

## Optical Properties of Graphene Doped ZnS:(Cu,Al) Inorganic Electroluminescence Devices by Screen Printing

Sung Ho Jo and Sang Nam Lee<sup>†</sup>

Department of Graphic Arts Information Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received May 15, 2015; Revised manuscript September 2, 2015; Accepted September 2, 2015)

An inorganic electroluminescence device based on a green ZnS:(Cu,Al) phosphor was fabricated by a screen printing method. Graphene was added to the phosphor layer to increase the electroluminescence intensity. As the graphene concentration increased, the photoluminescence intensity decreased; on the other hand, the electroluminescence intensity increased, up to 0.6 wt%.

Keywords: Inorganic electroluminescence device, Graphene, Screen Printing

OCIS codes: (160.2540) Fluorescent and luminescent materials; (160.2100) Electro-optical materials; (250.5230) Photoluminescence; (260.2510) Fluorescence; (260.3800) Luminescence

## Graphene을 첨가하여 스크린 프린팅으로 제작한 ZnS:Cu,Al 무기 전계발광 소자의 광특성

조성호 · 이상남<sup>†</sup>

부경대학교 인쇄정보공학과

☎ 608-739 부산광역시 남구 용당동 신선로 365

(2015년 5월 15일 받음, 2015년 9월 2일 수정본 받음, 2015년 9월 2일 게재 확정)

본 연구에서는 스크린 인쇄 방법을 이용하여 무기 전계발광 소자를 제작하였다. 발광층은 녹색 형광체인 ZnS : Cu, Al을 사용하고, 전도성 재료로 잘 알려진 graphene를 첨가하여 EL 소자의 발광 휘도 및 효율을 향상시키고자 하였다. Graphene의 농도 증가에 따라 PL 휘도는 다소 감소하였으나, EL 발광 효율의 증가를 확인하였으며, 0.6 wt% 첨가에서 가장 높은 휘도를 나타냈다.

Keywords: 무기 EL 디바이스, 그래핀, 스크린 인쇄

OCIS codes: (160.2540) Fluorescent and luminescent materials; (160.2100) Electro-optical materials; (250.5230) Photoluminescence; (260.2510) Fluorescence; (260.3800) Luminescence

### I. 서 론

강한 전기장의 인가에 의해 형광재료가 발광하는 현상을 전계발광(Electroluminescence, EL)이라 하며<sup>[1]</sup>, 구조에 따라 분산형과 박막형, 구동 전압에 따라 AC, DC 구동형으로 구분하는데, 이 중에서 AC 분산형 EL 소자가 시인성이 우수하고 대면적화가 가능하며 외부 충격에 강한 장점을 가지고 있다<sup>[2]</sup>. 또한 상온에서 비교적 간단한 공정으로 제작이 가능하여 기존의 LCD 방식의 단점을 보완할 수 있는 새로운 디스플레이로 부각되고 있다. AC 분산형 EL 소자는 투명전극이 형성된 투명한 기판 위에 발광층, 유전층, 배면전극 순으로

적층하여 제작된다. EL 소자의 휘도와 효율 향상을 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있으며, 특히 형광체를 첨가 재료와 혼합하여 발광 특성을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다<sup>[3,4]</sup>.

Graphene은 육각형 구조물이 2차원 평면상에 연속적으로 결합된 형태의 탄소 구조체로, 다이아몬드보다 강한 강도를 가지고 있으며, 구리보다 1000배 이상의 높은 전기 전도성을 보이는 재료이다. 다양한 형태로 만들기가 쉽고, 굽히거나 접을 수 있기 때문에 graphene 기반기술은 다양한 분야에 응용되고 있다. 그 중 화학센서, 온도/열 센서, 스핀소자, 광도파로 소자, 능동 메타물질, 전극 LED 소자 등 전자소자 및

<sup>†</sup>E-mail: [sangnam@pknu.ac.kr](mailto:sangnam@pknu.ac.kr)

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

광전소자 분야에 많이 이용 되고 있다. 특히 높은 전도성에 의해 전자소자의 효율 향상에 도움을 주기 때문에 각광 받고 있는 재료이다<sup>[5]</sup>.

현재 무기 EL 소자는 박형, 대면적화 등의 장점에도 불구하고 낮은 휘도와 효율 때문에 제한된 영역에서 사용하고 있는 기술이다. 단점으로 제시된 휘도와 효율 문제를 극복할 수 있다면 차세대 디스플레이로 제시된 투명하고 유연한 디스플레이로의 적용에 한걸음 다가설 수 있을 것이다. 강한 전기장에 의해 발광하는 EL 소자에 전도도가 우수한 graphene을 적용하여 형광체로 유효 전자 충돌 확률을 향상시킴으로써 graphene이 무기 EL 소자의 발광효율을 상승하는데 큰 기대를 할 수 있다. 본 연구에서는 AC 분산형 EL의 발광 효율을 향상시키기 위해 green 형광체 ZnS:Cu,Al에 graphene을 첨가하여 발광효율을 높이고자 하였다.

## II. 실험

본 연구에서는 상온에서 비교적 간단한 공정으로 소자 제작이 가능한 스크린 인쇄 방법을 이용하여 Fig. 1과 같은 구조의 AC 분산형 EL 소자를 제작하였다. 발광층은 ZnS : Cu, Al (ELKK010, ELK) 녹색 형광체를 불화물 바인더 (ELPR530B, ELK)와 1.3 : 1의 질량 비로 혼합하고, graphene을 0.8 wt% 까지 0.2 wt% 간격으로 첨가량을 달리하여 발광층을 형성하여 제작한 소자의 발광 특성을 비교하였다. 유전층은 강유전체인 BaTiO<sub>3</sub>가 포함된 dielectric paste (LEPD110C, ELK)를 사용하였고, 배면전극은 silver paste (ELPC710, ELK)를 사용하여 형성하였다. 투명전극 기판으로는 ITO glass를 사용하였다. 스크린 인쇄 공정에서의 스크린은 300 mesh의 polyester 재질의 망사를 이용하였고 스크린 판과 기판의 간격은 3 mm를 유지하였다. 발광층과 유전층은 2.5 × 2.5 cm, 배면 전극은 2.0 × 2.0 cm 크기의 정사각형 패턴으로 인쇄하였다. 각 층은 인쇄 후 100 °C에서 20분간 건조하였고, 중첩인쇄를 통하여 EL 소자를 제작하였다.

제작된 EL 소자 각 층의 인쇄 상태 및 두께 등을 확인하기 위하여 SEM (S-2700, Hitachi)을 이용하여 소자의 단면 이미지를 획득하였다. EL 소자는 AC power supply (신성기전)를 통하여 60 Hz의 고정된 주파수로 인가 전압을 변화하여 구동하였으며, spectrometer (USB4000-UV-VIS, Ocean Optics)를 통하여 EL 발광 스펙트럼을 측정하였다. PL (photoluminescence)

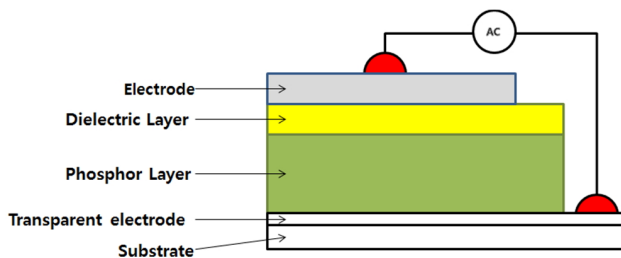


FIG. 1. Schematic of conventional EL device structure.

발광은 UV 램프를 이용하여 254 nm 파장의 자외선을 조사하여 측정하였다.

## III. 고찰

Figure 2는 graphene 0.8 wt% 첨가하여 제작한 EL의 소자를 SEM을 이용하여 측정된 단면 이미지이다. 발광층의 20 ~ 30 μm 크기 ZnS : Cu, Al 형광체와 유전층의 1 μm BaTiO<sub>3</sub> 입자를 확인하였으나 graphene은 소량 첨가 되었으며, 나노 사이즈의 입자를 가지고 있기 때문에 본 이미지를 통하여 확인하지 못하였다.

본 연구에서는 graphene의 첨가에 따른 EL 소자의 발광 특성을 확인하기 위하여 graphene의 첨가량을 달리하여 각각의 소자를 제작하였다. PL 및 EL 발광에 graphene이 미치는 영향을 확인하여 EL 소자의 휘도 및 효율을 증가시키는데 그 목적이 있다. Figure 3은 graphene의 첨가량에 따른 PL 스펙트럼으로, 254 nm의 자외선을 조사함으로써 발광 특성의 변화를 확인하였다. 주 발광 피크는 500 nm로 동일하였으나, graphene이 첨가되지 않은 발광층의 PL 휘도가 가장 높았으며 graphene의 첨가량이 증가할수록 PL 휘도가 감소하는 경향을 나타내었고, 0.8 wt%의 graphene이 첨가된 EL 소자는

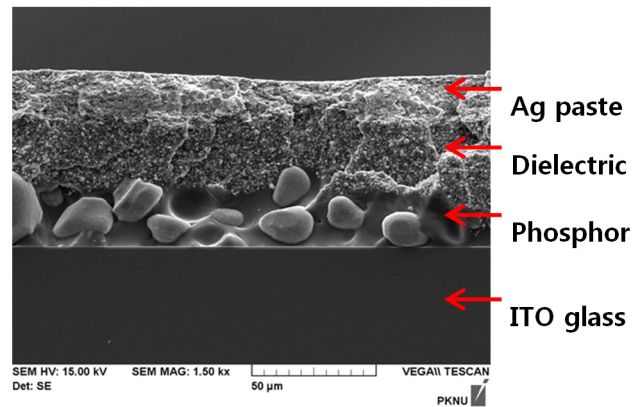


FIG. 2. Cross-sectional SEM image of EL device added graphene.

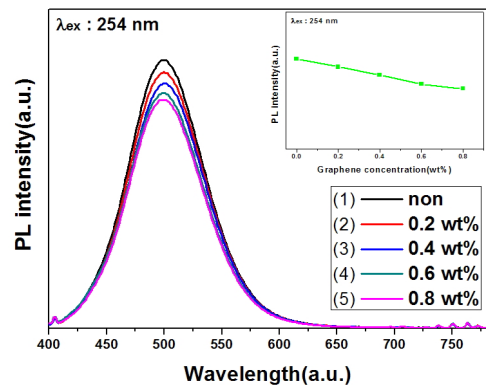


FIG. 3. PL spectra of the phosphor layer under variation of graphene concentration.

첨가되지 않은 소자를 기준으로 15 %의 PL 휘도의 감소를 보였다. 이는 graphene 함유 시 투과도가 저하되어 형광체로의 흡수가 적어져 형광세기가 감소하게 되었기 때문으로 판단된다. 반면, graphene 첨가량이 증가함에 따라 EL의 발광 세기가 0.6 wt%까지 증가 하였다.

Figure 4의 발광 이미지는 0.6 wt%의 graphene이 첨가된 EL 소자로써, 양단 전극의 전기장이 직접 교차하는 영역인 배면전극의 면적에 있어서 높은 휘도로 발광함을 확인하였다. 교류 전원의 주파수를 60 Hz로 고정하고, 인가 전압을 60 V에서 220 V까지 변화할 때 graphene의 첨가량에 따른 휘도 변화를 Fig. 4의 그래프를 통하여 확인할 수 있다. ZnS계 형광체를 사용한 일반적인 전계 발광소자의 휘도는 식 (1)과 같이 표현할 수 있다<sup>6)</sup>.

$$L = L_0 \exp[(V_0/V)^{1/2}] \quad (1)$$

여기서  $L_0$ ,  $V_0$ 는 형광체의 크기 및 농도, 유전재료의 유전 상수와 소자의 두께에 의존하는 상수이다. 상기의 식에 의해 인가전압의 증가와 함께 휘도는 증가함을 알 수 있는데, Fig. 3의 그래프를 통하여 본 연구에서 제작된 EL 소자의 전압에 따른 휘도 변화가 일반적으로 알려진 EL 특성과 일치함을 확인할 수 있다. Graphene의 첨가 농도에 따른 휘도의 변화율을 관찰함에 있어서, 0.6 wt%의 graphene을 첨가한 EL 소자가 전 영역의 인가전압에서 높은 휘도를 나타내고 있으며 나머지 샘플의 경우 유사한 밝기를 보이고 있다. 특히, Fig. 5에서와 같이 일반 가정용에 공급되는 60 Hz, 220 V의 경우에는 높은 전압으로 인하여 확인한 휘도의 차이를 확인할 수 있는데, 0.6 wt%의 graphene 첨가가 된 경우 graphene이 첨가되지 않은 EL 소자 대비 35 %의 휘도가 증가하였다. Graphene의 농도가 증가 할수록 EL 휘도가 증가하다가 0.6 wt%에서 가장 높은 휘도를 보이고 이 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 전도성 재료인 graphene에 의한 침투이론(percolation theory)으로 설명할 수 있다<sup>7,8)</sup>. 강한 전계 (electric field)에 의해 발광하는 EL은 높은 전기 전도도를 가진 graphene을

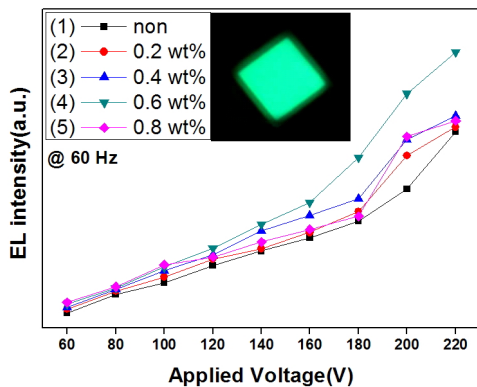


FIG. 4. EL spectra show EL intensity versus variation for of graphene concentration.

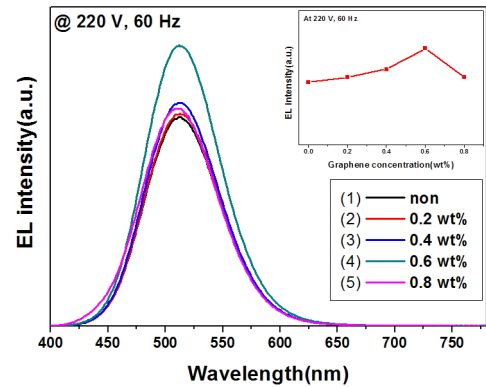


FIG. 5. EL spectra at 220 V, 60 Hz.

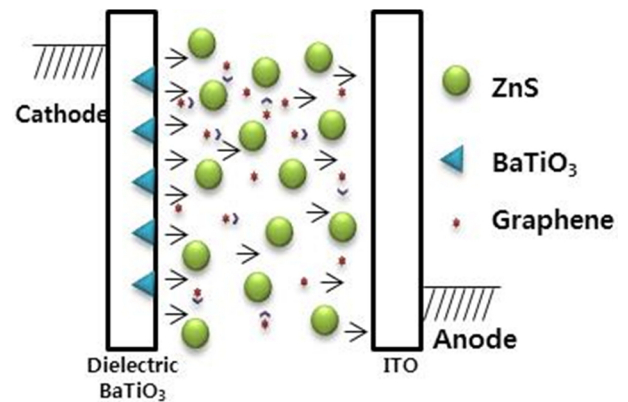


FIG. 6. Comparison of emission intensity for EL device doped with Graphene.

첨가하여 부분적으로 강한 전기장이 형성되고, Fig. 6과 같이 graphene의 농도가 증가할수록 높은 전도도를 가지게 되며 이는 형광체로 전달되는 유효 전자의 충돌 확률을 증가시켜 EL 발광 휘도의 증가로 이어진다. 불규칙하게 배치된 graphene의 증가에 의해 완만한 전도도의 증가를 보이다가 percolation threshold라 불리는 특정 농도 이상에서는 전도성 네트워크가 형성되어 급격한 전도도의 증가로 이어진다. 0.6 wt%까지의 graphene 첨가에서는 전하의 증가에 의하여 휘도가 증가하게 되지만 이후의 농도에서는 graphene에 의해 형성된 네트워크에 의하여 발광을 위한 에너지원인 전하가 형광체로 원활히 전달되지 못하고 EL 휘도가 급격히 감소하게 된다<sup>8)</sup>. 때문에 1 wt% 이상의 graphene이 첨가된 소자의 경우 단락이 발생하여 소자가 파괴되는데 이 또한 앞에서 설명한 원인과 같다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 무기 EL 소자의 휘도 향상을 위하여 발광층 형성 시 graphene을 첨가하여 PL 및 EL 발광 특성을 확인하였다. 254 nm의 자외선을 조사하여 PL을 확인한 결과, graphene 함유 시 투과도가 저하되어 형광체로의 흡수가 적

어저 형광세기가 감소하는 경향을 보였다. 반면에 60 Hz의 고정 주파수에서 인가 전압을 변화 하였을 때, graphene의 첨가량이 증가할수록 EL 발광 휘도가 증가 하였으며, 0.6 wt% 농도일 때 가장 높은 수치를 나타내었으며 이 때, graphene를 첨가하지 않은 EL 소자 대비 35%의 휘도 증가를 확인 할 수 있었다. 이후 graphene 농도 증가 시 급격한 휘도 감소를 확인할 수 있었다. 이는 전도성이 우수한 graphene에 의해 전계가 증가하면서 EL 휘도가 증가한 후, 높은 농도에서 graphene에 중첩으로 인한 전도성 네트워크의 생성으로 발광 에너지원인 전하가 형광체로 전달되는 양이 감소하여 발생한 현상으로 설명된다. 이에 적절한 농도의 전도성 재료를 혼합한 발광층의 형성으로 무기 EL 소자의 휘도 및 효율의 향상이 가능할 것이다.

### 감사의 글

이 논문은 2012학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구입니다. ('pk(pks)-2012-0567')

### References

1. G. Destriau, "Experimental studies on the action of an electric field on phosphorescent sulfides," *J. Chem. Phys.* **33**, 620-625 (1936).
2. Y. A. Ono, *Electroluminescent Displays* (World Scientific, Singapore, 1995).
3. M. J. Bae, S. H. Park, T. W. Jeong, J. H. Lee, I. T. Han, Y. W. Jin, J. M. Kim, J. Y. Kim, J. B. Yoo, and S. G. Yu, "Carbon nanotube induced enhancement of electroluminescence of phosphor," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 0719011-0710913 (2009).
4. P. K. Shon, Ph. D. Thesis, Pukyong National University, Busan (2012), pp. 60-76.
5. X. Wang, L. Zhi, and K. Mullen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano Lett.* **8**, 323-327 (2008).
6. A. G. Fischer, "Electroluminescent lines in ZnS powder particles: I. Embedding media and basic observations," *J. Electrochem. Soc.* **109**, 1043-1049 (1962).
7. J. Y. Kim, H. B. Kim, S. H. Park, T. W. Jeong, M. J. Bae, Y. C. Kim, I. T. Han, D. G. Jung, and S. G. Yu, "Effect of a critical percolation threshold in purified short carbon nanotube-polymer/ZnS:Cu,Cl composite on electroluminescence," *Org. Electron.* **13**, 2959-2966 (2012).
8. C. Pecharroman and J. S. Moya, "Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold," *Adv. Mat.* **12**, 294-297 (2000).