

전계 방출광원에서 전도성 입자를 이용한 고효율 형광막 특성 연구

(Study on high efficient phosphor layer using conductive powder particle
in field emission light source)

정세정*, 김광복*, 이선희*, 김용원*
*금호전기(주) 기술연구소

Abstract

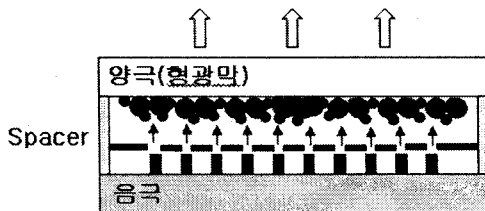
The Light brightness is to enhance the luminescence efficiency of phosphor including conductive material. In preparing the anode layer, phosphors mixed with conductive material prepared with pastes of polymer resin using by screen printing method. When the prepared anode layer bombarded by cold electron from emitter of cathode, it give rise to form the secondary electron from those of conductive materials such as ITO powder. Furthermore, we are expect to enhance the luminescence efficiency more than without conductive material.

1. 서론

전계 방출형 광원은 수은이 없는 친환경 광원으로 박형화가 가능하며 점, 선 및 면 등의 다양한 형태의 디자인 창출이 가능한 차세대 신광원으로 현재 연구개발이 가속화되고 있다.[1]-[3]

전계 방출형 광원은 진공상에서 두 극간에 전계를 인가하여 캐소드부에 위치한 에미터로부터 전자를 방출시킨 후 방출된 전자를 가속시켜 형광체에 전자를 충돌시킴으로써 빛을 내게하는 전계 방출 원리에 의해 작동되는 신개념의 조명 시스템이다[4].

가장 많이 연구되고 있는 나노 카본을 이용한 전계 방출형 광원의 모식도를 그림 1에 나타내었다. 사용되는 에미터 소재 및 형태상의 변화는 있겠지만, 음극 및 게이트 전극의 역할, 형광체를 포함하는 양극 구조, 스페이서를 비롯한 진공 패키징 구조, 구동방식은 전형적인 노말게이트형 3극관 전계 방출형 광원 구조이다[5].



[그림1] 탄소나노튜브 전계방출 광원의 기본 구조

Fig.1. Schematic diagram of CNTs-based field emission light source

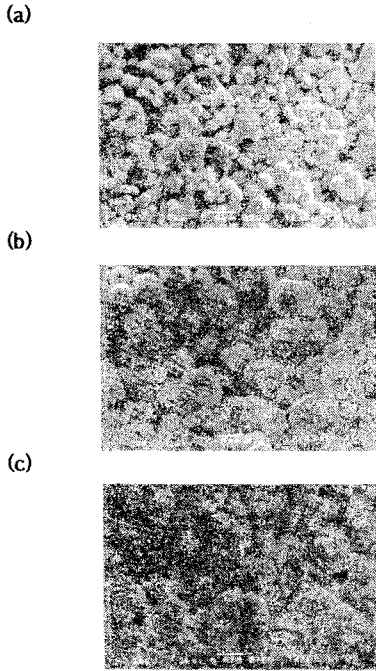
가스방전을 유발하여 생긴 자외선을 이용하여 가시광을 발생시키는 대부분의 조명용 형광체는 통상 PL(Photo-luminescence) 원리에 따르지만, 전계 방출형 광원은 고전압 인가에 의해 방출되는 음극선 발광 (CL-Cathode Luminescence)원리에 따른 발광을 이용한다. 전계 방출형 광원은 음극선발광 형광체의 대표적인 형광체인 CRT(Cathode Ray Tube)용 형광체와 유사하게 고전압에 의해 음극선 발광 효율이 증대되는 형광체를 사용해야 한다.[6]

따라서 본 연구는 전계 방출형 광원을 구성하고 있는 각종 부품 및 소재 가운데 광원 특성을 크게 좌우하는 형광막의 효율을 향상시키기 위해, 캐소드 전극부의 에미터에서 방출된 전자가 형광체를 여기시켜 발광에 기여하는 동시에 전도성 입자로부터 제 2의 전자를 유도하여 형광체를 여기시키므로 형광막의 효율이 극대화되는 효과에 대해 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1. 실험방법

본 실험에서 사용한 형광체는 일반적인 음극선 발광 형광체로 $Y_2O_3:Eu$ 조성의 적색 형광체, $ZnS:Cu,Al$ 조성의 녹색 형광체, $ZnS:Ag,Al,Cl$ 조성의 청색 형광체를 사용하였다. 그림 2는 TOPCON사의 SEM을 이용하여 이들 형광분체의 입자 크기 및 분포 특성을 관찰한 것이며 적색 형광체의 평균입径은 5-5.5 μm , 청색과 녹색 형광체의 평균입径은 8-8.5 μm 이다.



[그림2] (a) 적색 형광체: $Y_2O_3:Eu$, (b) 녹색 형광체: $ZnS:Cu,Al$, (c) Blue 형광체: $ZnS:Ag,Al,Ci$ 의 SEM 사진

Fig. 2. SEM images of the phosphor particles (a) red: $Y_2O_3:Eu$, (b) green: $ZnS:Cu,Al$, (c) blue: $ZnS:Ag,Al,Ci$

형광막을 제조하기 위해 형광체를 페이스트화하고자 본 실험에서는 에틸셀룰로오즈(EC) 계열의 수지형 분말과 알파터피네올(α -Terpineol)을 섞은 후 7,000-18,000[rpm]의 교반속도로 24시간 교반시켜 적정 점도의 바인더를 제조하였다.

백색 조성의 형광체를 제조하기 위해 적,청,녹색의 형광체를 분체혼합법을 이용하여 일정 비율로 블렌딩 하였으며 전체 페이스트 함량에 대해 65% 형광체를 혼합하고 3-roll mill을 이용하여 교반시킨 뒤 백색 형광체 페이스트를 제조하여 스크린프린팅 기법으로 형광막을 제조하였다. 이때 Brook Field DV-2, Spindle #14로 측정된 형광체 페이스트의 점도는 330,000[cps]였다.

또한 전도성 입자의 효과를 측정하기 위한 형광막 제조시 전도성 입자는 ITO와 TiO_2 를 사용하였으며 이때 혼합한 전도성 입자의 함량은 형광체의 중량에 대해 각각의 전도성 입자를 1%, 5%, 10%의 비율로 혼합하여 위와 같은 방법으로 유리 기판위에 형광막을 형성하였다. 본 실험에서 형광막 제조시 사용한 제판의 사양은 SUS400, 유체두께 12 μm 였으며 인쇄된 형광막은 열풍 순환 건조기로

120 $^{\circ}C$ 에서 약 10분간 건조하였다.

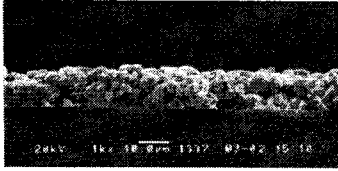
형광체의 발광은 나노 에미터가 있는 캐소드 방향과 형광체가 도포되어 있는 아노드로 향하는 빛으로 나뉘어지므로 형광막 후면에 Al 금속을 증착하여 빛의 손실을 최소화하는 반사막이 있어야 한다. 이때 형광막 표면은 요철이 심하기 때문에, 이 표면의 굴곡을 따라서 증착된 Al 금속막도 요철이 발생할 뿐만 아니라 형광체 입자 사이로 Al막이 파고들어가는 현상이 발생하여 Al 효과를 기대하기 힘들다.

이는 통상적으로 형광막과 Al 금속막 사이에 중간막을 사용하는데 본 실험에서는 에틸셀룰로오즈(EC) 계열의 중간막을 인쇄법으로 형성하였다. 중간막 인쇄에 사용한 제판은 SUS400, 유체두께 12 μm 였으며 인쇄 후 열풍 순환 건조기 온도 100 $^{\circ}C$ 에서 10분 동안 건조하였다. 인쇄기법으로 중간막을 형성한 후 Alpha-Plus 사의 thermal evaporator를 사용하여 99.999%의 Al 금속막을 약 900 \AA 의 두께로 증착하였다. 이와같이 제작된 형광막은 Air 분위기의 400 $^{\circ}C$ 근처의 온도에서 소성을 하였다. 형광막은 소성과정을 거치면 이전에 형성시킨 중간막은 전량 burn-out되기에 전계방출시 아웃게싱이 줄어들 것이다.

소성이 완료된 형광막은 CL(Cathodoluminescence)을 측정하였다. CL의 원리를 알아보면 챔버내를 진공상태로 만들어준 후 일정 전압을 인가하여 Electron gun에서 전자가 발생하는데 페러데이 컵에 전자빔을 쬐어 표준 전류밀도 값이 되도록 전류 값을 조정해 준 후 측정 시료에 조사해 준다. 본 실험에서는 3 \times 3(cm) 시료에 8kV, 9kV, 10kV의 인가전압과 2 μA 의 고정전류 하에서 전자빔을 조사해 주면서 TOPCON사의 BM-7을 사용하여 형광막의 휘도와 색좌표 및 색온도를 측정하였다.

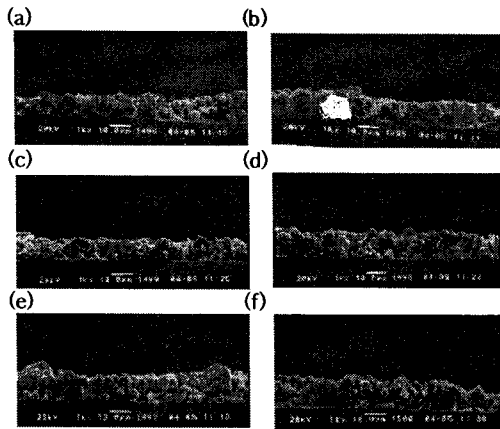
2.2. 실험결과

본 실험에서 제작된 전계 방출 광원용 고효율 형광막은 투명한 ITO 글라스상에 형광체, 중간막 및 Al 금속막이 증착된 형광막의 SEM 사진을 그림 3에 나타내었다. 형광막을 구성하고 있는 형광체의 입도 분포가 적색, 청색 및 녹색형광체를 기준으로 입도분포는 5-8.5 μm 까지 산포되어 있으며 형광체별 첨가량도 조금씩 다르다. 이는 CRT용 형광체의 발광효율은 형광체를 구성하는 작은 입자의 약 2-2.5배 수준에서 최대의 효율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이때 형광막의 두께는 약 12 μm 였다.



[그림3] 최적화된 백색 조성 형광막의 SEM 사진
Fig. 3. SEM image of the optimized white blending phosphor layer

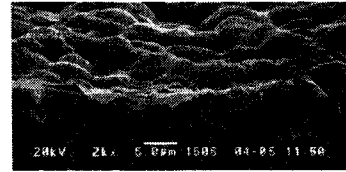
그림 4는 형광분체에 ITO와 TiO₂를 같이 혼합하여 동일한 방법으로 인쇄용 페이스트를 만들었고, 스크린 인쇄법을 이용하여 형광막을 제작하였다. 사용된 전도성 입자의 크기는 ITO 분말의 경우 1μm, TiO₂의 경우 0.5μm였다. 이때 전도성 입자가 혼합된 형광막의 두께는 11-13μm 사이였다. 전도성입자를 첨가하여 형광체 표면의 굴곡을 감소시키고 휘도를 개선하고자 하였으나 굴곡의 감소에는 크게 기여하지 못한 것으로 판단된다.



[그림4] (a) ITO 1%, (b) ITO 5%, (c) ITO 10%, (d) TiO₂ 1%, (e) TiO₂ 5%, (f) TiO₂ 10% 혼합 형광막의 SEM 사진

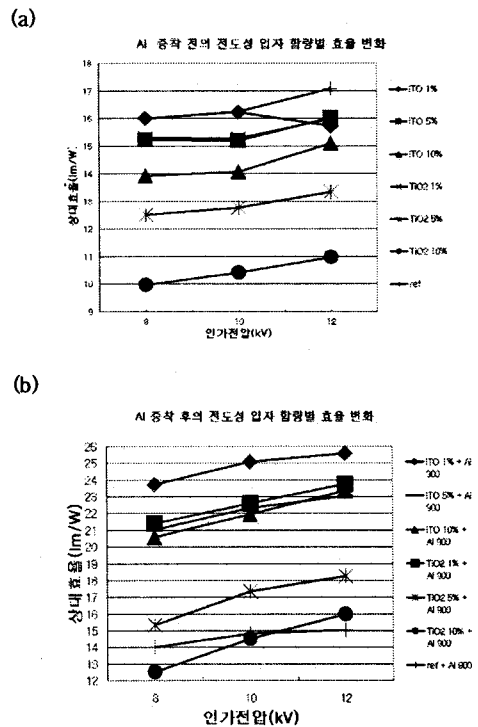
Fig. 4. SEM images of the phosphor layers with mixture of conductive powder (a)ITO 1%, (b)ITO 5%, (c)ITO 10%, (d)TiO₂ 1%, (e)TiO₂ 5%, (f)TiO₂ 10%

그림5는 형광막위에 증착된 Al 금속막의 모습을 보여 주고 있다. Al 금속막은 형광체 입자사이로 혼합되지 않고 형광체 위에 막으로 증착된 것을 알수 있으며, 이는 Al 금속막이 반사막으로서의 역할을 제대로 수행할 것이라는 것을 짐작할 수 있다. 단지, 형광막의 표면에 발생한 굴곡으로 인하여 평탄한 금속막을 형성하지 못하여 휘도 및 효율에 크게 기여하지는 못할 것으로 판단되며, 향후 추가적인 형광막의 평탄화를 최적화할 예정이다.



[그림5] Al이 증착된 형광막의 SEM 사진
Fig.5. SEM image of Al layer on the phosphor layer

그림 6에 전도성 입자를 첨가하여 제조한 아노드 형광막에 Al 금속막까지 증착한 후 소성이 완료된 형광막을 8kV, 10kV, 12kV의 인가전압 하에서 CL 측정된 결과를 나타내었다.



[그림6] 전도성 입자 함량별 효율변화 (a) Al 증착 전 (b) Al 증착 후

Fig.6. Variable efficiency of conductive powder content (a) before and (b) after Al evaporation

그림에서 알 수 있듯이 Al 금속막이 증착되기 전의 형광막의 경우 전도성 입자를 혼합하지 않은 형광막의 효율 평균값이 16.2 lm/W인 것에 비해 전도성 입자를 혼합한 형광막의 효율은 그 이하의 값으로 특성이 향상되지 않았다. 그러나, 전도성 입자를 첨가하지 않고 Al 금속막을 증착한 형광막의 경우 14.6 lm/W의 효율을 갖으나 ITO 1%의 전도성 입자가 혼합된 형광막의 휘

도는 무려 242 lm/W의 값으로 형광막의 효율이 전도성 입자를 혼합하기 전에 비해 1.6배 가까이 향상되었음을 알 수 있었다. 본 실험에서 결과에서 알 수 있는 것은 Al 금속막의 영향보다는 ITO 1%, TiO₂ 1%, ITO 5%, ITO 10%, TiO₂ 5%, TiO₂ 10%의 순서로 높은 휘도값을 갖는다는 것이다. 결과적으로 형광체에 첨가하여 사용한 전도성 입자는 그 함량이 적을수록, ITO가 TiO₂보다 그 효과가 우수하다는 것을 알 수 있었다.

또한 본 실험에서 주목할 점은 Al 반사막의 효과이다. 전계방출시 캐소드에서 발생한 전자는 형광체의 직접적인 발광에 기여를 할 뿐만이 아니라 전도성 입자와 충돌하여 또 다른 전자방출을 유도해 낸다. 전도성 입자로부터 방출된 전자는 형광체를 여기시키기 위한 충분한 에너지를 가지고 있지 않기 때문에 형광체의 발광에 기여하지 못 한다. 하지만 Al 반사막이 있을 경우 전도성 입자로부터 방출된 전자는 Al 반사막에 충돌하여 반작용의 에너지를 얻어 형광체로 가속이 되어 형광체를 여기시켜 발광에 기여하기에 형광막 효율에 기여하게 되는 것이다[7].

3. 결론

본 실험에서는 형광체에 전도성 입자를 혼합하여 형광막을 제조하였고, 전계방출시 형광막의 효율 변화 특성을 관찰한 결과는 다음과 같다.

ITO 입자가 TiO₂ 입자보다 형광막의 효율 향상에 큰 기여를 하였으며 그 함량이 ITO 1%가 혼합되었을 경우 순수한 백색 조성 형광막에 비해 효율이 약 1.6배가 향상되었음을 확인 할 수 있었다. 또한 효율 향상을 위해 사용한 Al 반사막이 전도성 입자의 혼합 효과의 극대화에 큰 기여를 함을 확인할 수 있었다. 향후, 전도성입자의 종류와 크기 변화에 따라서 추가적으로 실험을 진행할 계획이다.

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.

참 고 문 헌

- [1] 김광복 외, "Study of new light source with nano carbon material", 한국조명·전기설비학회 2006 춘계학술대회 논문집, 2006.5, pp.31~34
- [2] 박성목 외, "국내의 광원분야의 신기술 동향", 조명·전기

- 설비 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] W. B. Nottingham, Thermionic emission In "Handbuch der Physik"(S.Flugge ed.), Vol 21, pp.1-175.
- [5] N.S. Lee 외, Jap. J. Appl. Phys., 39, 7145 (2000).
- [6] L.E. Tannas, Jr., Flat panel displays and CRTs (Van Nostrand Reinhold, New York, 1985).
- [7] 김광복 외, "Efficient electron emissions from printed CNTs by surface treatments", JVST B, Vol.22(3), pp.1331-1334, 2004