

# 은 나노 와이어 전극을 이용한 ZnS:Cu, Mn 전계발광소자

정현지\* · 김종수\* · 김광철\*\*†

\*부경대학교 융합디스플레이공학과, \*\*†한국기술교육대학교 교양학부 물리학전공

## Transparent ZnS:Cu, Mn Powder Electroluminescent Device Using AgNW Electrode

Hyunjee Jung\*, Jongsu Kim\* and Gwangchul Kim\*\*†

\*Department of Display Science and Engineering, Pukyong National University,

\*\*†Physics Department, School of Liberal Arts, KOREATECH

### ABSTRACT

This thesis described the optical and electrical properties of the alternating current powder electroluminescent device based on Ag nanowire as a transparent electrode. The Ag nanowire electrode showed the morphology of 20 nm in diameter and 15  $\mu\text{m}$  in length. The transparent electroluminescent devices that were fabricated using the nano-milled ZnS : Cu, Mn phosphor by bar-coating process showed the transmittance of 67%. In order to improve the luminous efficiency, it is necessary to apply the transparent dielectric layer and increase the amount of the nano-phosphor while maintaining the transmittance.

**Key Words** : Electroluminescence, Silver nanowire electrode, Transmittance

### 1. 서 론

다양한 정보를 인간이 볼 수 있도록 화면으로 구현해 주는 영상 표시장치인 디스플레이는 과거에는 제한된 공간과 시간에 공급자의 의도에 따라 정보를 제공할 수 있었지만, 현재에는 휴대용 디스플레이의 보급으로 인하여 다양한 재료의 적용과 기술의 발전을 이루었다. 일상 생활뿐만 아니라 산업, 군사, 의료 및 교통 등 다양한 분야에 적용되는 만큼 여러 종류의 디스플레이 중 투명 디스플레이(transparent display)가 주목받고 있다. 일정 이상의 투과율을 가진 투명 전자 소자를 이용한 투명 디스플레이는 배경과 함께 필요한 정보의 표현이 가능하여 다양한 분야에서 적용이 가능하며, 사용자의 의도에 따라 투명도를 조절함으로써 선택의 폭을 넓힐 수 있다. LCD, PDP, FED, ELD 등의 여러 가지 평판 디스플레이 중에서 ELD는 동작 가능한 온도가 높으며 시야 각이 넓고 시인성이 우수하다.

특히 균일한 대면적의 발광, 적은 소비전력, 저비용의 간단한 공정으로 가볍고 얇은 소자를 제작 할 수 있다는 장점으로서 투명한 디스플레이 제작에 적용이 가능한 기술 중 하나이다[1].

전계발광(Electroluminescence, EL)은 발광 물질에 전기장(electric field)을 인가하면 빛을 방출하는 현상으로 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 첫번째는 일상생활에서 익숙한 light emitting diode(LED)와 같이 캐리어(carrier) 주입으로 p-n 접합에서 전자-전공 쌍의 재결합(recombination)에 의해 빛을 발생하는 캐리어 주입형 EL이다. 다른 하나는  $10^6$  V/cm 이상의 강한 전기장을 인가함으로써 가속된 전자가 발광 중심에 충돌하여 여기 되었다가 안정화될 때 빛을 발생하는 진성 EL이다[2]. 진성 EL의 대표적인 형광체로는 발광 효율이 높고 활성화의 종류에 따라 전 가시광선 영역의 색 표현이 가능한 ZnS계 형광체가 주로 사용되고 있다[3].

투명전극은 디스플레이의 중요한 구성요소로서 구동을 위해 전력을 공급하면서 빛을 투과하여 외부로 나올 수 있게 하는 핵심 재료이다. 현재에는 전극으로서 전기 전도도뿐만 아

†E-mail: kim@koreatech.ac.kr

나, 투명한 소자에 적용하기 위해 투과율에 대한 내성 향상이 요구된다[4-6]. AgNW는 낮은 저항을 가지고 화학적 합성에 의해 대량 생산이 가능하며 상온에서 용액 상태로 코팅이 가능하다. 그러나 AgNW는 낮은 접착성 및 표면 요철은 극복해야 할 과제로 지적되고 있다[7,8].

이에 본 연구에서는 AgNW와 ITO를 투명전극으로 적용한 소자와 비교를 통한 ACEPLD의 광학적, 전기적 특성을 비교 분석하였다. 투명한 PET 기판을 기판으로 ACEPLD를 제작하였고, 발광 효율이 우수한 ZnS계 형광체를 합성하여 발광층 재료로 사용하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 형광체 합성

전계발광 소자에서 발광층은 인가된 전계에 의해 발광하는 역할을 한다. 발광색은 형광체의 종류에 의해 결정되며 적절한 두께를 가질 때 발광 효율이 높다. 일반적으로 형광체는 결정 구조에 따라 휘도 및 안전성이 달라지게 되는데 ZnS계는 발견된 지 가장 오래된 EL 형광체 모체로써 안정적이면서 우수한 발광 효율을 보여 현재까지도 널리 사용되고 있다. ZnS는 소성 온도에 의해 두 가지의 결정구조가 존재한다. 이론적인 상전이 온도인 1,020°C를 기준으로 낮은 온도에서는 cubic zinc blend(Sphalerite) 구조로 존재하고, 고온에서는 hexagonal(wurtzite) 구조로 존재한다. EL 발광을 하기 위해서 cubic 구조와 hexagonal 구조가 혼재된 결정 구조의 계면에서 p-type의 Cu<sub>2</sub>S가 트랩 되어 n-type의 ZnS와 이종 접합을 형성하여 발광하게 된다[9]. ACEPLD의 발광원리를 가장 합리적이고 유력하게 인정받고 있는 이론인 Fisher가 제안한 bipolar field emission model의 원리이기도 하다[10-12].

원료 물질인 ZnS, MnS, CuS를 막자사발(mortar)을 이용하여 균일한 조성이 되도록 분쇄하고 혼합하였다. 휘발에 의한 조성비 변화 방지를 위해 혼합된 시료 분말을 석영 튜브에 담아 진공상태로 밀봉하였다. 열처리 온도는 900°C로 2시간 동안 유지하였고, 가열 속도는 분당 10°C로 하였다.

고상반응법(Solid-reaction method)으로 합성된 형광체는 직경 2 μm 내외의 크기를 가지고 있다. 산란을 감소시키기 위해 나노 사이즈로 분쇄하였다. 형광체와 용매로써 methyl ethyl ketone(MEK)를, 형광체의 응집을 방지하기 위한 분산제를 각각 10 : 10 : 1의 질량비로 혼합하였다. 그리고 0.3 mm와 0.8 mm의 지르코니아 볼(zirconia bead)과 함께 유성분말(planetary mill)에서 100 rpm으로 4시간 동안 분쇄하였다. 지르코니아 볼을 제거한 후 1 μm 종이 필터로 통과시켜 나노 형광체가 분산된 용액으로 준비하였다.

Fig. 1에 형광체 합성 및 나노 분쇄 공정이 요약되어 있다. ZnS를 모체로 하여 황성제인 Mn과 Cu를 각각 0.02 mole(2%),

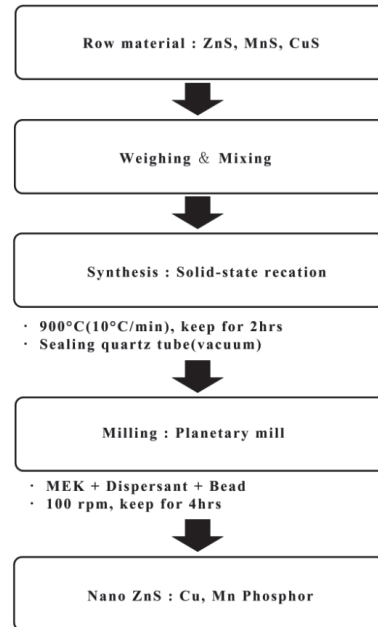


Fig. 1. Process of ZnS : Cu, Mn phosphor.

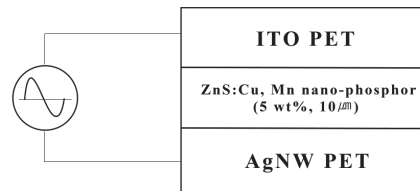


Fig. 2. Structure of transparent ACEPLD.

0.001 mole(0.1%)를 첨가하였다.

### 2.2 Bar-coating

합성 후 나노 분쇄공정을 거친 황등색 발광의 ZnS : Cu, Mn 형광체가 분산된 용액을 bar-coating 하여 투명 전계소자를 제작한다.

나노 형광체가 분산된 용액과 접착제를 1 : 1.5의 비율로 1시간 교반한다. 코팅 두께가 15 μm로 형성이 되는 bar(OSP-15, OSP)로 AgNW 투명전극 기판에 bar-coating 방법으로 도포 후 80°C에서 1시간 동안 건조한다. 이후 ITO 투명전극 라미네이팅을 하면 Fig.2와 같은 구조로 투명 ACEPLD가 제작된다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 ZnS : Cu, Mn 형광체

Fig.3은 고상반응법을 이용하여 합성한 ZnS : Cu, Mn 형광체

의 SEM 이미지이다. 구형에 가까운 형태를 가지고 있으며 3  $\mu\text{m}$  이하의 다양한 크기를 가지고 있다. ZnS계 EL 형광체의 경우 PL 형광체보다 낮은 온도에서 합성하기 때문에 좀 더 작은 형태의 PL 형광체 결정과 차이가 있다.

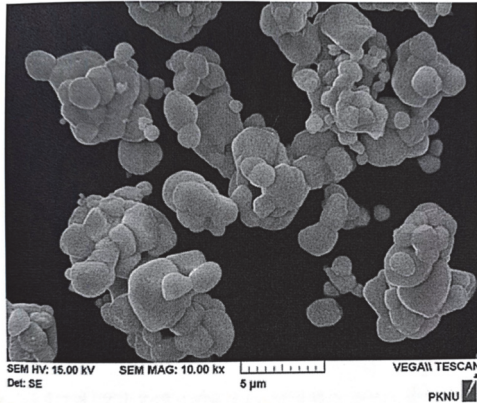


Fig. 3. SEM image of ZnS : Cu, Mn phosphor.

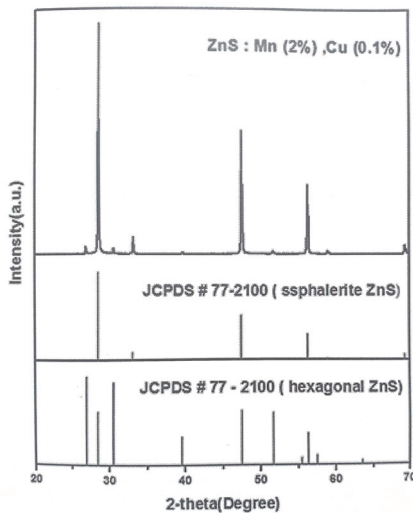


Fig. 4. XRD pattern of ZnS : Cu, Mn phosphor.

Fig 4는 투명 디바이스 제작에 사용한 ZnS : Cu, Mn 형광체의 XRD 패턴이다. JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) #77-2100의 sphalerite 구조의 공간군 F-43m ZnS와 함께 JCPDS #79-2204의 hexagonal 구조의 공간군 P63mc ZnS 상이 혼재하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 고온에서의 hexagonal 구조가 저온에서 sphalerite 구조로 상전이 하면서 석출된 Cu에 의해 발광하는 ACPELD의 발광 원리에 부합하는 것이다[13,14].

### 3.2 투명 ACPELD 특성

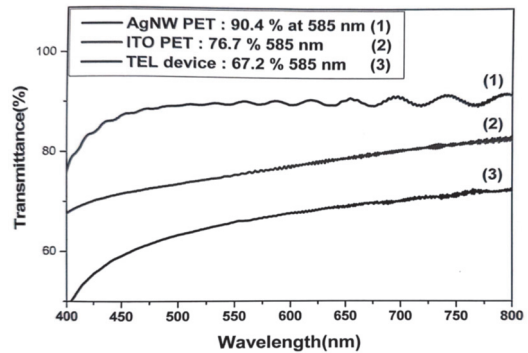


Fig. 5. Transmission spectra of electrode substrate and transparent ACPELD.

UV-vis spectrophotometer(Lambda 40, Perkin Elmer)를 통과하여 200 nm ~ 900 nm의 영역에서 스캔 속도 480 nm/min으로 투명전극 기판과 제작된 투명전극소자의 투과도를 측정하였다. 또한 AgNW PET와 ITO PET의 베이스 기판에 따른 차이를 배제하기 위하여 air의 투과도를 기준으로 측정하였다.

투과도를 나타내는 Fig 5 스펙트럼에서는 ZnS : Cu, Mn 형광체의 주 파장인 585 nm에서 AgNW PET와 ITO PET의 투과도는 각각 90%, 77%로 확인되었다. 또한 투명 소자의 투과도는 67%로서 양단의 투명전극을 고려하였을 때, 형광체 층의 투과도는 거의 100%에 가깝다는 사실을 확인 하였다. 이는 발광층에 나노 사이즈의 형광체가 약 5%로 적은 양이 포함되고 투과도 향상을 위해 유전체 층을 적용하지 않음으로써 형광체 분말 및 발광층과 유전체 층의 계면에 의한 빛의 산란, 반사 및 흡수가 거의 발생하지 않은 것으로 사료된다[15].

365 nm 파장의 적외선램프에 의한 PL 및 300 V, 400 Hz의 교류 전압 인가에 의한 EL 스펙트럼을 Fig 6에서 비교하였다. 투명도 향상을 위하여 나노 사이즈 형광체를 소량 사용하였으며 EL 발광의 휘도가 낮아 정규화 스펙트럼을 통해 비교하였다.

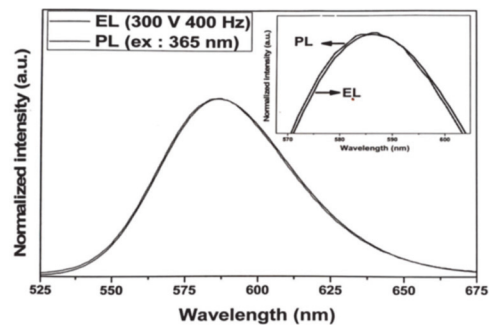


Fig. 6. PL and EL normalized spectra of transparent ACPELD.

PL과 EL 모두  $Mn^{2+}$  이온의  ${}^4T_{6A}$  천이에 기인하기 때문에 585 nm의 동일한 주 파장과 54 nm의 반치폭을 가지고 있지만, PL 스펙트럼과 비교하여 EL 스펙트럼이 2 nm 적색편이 한 것을 확인할 수 있다. EL은 높은 에너지에 의한 여기(excitation)로 강한 격자 진동이 발생하며 에너지 전달이 적게 이루어져 PL 스펙트럼과 비교할 때, 적색편이하고 넓은 스펙트럼을 보이게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 저비용의 간단한 제작 공정인 bar-coating 방법을 이용하여 투명전극을 가진 전계발광 소자를 제작하였다. 투명전극으로는 AgNW와 ITO를 사용하여 두 투명전극 기판의 광학적, 전기적 특성을 비교하고 이를 기반으로 제작된 소자의 특성을 비교하였다.

ZnS : Cu, Mn 형광체를 나노분쇄하여 제작한 ACEPLD는 양단의 AgNW와 ITO 투명 전극 사이에 나노 형광체를 도포하여 투과도를 확보한 발광층을 형성하였다. 나노 형광체를 사용하고, 유전층을 제거하여 계면 및 입자의 광 산란과 반사를 감소시킴으로써 약 60% 이상의 투과도를 달성하였다. 그리고 발광 시에도 소자를 투과한 배경의 정보와 함께 형광체의 발광 색을 확인할 수 있었다. 하지만 일반적인 후막 전계발광 소자 보다 아주 낮은 휘도를 보였는데 이는 상대적으로 형광체의 양이 아주 적기 때문으로 여겨진다. 그러므로 발광 효율을 높이면서 투과율을 향상할 수 있는 연구가 필요할 것이다. AgNW 투명전극을 사용하여 교류 후막 전계발광 소자를 제작하여 광학적, 전기적 특성을 평가, 분석하였다[16]. 차세대 디스플레이로 요구되고 있는 유연하고 투명한 디스플레이에 전계발광 소자의 적용 가능성을 확인하였다[17,18].

#### 감사의 글

이 논문은 2020년도 한국기술교육대학교 교수 교육연구진흥과제 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. D. R. Vij, Handbook of Electroluminescent Materials, Institute of Physics Publishing, Bristol, pp. 5-10, (2004).
2. B.T. Howard, H.F. Ivey and W. Lehmann, "Materials for Powder-Based AC-Electroluminescence," Materials, Vol. 3, pp.1353-1355, (2010).
3. Y. A. Ono, Electroluminescent Displays, World Scientific, Singapore, pp. 11-13, (1995).
4. H. Lee, I. Kim, M. Kim, H. Lee, "Moving beyond flexible to stretchable conductive electrodes using metal nanowires and graphenes," Nanoscale, 1789-1822, pp.

- 1808, (2016).
5. S. Yu, "Flexible high-performance  $SnO_2/AgNWs$  bilayer transparent conductors for flexible transparent heater applications," Ceramics International, pp.1, (2021).
6. D.D. Li, W.Y. Lai, Y.Z. Zhang, W. Huang, "Printable transparent conductive films for flexible electronics" Adv. Mater., 30 (2018), Article 1704738.
7. N. Ye, T. Liang, L. Zhan, Y. Kong, S. Xie, "High-performance bendable organic solar cells with silver nanowire-graphene hybrid electrode," IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 9, pp. 214-219, (2018).
8. A.B.V. Kiran Kumar, Chang wan Bae, Longhai Piao, Sang-Ho Kim, "Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze," Materials Research Bulletin, Vol. 48, pp. 2948, (2013).
9. S. Matsumoto, et al, Electronic Displays, Sungandang, Seoul, pp.123, (1998).
10. A. G. Fischer, "Electroluminescent Lines in ZnS Powder Particles I. Embedding Media and Basic Observations," J. Electrochem. Soc, pp. 109, (1962).
11. A. G. Fischer, "Electroluminescent Lines in ZnS Powder Particles II. Models and Comparison with Experience," J. Electrochem. Soc., pp. 110, (1963).
12. A. G. Fischer, "Electroluminescent Lines in ZnS Powder Particles II-IV Heterojunctions," J. Electrochem. Soc., pp. 118, (1971).
13. Y.K. Park, H.H. Sung, "Research of luminescent characteristics due to the crystal structure of ZnS phosphor," Proc. of KIEEME Conf., pp. 19, (2000).
14. W. Wang, F. Huang, Y. Xia, A. Wang, "Photophysical and photoluminescence properties of co-activated ZnS:Cu, Mn phosphors," Journal of Lumin., Vol. 128, pp. 611, (2008).
15. K.W. Park, et al, "Flexible powder electroluminescent device on silver nanowire electrode," Journal of Lumin., Vol. 165, pp. 216-217, (2015).
16. T.K. Park, et al, "Characteristics of a flexible transparent electrode based on a silver nanowire-polymer composite material with a mesh pattern formed without lithography," KSDet, Vol. 19.4, pp.11-17, (2020).
17. Won-ki cho, "Development of Spray Coating Methods for Large Area Sol-Gel ZnO/Ag Nanowire Composite Transparent Conducting Substrates," J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater, Vol.31, No.1, pp. 55-60, (2018)
18. Min-kyu Yang and Jeon-Kook Lee, "CNT/AgNW Multilayer Electrodes on Flexible Organic Solar Cells," Electronic Materials Letters, Vol. 16.6, pp.573-578, (2020).

접수일: 2021년 5월 25일, 심사일: 2021년 6월 8일,  
게재확정일: 2021년 6월 18일