

ZnS:Cu-PDMS 기반 기계 발광 유연 나노 복합체의 CNT 혼입에 따른 전기 및 광학적 특성 향상에 대한 연구

김태민¹, 김현우¹, 윤종혁¹, 김미희¹, 전다빈¹, 최대철², 이성남^{1,2} 

¹ 한국공학대학교 나노반도체공학과

² 한국공학대학교 IT반도체융합공학과

Enhancing Electrical and Optical Properties in Mechanoluminescent Flexible Nanocomposite Based on ZnS:Cu-PDMS by Mixing CNTs

Tae-Min Kim¹, Hyun-Woo Kim¹, Jong-Hyeok Yoon¹, Mi-Hee Kim¹, Da-Bin Jeon¹, Dae-Choul Choi², and Sung-Nam Lee^{1,2}

¹ Department of Nano & Semiconductor Engineering, Tech University of Korea, Siheung 15073, Korea

² Department of IT Semiconductor Convergence Engineering, Tech University of Korea, Siheung 15073, Korea

(Received August 3, 2023; Revised August 8, 2023; Accepted August 10, 2023)

Abstract: Mechanoluminescence (ML) is a phenomenon where the application of mechanical force to ML materials generates an electric field and produces light, holding significant promise as an eco-friendly technology. However, challenges in commercializing ML technology has arisen due to its low brightness and short luminous lifetime. To address this, in this work, we enhance ML efficiency by mixing carbon nanotubes (CNTs) into a ZnS: Cu embedded in a polydimethylsiloxane composite ML device. The inclusion of CNTs boosts ML intensity by 98% compared to devices without CNTs, as the increasing CNT fraction elevates conductivity, thereby amplifying ML intensity. However, this increase in CNT fraction also leads to enhanced light absorption within the device. Consequently, we observe a trend where ML intensity rises initially but declines beyond a CNT fraction of 0.0015 wt%. Based on these findings, we anticipate that our research will make valuable contributions to the advancement of electrical powerless mechanoluminescent technology.

Keywords: Mechanoluminescence, Flexible, ZnS:Cu, PDMS, CNT

최근 환경 위기 및 고유가에 기인한 자원 고갈에 의해 친환경 에너지 기술에 대한 수요가 증가하고 있다. 기계적 발광(mechanoluminescence, ML) 현상은 물질에 기계적 힘을 가함으로써 빛이 발생하는 현상으로, 친환경 기술로

서 기대 가치가 매우 크다 [1-3]. 이러한 현상은 약 400년 전인 1605년 Francis Bacon에 의해 이미 보고된 고전적인 광학 현상으로 그 이후로 오랫동안 연구되어 왔지만 현재까지도 정확한 발광 메커니즘이 알려지지 않고 응용에 대한 연구가 부족한 상황이다 [1-3]. 따라서 현재까지 보고된 기계발광의 발광 세기, 수명 및 재현성 등의 특성이 매우 열악했기 때문에 상용화에 큰 문제가 되었다 [4]. 따라서 기계 발광을 상용화하기 위해서는 기계발광 재료의 효율 자체를 높일 필요가 있다. 이를 위해 이 분야의 많은

✉ Sung-Nam Lee; snlee@tukorea.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구 그룹들은 기계 발광의 특성 향상을 위하여, 여러 물질 들 중 구리가 도핑된 황화아연(ZnS:Cu) 입자와 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)의 조합을 사용 하였다 [5,6]. ZnS는 wurtzite 구조로 우수한 물리 및 화학적 안정성과 발광 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 가격 경쟁력 측면에서도 우수한 특성을 가지고 있어 스마트 창문 등 여러 분야에 응용되고 있다 [7,8]. 또한, PDMS는 고탄성의 고분자 재료로 저렴한 비용에도 불구하고 우수한 기계적 특성의 장점을 가지며, 특히 광학적으로 투명하고 ZnS:Cu 발광 입자에 응력을 효과적으로 전달하여 투명하며 유연한 발광 복합체를 형성 시 유용한 재료이다. 이를 통해 형광 물질인 ZnS:Cu을 PDMS에 혼합함으로써 반복되는 기계적 응력에 대해 내구성을 가지며 높은 ML 특성을 나타내는 유연 기계 발광 복합 필름을 형성할 수 있다고 보고되고 있다 [9]. 또한, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 기계 및 전기적 특성에 기인하여, 다양한 전자소자에 응용되고 있다 [10]. 이에 착안하여 본 연구에서는 ML 특성을 더욱 향상시키기 위해 ZnS:Cu-PDMS 복합체에 CNT를 혼합하여 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름을 형성하고, 특성 변화를 관찰하고자 하였다.

기계 발광 현상은 물질에 가해진 기계적 힘이 재료 내에 전기장을 형성하여 빛을 발생시키는 현상이다 [11]. 즉 ML은 그림 1(a)와 같이 mechano-electro-optical 변환 과정을 통해 발생하며, 기계적 힘에 의해 발생한 전계로 인해 발광하는 무전원 전계발광 현상임을 알 수 있다 [12]. 이로부터, 복합체의 전계 형성 효율을 높일 경우 기계 발광의 효율 또한 향상될 것으로 예상할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 ML 특성을 향상시키기 위한 복합 소재로서 높은 전도성과 우수한 기계적 특성을 갖는 CNT의 특성에 주목하고 CNT 혼입에 따른 ZnS:Cu-PDMS 복합체 필름의 ML 특성을 분석하였다.

ZnS:Cu-PDMS 복합체 ML 소자를 제작하기 위해

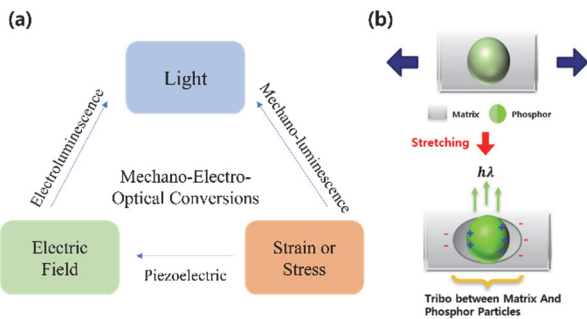


Fig. 1. (a) Schematic diagram of mechano-electro-optical conversion process and (b) triboelectricity of phosphor embedded in matrix.

PDMS 용액과 경화제, PDMS 용액과 ZnS:Cu 분말을 각각 14:1과 4:6의 비율로 혼합하였다. ZnS:Cu 분말과 PDMS는 각각 Shenzhen Xiangcai사와 Dow Corning사로부터 구입했으며, 자석 교반기를 통해 20분 동안 분산되었다 [13]. 이후, 기포를 제거하기 위해 초음파 세척기에서 15분 동안 초음파 처리를 진행하였고 [14], 진공 데시케이터에 30분 동안 혼합물 내의 기포를 제거하였다. 또한, 2 cm × 5 cm의 크기의 유리 기판을 아세톤, 아이소프로필알코올(IPA), 초순수 순으로 초음파 세척을 하여 표면에 있는 오염물질을 제거하였다. 이후, 유리 기판에 스펀코팅법을 통해 혼합물을 500 μm 두께로 증착하였다. 이후 ZnS:Cu-PDMS 복합체 필름의 구조 및 광학적 특성을 분석하고, ML 효율을 향상시키기 위해 CNT를 첨가하여 ZnS:Cu-PDMS-CNT ML소자를 제작하였다. CNT는 KORBON사의 직경이 1.1~1.4 nm인 SWCNT (single-walled CNT)를 에탄올 용매에 분산한 제품을 사용하였으며, 혼합된 CNT의 분율은 ZnS:Cu 형광체의 중량 대비 0~0.01 wt% 범위 내에서 사용되었다. 이후 핫플레이트를 통해 80°C에서 2시간 동안 복합체 필름을 경화시켰다 [15]. 이러한 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합 구조 ML소자를 제작하는 공정에 대한 개략도를 그림 2(a)에 나타내었으며, 그림 2(b)는 CNT 분율을 0에서 0.01 wt%로 변화하여 제작된 복합체의 사진이다.

그림 3은 ZnS:Cu-PDMS-CNT ML 복합체 필름의 구조 분석을 위해 주사전자현미경(scanning electron

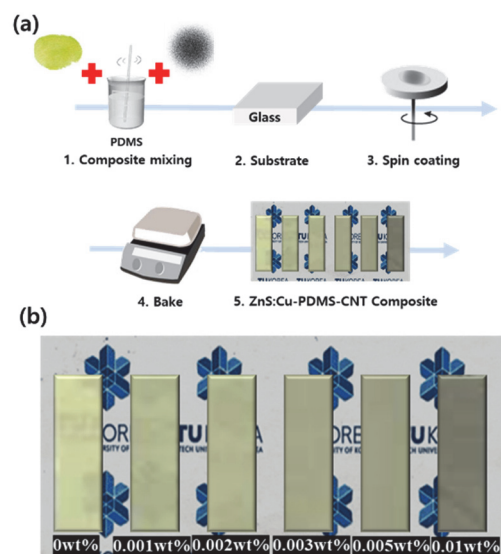


Fig. 2. (a) The production process of ZnS:Cu-PDMS-CNT ML composite films and (b) photographic images of ZnS:Cu-PDMS-CNT films with different CNT wt% ranging from 0 to 0.01 wt%.

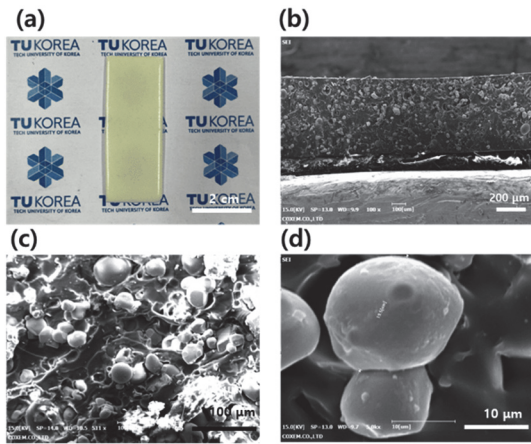


Fig. 3. (a) Photographic image of ZnS:Cu-PDMS-CNT ML composite film and SEM images of the cross-sectional ZnS:Cu-PDMS-CNT ML composite magnified by (b) $\times 100$, (c) $\times 500$, and (d) $\times 5,000$.

microscope, SEM)을 통해 측정된 단면 사진이다. 그림 3(a)는 복합체 필름 전체가 연두색으로 균일하게 증착되었음을 확인하였다. 그림 3(b-d)에 보여주듯이, SEM 단면 분석 결과, PDMS 내에 ZnS:Cu 입자가 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, SWCNT가 ZnS 형광체 표면에 분산된 형상을 확인할 수 있었다 [16]. 이는 스핀 코팅법을 이용하여 균일한 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름을 형성할 수 있음을 나타낸다.

ZnS:Cu-PDMS-CNT ML 복합체 필름의 CNT 함량에 따른 광학적 특성 분석을 위하여 흡수도 및 광 여기 발광 (photoluminescence, PL) 특성을 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectrometer)와 266 nm의 레이저 여기 광원을 이용한 PL시스템을 이용하여 그림 4(a)와 (b)와 같이 측정하였다. 그림 4(a)에 보여주듯이 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름의 흡수도 그래프로부터 520 nm 영역에서 급격한 흡수도의 감소를 확인할 수 있다. 이는 ZnS:Cu 형광체에 의한 흡수가 우세적임을 나타낸다. 또한, CNT 함량이 증가함에 따라 흡수도가 증가하는 경향을 확인하였다. 또한, 그림 4(b)와 같이 광 여기 발광 스펙트럼은 주로 ZnS에 불순물로 첨가된 Cu의 에너지 준위와 관련된 528 nm 부근의 파장을 중심으로 한 발광 특성을 나타낸다 [17]. 이는 흡수도 그래프에서 얻은 ZnS:Cu의 에너지 준위와 유사한 값을 나타내고 있다. 특히, 주목해야 할 사항은 CNT의 함량이 증가할수록 PL 세기가 감소하는 경향을 나타내는 것이다. 이는 여기광이 복합체 필름 내에 흡수될 뿐만 아니라, ZnS:Cu 형광체에서 광여기된 빛이 분산된 CNT에 의해 흡수 및 산란됨으로써 발광 효율이 저하되는

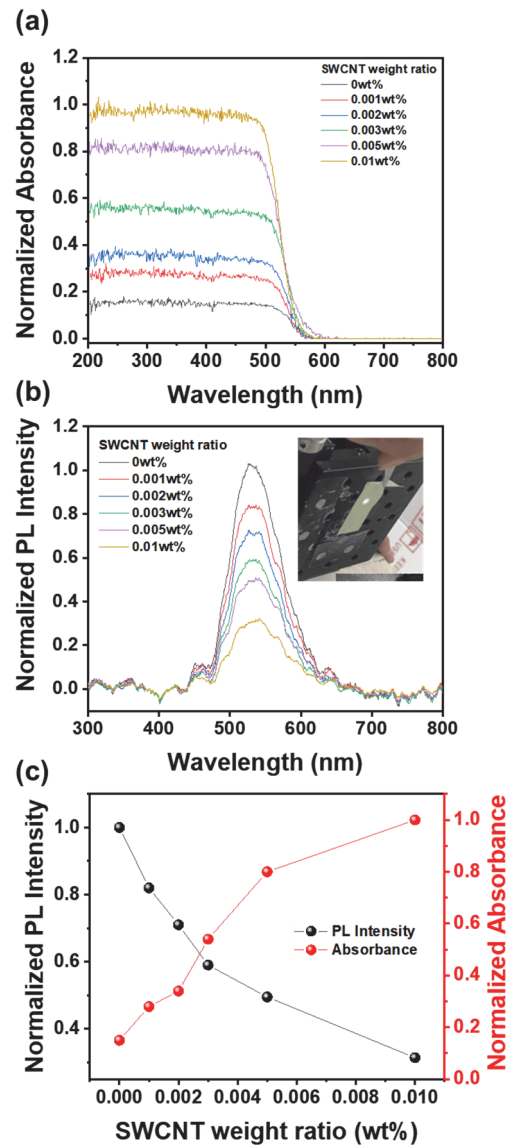


Fig. 4. (a) Normalized absorbance, (b) photoluminescence spectra of ZnS:Cu-PDMS-CNT ML composite films with different CNT wt%, and (c) absorbance and normalized PL intensity of composite films as a function of CNT wt% [Insets of (b) shows the PL images of ZnS:Cu-PDMS composite film].

것으로 해석할 수 있다. 이러한 CNT의 광 흡수 및 광 산란 효과는 그림 4(c)에서 볼 수 있듯이, 발광체인 ZnS:Cu의 양이 동일할 때, CNT의 함량이 증가할수록 흡수도는 증가하고 PL 세기는 감소하는 경향을 통해 확인할 수 있다. 이로부터, CNT 분율에 따른 흡수도와 PL 세기의 반비례 관계를 확인할 수 있는데, 이는 CNT의 광 흡수 및 광 산란이 PL 세기뿐만 아니라 ML 세기 저하의 주요 요인으로 작용할 수 있음을 나타낸다. 이러한 분산된 CNT에 의한 PL 특성

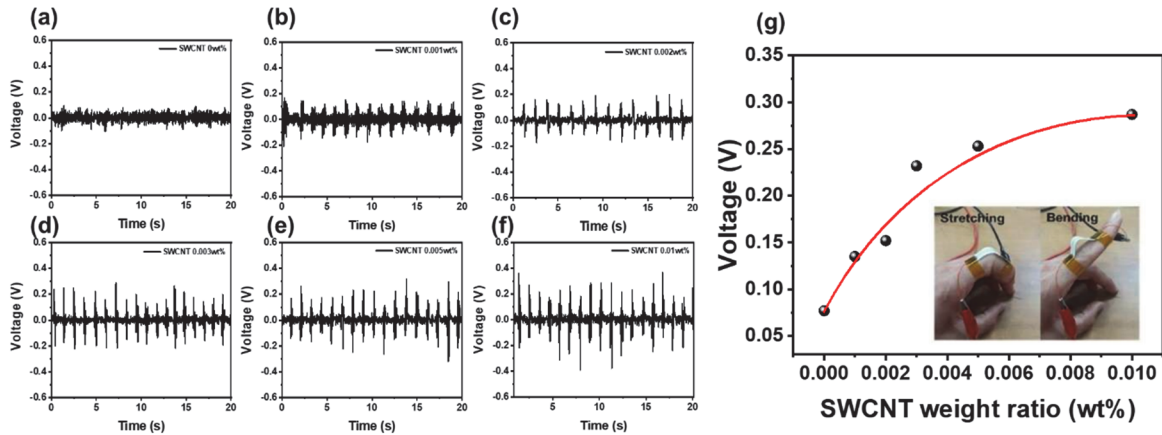


Fig. 5. Generated voltages of ZnS:Cu-PDMS-CNT ML composite films at varying weight percentages of CNTs: (a) 0 wt%, (b) 0.001 wt%, (c) 0.002 wt%, (d) 0.003 wt%, (e) 0.005 wt%, and (f) 0.01 wt%. (g) Relationship between generated voltages and CNT fraction when the finger is bent 90°.

저하는 본 연구의 결론에서 다룰 ML 특성에서도 주목하여야 할 현상이다.

그림 5(a-f)은 CNT 함유량을 0 wt%에서 0.01 wt%로 증가함에 따라 제작된 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름을 손가락에 부착시켜 손가락의 휨과 펴에 의해 복합체 필름에 인장 및 압축 응력을 인가하였을 때 발생하는 전압을 시간에 따라 측정하여 나타내었다. 손가락에 부착하여 휨 특성에 따른 발생전압 측정을 용이하게 하기 위해 복합체 필름은 Pt코팅, Ag paste 도포, Cu 테이프를 부착하여 휠 수 있게 제작되었다 [18]. 그림 5(a)는 CNT 함유량이 없는 ZnS:Cu-PDMS 복합체 필름은 인장 및 압축응력이 인가함에 따른 시간에 따른 발생전압 특성으로, 대부분의 발생전압은 0.1 V 이하의 낮은 전압이 발생하는 것이 확인되었다. 하지만 CNT 함유량이 증가함에 따라서 발생전압은 증가하여 0.01 wt%에 이르렀을 때 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름의 발생전압은 최대 0.39 V와 평균 0.29 V로 측정되었다. 그림 5(g)는 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름의 CNT 함유량에 따라 인장 및 압축응력에 따라 발생된 전압의 평균값을 나타낸 것이다. 이는 복합체 필름에 인장 및 압축시켰을 때 발생하는 전압 값은 CNT 함량이 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 0.003 wt%까지는 급격히 증가하고 0.003 wt%에서 0.01 wt%까지는 증가율이 감소하는 현상을 확인하였다. 이는 CNT-PDMS 사이에서 발생하는 마찰 전기에 의해 생성되는 전압에 크게 영향을 받지만, CNT 함량이 증가함에 따라 PDMS 내에 CNT의 균일한 분포의 한계가 있기 때문에 선형적인 전압 증가가 나타나지 않는 것으로 판단된다.

그림 6(a)와 (b)는 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름에 120%의 인장 변형을 반복적으로 가했을 때, ML 세기를

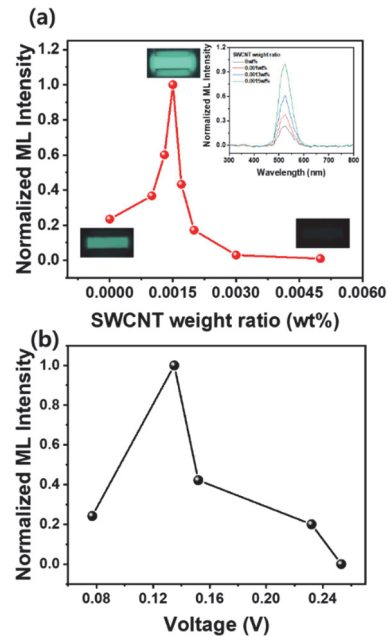


Fig. 6. Normalized ML intensities of ZnS:Cu-PDMS-CNT composite films as a function of (a) CNT wt % and (b) the generated voltage.

CNT 함량과 발생전압의 함수로 각각 나타낸 것이다. 그림 6(a)의 삽입 그림은 복합체 필름에서 발생하는 ML 스펙트럼으로 그림 4(a)의 PL 스펙트럼의 파장과 동일한 528 nm의 녹색 발광을 확인할 수 있었다. 이는 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름에 인장 응력을 인가하였을 때, ML 발광은 ZnS:Cu에서 발생하는 것이며, 발광세기는 CNT 함량에 크게 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 특히, CNT가 함유되지 않은 ZnS:Cu-PDMS 복합체 필름의 ML 세기는 CNT 추가에 의해 ML 세기가 급격히 증가하여 0.0015

wt%에서 최대 ML 값을 나타내었다. 또한, 그림 6(b)에 보여주듯이, 복합체 필름의 발생전압이 0.135 V일 경우 최대 ML 세기가 관찰되었다. 이는 외부 응력인가에 따라 ZnS:Cu 형광체와 PDMS 사이에서 형성된 ML에 추가적으로 PDMS-CNT 사이에서 발생된 마찰 전기효과에 의한 전기장이 ZnS:Cu-PDMS의 ML 세기를 더욱 증가시킨 것으로 판단된다. 하지만 0.0015 wt% 이상의 CNT 추가 혼합에 따라 마찰전압은 증가를 나타내지만, 그림 4(c)에서 보여주듯이 복합체 필름 내의 광 흡수도가 더 크게 증가하여 ML 세기가 감소하는 것으로 판단된다.

결론적으로, 본 연구에서는 ZnS:Cu-PDMS 복합체 필름에 ML 효율을 높이고자 CNT를 혼합하여 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름을 제작하였다. 복합체 필름에 CNT의 함량이 증가할수록 흡수도의 증가와 PL 세기의 감소가 확인되었다. 이는, CNT가 ZnS:Cu 형광체로부터 방출되는 광자를 흡수 및 산란 시킴으로써 PL 세기를 감소하는 것으로 판단된다. 추가적으로, ZnS:Cu-PDMS 복합체 필름의 인장 응력인가 시 발생하는 평균 전압 값은 0.077 V로 확인되었지만, CNT가 추가된 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름은 CNT가 0.01 wt%로 증가함에 따라 발생전압이 0.287 V로 증가한 것이 확인되었다. 하지만 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름의 인장 응력을 부가하여 ML 세기를 확인한바 CNT가 0.0015 wt%일 때 최대 ML 세기를 확인하였다. 이는 CNT 함량 증가에 따라 ZnS:Cu-PDMS-CNT 복합체 필름의 마찰전압 발생 증가에 따라 ML 특성이 향상되지만, 0.0015 wt% 이상의 CNT 혼합 시 발생전압의 증가에도 불구하고 CNT에 의한 광흡수 및 산란의 더 큰 증가로 인해 ML 세기가 저하되는 것으로 판단된다.

ORCID

Sung-Nam Lee

<https://orcid.org/0000-0002-4800-5199>

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 한국연구재단에서 주관하는 중견연구 과제(NRF-2020R1A2C1009630)의 지원으로 수행된 연구 결과입니다.

REFERENCES

- [1] S. M. Jeong, S. Song, S. K. Lee, and N. Y. Ha, *Adv. Mater.*, **25**, 6194 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201301679>
- [2] H. J. Park, S. M. Kim, J. H. Lee, H. T. Kim, W. Seung, Y. Son, T. Y. Kim, U. Khan, N. M. Park, and S. W. Kim, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **11**, 5200 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16023>
- [3] X. Wang, D. Peng, B. Huang, C. Pan, and Z. L. Wang, *Nano Energy*, **55**, 389 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.014>
- [4] S. M. Jeong, S. Song, S. K. Lee, and B. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 051110 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4791689>
- [5] A. Tzalmona, *Phys. Lett. A*, **26**, 65 (1967).
doi: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(67\)90102-8](https://doi.org/10.1016/0375-9601(67)90102-8)
- [6] K. S. Sohn, S. Timilsina, S. P. Singh, T. Choi, and J. S. Kim, *APL Mater.*, **4**, 106102 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4964139>
- [7] G. Alzetta, G. Chella, and S. Santucci, *Phys. Lett. A*, **26**, 94 (1967).
doi: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(67\)90119-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(67)90119-3)
- [8] E. M. Kim and G. S. Heo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 562 (2022).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.6.4>
- [9] S. Hajra, S. Panda, S. Song, B. K. Panigrahi, P. Pakawanit, S. M. Jeong, and H. J. Kim, *Nano Energy*, **114**, 108668 (2023). doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108668>
- [10] S. K. Soni, B. Thomas, and V. R. Kar, *Mater. Today Commun.*, **25**, 101546 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101546>
- [11] P. Jha and B. P. Chandra, *Luminescence*, **29**, 977 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1002/bio.2647>
- [12] J.C.G. Bünzli and K. L. Wong, *J. Rare Earths*, **36**, 1 (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.09.005>
- [13] D. Ryu and N. Castaño, *IEEE Sens. Lett.*, **2**, 1501104 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1109/LSSENS.2018.2838019>
- [14] Y. Zuo, X. Xu, X. Tao, X. Shi, X. Zhou, Z. Gao, X. Sun, and H. Peng, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 4020 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1039/c9tc00641a>
- [15] A. Mongare and D. Ryu, *Proc. ASME 2021 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems* (American Society of Mechanical Engineers, Zoom, 2021).
doi: <https://doi.org/10.1115/SMASIS2021-68397>
- [16] P. K. Shon, J. H. Shin, J. M. Bea, J. B. Lee, J. S. Kim, and S. N. Lee, *J. Korean Inst. Printing*, **29**, 23 (2011).
UCI: G704-SER000009625.2011.29.1.008
- [17] A. Feng and P. F. Smet, *Materials*, **11**, 484 (2018).
doi: <https://doi.org/10.3390/ma11040484>
- [18] T. Zhou, Y. Zhao, H. Chen, X. Du, W. Chen, Z. Dong, X. Wang, J. Shen, Z. Wu, W. Liu, and Y. Zhang, *Mater. Des.*, **224**, 111407 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111407>