펴본 바와 같이 photoluminescence 특성과 동일한 메커니즘으로 donor에 해당되는 Cu 물질의 에너지 준위와 acceptor에 해당하는 Al 물질 에너지 위 사이에서 전자와 정공 결합인 D-A pair transition 현상에 의해 발광 에너지 준위의 스펙트럼 역시 530nm 중심으로 한 초록색 발광 특성을 보여 준다. ⁷⁾ Figure 8은 외부 인가 전압 변화에 따른 전계 발광 특성을 보여 주며 약 25V 임계 전압에서 발광 특성이 관측 시작됨을 알 수 있으며 이는 약 140V까지 안정적인 전계 발광 특성을 보여주고 또한 외부 인가 전압 증가에 따라 전계 발광 세기는 Figure 8의 우측 상단 에서와 같이 비교적 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.



Figure 7. Electro luminescence of thin film CNT-ZnS:(Cu, Al) structure.

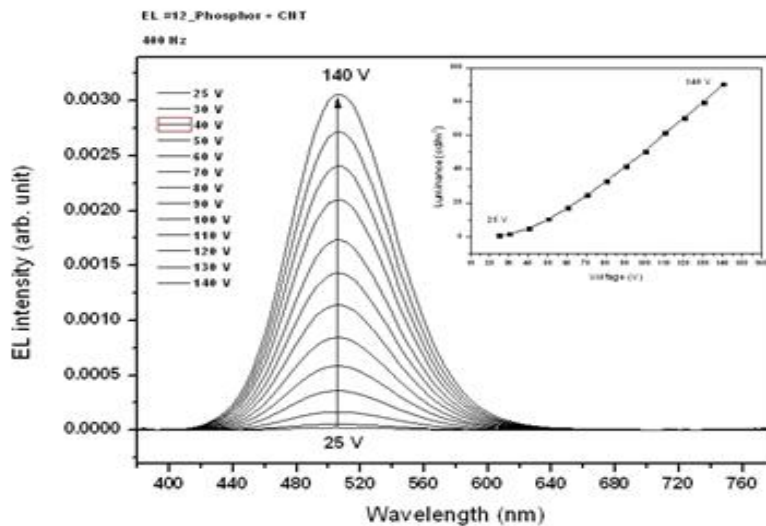


Figure 8. Electro luminescence spectrum of CNT-ZnS:(Cu, Al) composites.

3-4. ZnS(Cu, Al) 박막의 CNT 불순물에 의한 광학적 특성 비교

전계 발광 특성에 있어서 PL 특성과 비교하여서 특히 주목해야 할 사항은 Figure 9에 보이는 것과 같이 CNT의 함량 증가에 따라 EL의 특성이 증대가 된다는 것이다. 실험 결과 값에 의해 최적의 CNT 함량은 0.75wt%이며 이는 CNT 함량의 증가가 PL 특성에서는 광 특성 효율이 감소토록 하는 메커니즘과는 달리 EL 특성에 있어서는 CNT 함량 증가에 따라 그 발광 효율이 증가하고 있음을 확인하였다. 특히 CNT가 첨가되지 않은 순수한 시료와 비교하여 볼 때 CNT에 의한 전계 발광 특성의 효율 증가는 약 1.6배 정도로 향상되었다. 본 연구를 통하여 CNT가 ZnS:(Cu, Al)의 전계 발광의 여기 과정에서 직접적으로 관여하고 있음을 알 수 있었다. 외부에서 인가된 전기장에 의해 생성된 열 전자는 ZnS와 결속된 CNT와 전기적으로 상호 작용을 하게 되며 CNT를 통해 공급된 전기 에너지를 효율적으로 ZnS 밴드 에너지 내부로 전송함으로써 ZnS 에너지 밴드 갭 내에 존재하는 불순물 에너지 준위인 Cu의 donor 에너지 준위와 Al의 acceptor 에너지 준위에 작용하여 donor와 acceptor 재결합 전이 발광을 더욱 활성화 시키는 역할을 함을 알 수가 있었다.⁷⁾ 하지만 과도하게 분산 첨가된 CNT 시료는 전계 발광 특성에 있어서 시료로부터 방출되는 photon과의 자체적 산란에 의해 전계 발광 특성이 오히려 감소됨을 관측하였다.⁸⁾

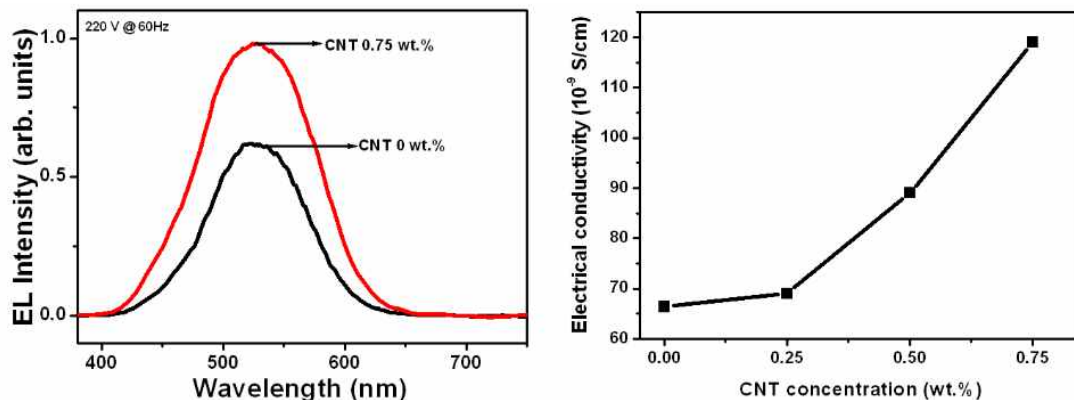


Figure 9. CNT concentration dependencies in CNT-ZnS:(Cu, Al)

4. 결론

ZnS계 호스트 형광체 물질에 불순물로 첨가되어 있는 donor에 해당되는 Cu의 에너지 준위와 acceptor에 해당하는 Al 에너지 준위 사이에서 전자와 정공 결합인 D-A 쌍결합 전

이 현상을 보여주며 아울러 발광 에너지 준위의 스펙트럼은 530nm 중심으로 한 초록색 발광 특성을 보여 준다.⁷⁾ 먼저, PL 발광 특성에 있어서 CNT가 분산 첨가된 시료인 경우는 순수 시료보다 광특성 효율이 저하됨을 알 수 있었으며 특히 CNT 함량이 약 0.5wt%이상의 시료에서는 여기 전자들의 생성을 위한 외부 광 에너지가 분산된 CNT에 흡수하게 됨으로서 발광 특성이 현저하게 저하됨을 실험 결과로부터 알 수 있었다. 특히 본 실험을 통한 EL 발광 특성은 ZnS계 전계 발광 용 패널 소자의 CNT 최적 농도는 0.75wt%임을 확인했으며, 이는 CNT가 첨가되지 않은 샘플에 비해 1.6배 높은 전기 전도성을 가졌고 발광 세기도 적정 농도에 이를 때까지 증가하는 현상을 관측하였다. ZnS계에 분산 첨가된 CNT는 외부 전기 에너지 인가에 의한 Cu와 Al 불순물의 전자-정공의 천이 결합을 증가토록 하는데 이러한 메커니즘은 열전자들이 ZnS와 결속된 CNT와 전기적으로 상호 작용을 하게 되며 CNT를 통해 공급된 전기 에너지를 효율적으로 ZnS 밴드 에너지 내부로 전송함으로써 에너지 밴드 갭에 존재하는 전자-정공의 결합을 증가토록 하는 것으로 예상된다.^{8~9)} 하지만 과도한 CNT의 첨가는 오히려 열전자 생성과 전달을 저해하는 역할을 하며 시료로부터 방출되는 photon과의 자체적 산란에 의해 전계 발광 특성이 오히려 감소됨을 관측하였다. 특히 1wt% 이상으로 첨가된 경우에는 발광 스펙트럼은 CNT 불순물에 의해 흡수 또는 산란이 되어 발광 효율이 오히려 나빠지는 것을 관측하였다. 본 스크린 프린팅 박막 제작에 있어서 가장 안정적이고 효율적인 특성을 보여주는 CNT가 분산된 ZnS:(Cu, Al) 형광체 층의 최적의 두께는 50 μ m에 근접하였고, 유전체 BaTiO₃ 버퍼 레이어의 두께는 약 10 μ m임을 확인하였다.

감사의 글

“본 연구는 2010년 부경대학교 기성회 학술 연구비 지원을 받아 수행되었음.”

참고 문헌

1. Chih-cheng Kao et al. Materials Chemistry and Physics, 115, 1, 15, May, pp. 463~466(2009).
2. VIPIN KUMAR et al Chalcogenide Letters Vol. 5, No. 11, November, pp. 289~295 (2008).
3. Boo Won Park et al., Journal of Luminescence, 127, pp. 531~533(2007).

스크린 프린팅 방법으로 제작한 ZnS:(Cu, AL) 박막의 CNT 불순물 첨가에 의한 광학적 특성에 관한 연구

4. S. J. Lee et al, Journal of The Electrochemical Society, 148(10), pp. 139~142(2001).
5. D. S. Hecht et al, Current Applied Physics(2005).
6. 이미영, 김영배, 남수용, 한국인쇄학회지, 22권 1호, pp. 53~62(2004).
7. Jacques, Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc., (1971)
8. P. R. Thornton, Physics of Electroluminescent Devices, E.&F.N. SPON LIMITED, (1967).
9. O. S. Heavens, Thin Film Physics. Methuen &Co LTD and Science Paperbacks, (1973).