

안정화제가 무기 전계발광 디스플레이 소자 성능에 미치는 영향

신동혁 · 임종주*[†]

동국대학교 물리학과

100-715 서울시 중구 필동 3-26

*동국대학교 생명·화학공학과

100-715 서울시 중구 필동 3-26

(2007년 3월 29일 접수, 2007년 4월 7일 채택)

Effect of Stabilizers on Performance of Electroluminescence Display Device

DongHyuk Shin and JongChoo Lim*[†]

Department of Physics, Dongguk Univ., 3-26, Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea

*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk Univ., 3-26, Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea

(Received 29 March 2007; accepted 7 April 2007)

요 약

전계발광(EL) 소자 제조용 액상 페이스트 용액의 안정성은 사용한 안정화제의 종류 및 첨가량에 크게 영향을 받았으며, 본 실험에서 사용한 안정화제 중에서 Disperbyk-180이 형광체 액상 페이스트에 대하여 넓은 첨가량 범위에서 90 일 이상의 안정성을 보였다. 안정화제 Disperbyk-180을 형광체 및 유전체 페이스트 용액에 첨가하여 인쇄 실험을 수행한 결과, 층분리 현상은 일어나지 않았으며, 균일도는 기존 사용 페이스트 보다 우수한 것으로 나타났고 인쇄 시 기포 발생과 점도 변화가 매우 작았다. 특히 형광체 페이스트의 경우 균일성과 휘도가 기존의 페이스트에 비하여 상당히 향상되었으며, ITO 기판과의 접착성도 우수하였다. 안정화제 Disperbyk-180이 첨가된 페이스트를 사용하여 제조한 EL 소자는 100 V, 400 Hz에서 57.6 cd/m²의 휘도를 나타내었으며, 주파수 변화에 따라서 급격한 휘도 변화는 나타내지 않았다. 또한 EL 소자의 수명을 측정한 결과 반감기는 1,250시간으로 외국에서 수입되어 시판되고 있는 페이스트를 사용한 경우와 유사한 수명을 나타내었다.

Abstract – The stability of paste solutions for electroluminescence display(ELD) device was found to be greatly affected by kind and dosage of a stabilizer used. The stabilizer Disperbyk-180 showed the best stability performance against phosphor paste solutions among the stabilizers used during this study. The phosphor paste solutions remained stable over 90 days with a wide range of added amounts of Disperbyk-180. Based on the above results, screen printing test was performed. The addition of Disperbyk-180 into phosphor and dielectric paste solutions produced improved qualities such as no phase separation, no bubble generation and no significant viscosity change during printing process. Especially for the phosphor paste solution, both uniformity and brightness were significantly improved and the excellent adhesion onto the ITO film was found. The ELD device fabricated using the above same paste solutions showed brightness of 57.6 cd/m² at 100V and 400 Hz. The half lifetime of ELD device was measured as 1,250 hours and almost the same value observed with imported commercial paste solutions.

Key words: ELD, Stability, Paste Solution, Wetting Property, Brightness, Life Time

1. 서 론

최근 사회가 급속히 정보화 되어감에 따라 정보관련 전자제품에 사용되는 디스플레이도 점차 평판화, 대형화, 고효율화 및 저전력화 된 방향으로 발전되어 가고 있다. 이에 따라, 액정 디스플레이(liquid crystal display; LCD), 플라스마 디스플레이 패널(plasma display

panel; PDP), 전계발광 디스플레이(field emission display; FED) 및 전계발광 디스플레이(electroluminescence display; ELD)에 대한 연구가 기술선진국을 중심으로 상당히 활발히 진행되어 왔다. 특히 ELD는 LCD, FED, PDP와는 달리, 완전 고체상의 평판 디스플레이로서 넓은 사용 온도범위, 내충격성, 넓은 시야각, 고속 응답, 저전력, 제조의 용이함 등의 장점 때문에 차세대 디스플레이 시장의 중요한 부분을 차지할 것으로 기대되고 있다.

전계발광(electroluminescence, EL) 디스플레이 소자는 사용 재료

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

에 따라 무기물 형광체(phosphor)를 사용하는 무기물 소자와 저분자량 유기물이나 공액 고분자를 사용하는 유기물 소자로 구분할 수 있다. 유기계 및 고분자계 EL 소자에서의 발광현상은 1960년대부터 알려져 왔으나 이에 대한 연구는 무기물 EL 소자가 청색발광에 어려움을 겪던 1987년에 이르러서야 Tang 등에 의하여 본격적으로 시도되었다[1]. 유기물 EL 소자는 대형 면적의 디스플레이 제작에 무기물에 비해 용이하고 경제적이며, 유기물의 화학적 구조를 변화시키거나 브랜딩에 의하여 색조정(color tuning)과 안정성(stability) 향상을 도모할 수 있고, 고분자 계의 경우 굴절률이 무기물에 비해 상당히 작아서 내부 전반사에 의한 광손실이 적고 휘도가 높으므로 향후 full-color 디스플레이의 중요한 후보로서 가능성을 인정받고 있다. 그러나 유기물 EL 소자는 열안정성이 좋지 않아 수명이 짧고, 기계적 강도가 좋지 않은 단점이 있으며, 고분자 EL 소자는 기계적 강도는 좋으나 효율과 안정성이 아직 상용화 수준에 미치지 못하고 있다[2, 3].

무기 형광체가 높은 전기장에서 발광하게 되는 무기물 ELD는 유기 EL 소재에 비하여 비교적 오랜 개발 역사를 갖고 있으나 1993년에 이르러서야 높은 색순도의 청색발광 형광체를 발표함으로써 full-color ELD의 본격적인 상용화가 이루어져 오늘날에 이르고 있다[4, 5]. ZnS 및 SrS 계와 같은 형광체를 이용하여 제작된 무기 ELD는 박막의 두께와 구동 방식에 의하여 세분되어 교류 박막 EL, 교류 후막 EL, 직류 후막 EL 등으로 분류되어 진다[6, 7]. 박막 ELD 재료들은 E-beam 혹은 sputtering 법으로 박막화한 후 에칭 혹은 lift-off 공정을 거쳐 사용되고 있으며[7, 8], 탁월한 시각 효과, 고체 상태 및 제조의 용이성 등의 장점을 갖고 있으나 발광 세기의 향상, 소모 전력의 감소, 구동 전압의 저하 등 해결해야 할 문제점이 많이 남아있다. 반면에 후막 EL 재료들은 주로 인쇄 공정을 통하여 이용이 되고 있으며, 소자 자체의 두께가 얇고, flexible하여 설치 장소의 구애를 받지 않는 큰 장점을 갖고 있어 최근 LCD 후면발광(backlight) 소자로 이용되면서 많은 관심이 집중되고 있다[9-12].

후막 EL 재료는 수분 침투 방지층이 약 0.5~1 μm 두께만큼 코팅된 ZnS 형광체 입자를 휘발성이 적은 용매와 바인더 역할을 담당하는 고분자 수지의 혼합물에 기계적인 힘에 의하여 분산시켜서 만들어진 액상 페이스트의 형태로 프린팅 공정에 이용된다. 형광체와의 혼합에 사용하는 페이스트용 바인더는 높은 유전율과 절연강도, 양호한 가공성, 형광체를 균일하게 분산시킬 수 있을 것 등의 특성이 요구되며, 또한 형광체 발광 시 투과 특성이 양호해야 되므로 투명도가 높고 수분 흡수성이 적어야 한다[13, 14]. 따라서 최종 만들어지는 후막 EL 소자의 성능은 전극, 유전막, 형광막의 기능을 담당하는 최적 무기재료들의 선정 뿐 아니라 액상 페이스트의 물리적, 화학적 및 유변학적 특성에 따라서 큰 영향을 받게 된다[15, 16]. 예

를 들면 액상 페이스트 내의 형광체 입자의 균일성과 안정성은 후막 EL 소자의 휘도의 균일도와 대면적화 등에 큰 영향을 끼치게 되며, 이러한 특성은 액상 페이스트 제조시의 용매 및 고분자 수지 종류, 온도, 점도, 교반 방법, 소성 온도 등의 여러 실험 변수들에 의하여 주로 결정되므로 이들 실험 변수들에 따른 후막 EL 소자의 성능 특성에 관한 체계적인 연구가 요구된다.

대부분의 콜로이드 분산계는 열역학적으로 불안정하나 전기적, 기계적, 입체적 barrier를 제공할 경우 kinematically 안정한 metastable 상태를 유지할 수 있다. 일반적으로 분산계의 안정성을 부여하는 방법으로 유화제(emulsifier) 또는 안정화제(stabilizer)의 첨가가 요구되며, 이러한 첨가제는 분산계 형성에 필요한 에너지를 낮추거나 계면에 흡착하여 막 형성 또는 응집의 barrier로 작용하게 된다. 액상 페이스트의 안정성은 첨가제 외에도 제조 시에 사용하는 용매 및 고분자 수지 종류 외에 분산 입자의 크기 및 농도, 온도, 점도, 교반 방법, 소성 온도 등의 여러 실험 변수들에 의하여 주로 결정되며, 최종 제품의 품질을 좌우하는 결정적인 역할을 한다[17-24].

따라서 본 연구에서는 국내에서 시판되고 있는 다양한 종류의 안정화제를 사용하여 형광체 액상 페이스트를 제조한 후 액상 페이스트 용액의 안정성을 평가하여 최적의 안정화제를 선정하고 접촉각을 통한 젖음 물성(wetting property) 측정과 코팅에 적합한 점도 조건을 조사하였으며, 열분석 측정을 통하여 페이스트 용액의 건조 조건을 확립하였다. 또한 이러한 결과들을 바탕으로 기본 EL 소자를 제작하고 발광 효율과 수명에 대한 성능을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서 사용된 안정화제는 예비 screening test를 통하여 본 연구에 적합한 안정화제 8 종류를 선정하였고, Table 1에 실험에 사용한 안정화제의 특성 및 실험에 사용한 조건을 나타내었다. 여기서 SN Dispersant 9228은 에스테르 비이온계 분산제이며, Cerasperse 5468 CF는 폴리카르복실산 암모니아 염을 40% 함유한 음이온 분산제이다. 한편 BYK의 Disperbyk 안정화제는 고분자 공중합체로서 주로 코팅이나 안료 분산에 널리 사용되고 있다. 형광체 액상 페이스트 용액 제조에 사용한 고분자 바인더로는 불소계 elastomer PR510A(Daikim, Japan)를 사용하였고, 용매로는 butyl cellulosolve acetate(대정화학, 99%)를 사용하였다. 또한 형광체로는 직경 15~40 μm 의 Cu와 Cl이 도핑(dopping)된 ZnS 파우더를 사용하였으며, 절연막으로 강유전체인 BaTiO₃ 분말을 페이스트로 만들어 도포하였고 후면 전극은 은과 그래파이트(graphite) 페이스트를 사용하였다.

Table 1. Experimental materials used for stability test during this study

Stabilizer	Manufacturer and main function	Typical experimental conditions
SN Dispersant 9228	San Nopco Korea (Korea) dispersion agent	2.3~9.6 g per 1,000 mL of paste
Cerasperse 5468 CF	San Nopco Korea (Korea) dispersion agent	5~10 wt% based on phosphor or dielectric material
Disperbyk-110	BYK Chemie GmbH (Germany) wetting and dispersion agent	3~10 wt% based on phosphor or dielectric material
Disperbyk-112	BYK Chemie GmbH (Germany) wetting and dispersion agent	10~15 wt% based on phosphor or dielectric material
Disperbyk-161	BYK Chemie GmbH (Germany) wetting and dispersion agent	3~5 wt% based on phosphor or dielectric material
Disperbyk-180	BYK Chemie GmbH (Germany) wetting and dispersion agent	10~15 wt% based on phosphor or dielectric material
Disperbyk-405	BYK Chemie GmbH (Germany) wetting and dispersion agent	10~15 wt% based on phosphor or dielectric material
Disperbyk-410	BYK Chemie GmbH (Germany) wetting and dispersion agent	10~15 wt% based on phosphor or dielectric material

2-2. 실험방법

2-2-1. 분산 안정성

무기 ELD 제조용 액상 페이스트의 분산안정성은 최대 rpm이 분당 1,000 회인 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 사용하여 3시간 동안 상온에서 교반하여 실험을 수행하였다. 액상 페이스트는 바인더 역할을 담당하는 고분자 수지와 파우더를 질량 기준으로 3:1.4의 비율로 고정하여 제조하였다. 즉, 고분자 수지 60 g과 파우더 28 g을 혼합하여 액상 페이스트를 88 g으로 동일하게 한 뒤에 액상 페이스트에 안정화제를 종류 및 첨가한 양을 변화시키면서 분산안정성을 육안 관찰에 의하여 상분리 유무를 판단하여 측정하였다. 제조한 액상 페이스트 용액이 90일 동안 상분리가 일어나지 않고 균일하게 유지된 시료를 분산안정성이 있는 것으로 간주하였다.

2-2-2. 건조 및 코팅 실험

분산안정성 실험에서 90일 동안 상분리가 일어나지 않고 균일하게 유지된 액상 페이스트에 대하여 건조 및 코팅 조건을 선정하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위하여 건조는 질량 감소(thermal gravimetric; TG)에 따른 열분석(differential thermal analysis; DTA)을 통하여 조건을 규명하였으며, 이를 위하여 MAC사의 TG/DTA 2000을 사용하였다. 액상 페이스트 용액의 젖음 물성을 측정하기 위하여 ITO 기판 위에 액상 페이스트 한 방울을 떨어뜨린 후 필름을 상온에서 goniometer(Kruss, DSA 100M) 지지대에 올려놓고 디지털 카메라로 이미지를 촬영하여 접촉각을 측정하였다. 또한 액상 페이스트 용액의 젖음 물성과 점도와의 상관관계를 규명하기 위하여 액상 페이스트 용액의 점도를 concentric viscometer(Brookfield, DV-II)를 사용하여 측정하였다.

2-2-3. EL 소자 제작

EL 소자 제작을 위하여 형광체로는 직경 15~40 μm 의 Cu와 Cl이 도핑된 ZnS 파우더를 사용하였으며, high-field를 형성하기 위하여 ZnS가 위치한 양쪽 전극 사이에 절연체를 도포하고, 절연막으로 강유전체인 BaTiO_3 분말을 페이스트로 만들어 도포하였다. 후면 전극은 은과 그래파이트 페이스트를 사용하였으며, EL 소자는 평균 0.6 mJ/cm^2 의 정전 용량을 유지하면서 상온과 60~70%의 상대 습도 하에서 구동 조건에 따른 특성을 평가하였다. 교류 발전기(F-3252, Able Electron)를 이용하여 sinusoidal 신호를 40~4 kHz, 0~250 V로 변화시키면서 휘도(brightness), 전류 밀도(current density), x와 y 축 방향의 색좌표(color coordinate) 및 발광 파장을 측정하였다. 전류 밀도는 electrometer (Keithley-2000, HP-34401A)를 이용하였으며, 휘도와 색좌표는 luminometer(NL-1, Nippon Denshoku)를 사용하여 각각 측정하였다. 소자의 휘도와 전류 밀도는 주로 100 V, 400 Hz의 구동 조건에서 구동하였을 때를 기준으로 삼았으며, 실제 생활에서 구동되는 inverter와 구동 driver로 구동할 때의 구동 조건을 고려하여, 100 V-400 Hz, 150 V-400 Hz, 100 V-800 Hz로 동작할 때의 반감기 및 전기적 특성을 비교하였다.

EL 소자의 반감기(half-lifetime)는 100 V, 400 Hz의 구동 조건에서 소자를 연속 구동시키면서 측정하였으며, 반감기는 처음의 휘도에서 24시간 경과 후의 휘도 대비 50%가 되는 시점으로 정의하였다. EL 소자의 동작 온도를 변화시키면 형광체 내부의 활성화에너지가 증가하여 전하의 이동량이 증가하여 전류 밀도가 증가하고 휘도가 증가하지만 형광체의 수명이 단축된다. 따라서 구동조건을 고정

하고 온도를 -20~90 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 변화시킬 때의 발광 특성을 파악하였다. 이를 위하여 항온항습조의 습도를 50% 이하로 유지하고 온도를 -20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90 $^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시키면서 소자의 특성 변화를 관찰하였다. 이때 구동 전압과 주파수를 100 V, 400 Hz로 고정한 상태에서 실험을 수행하여 온도에 따른 휘도와 전류 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 안정성 실험

본 연구에서 다루는 액상 페이스트는 근본적으로 열역학적인 관점에서는 불안정하므로 안정성 여부는 kinematic 관점에서 판단하여야 한다. 따라서 액상 페이스트의 안정성을 상이 분리되지 않고 안정성이 유지되는 기간을 기준으로 하여 판단하였으며, 페이스트 용액을 제조한 후 90일 동안 상분리가 일어나지 않는 경우에 대하여 안정성이 유지되는 것으로 간주하였다.

안정화제 SN Dispersant 9228의 첨가 실험 결과, SN Dispersant 9228의 첨가는 형광체 액상 페이스트의 안정성에 도움을 주지 못하는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 교반 시간으로 설정한 3시간이 되기도 전에 제대로 혼합조차 되지 않았으며, 기계적 교반이 끝난 뒤에는 바로 두개의 상으로 상분리가 일어났다. 안정화제 Cerasperse 5468 CF를 페이스트 용액 88 g에 0.88~1.58 g 첨가한 시료가 90일 이상 안정성이 유지됨을 관찰할 수 있었다. 그러나 Cerasperse 5468 CF 안정화제를 1.58 g 이상으로 과량 첨가한 경우에는 안정성이 도리어 감소한 것으로 나타났는데 이는 안정화제를 과량으로 첨가한 경우 안정화제의 bridge formation에 의하여 안정성이 감소하는 것으로 판단된다.

BYK 사의 안정화제 Disperbyk 첨가 실험에서는 Disperbyk 161, 405는 액상 페이스트의 안정성에 도움을 주지 못하는 것으로 나타났으며, Disperbyk-410 또한 그다지 만족스러운 결과를 얻지 못하였다. 즉, Disperbyk 161, 405는 1~2일 이내에 페이스트 용액의 상 분리 현상이 일어났으며, Disperbyk-410의 경우에도 14일 이내에 액상 페이스트 용액의 안정성이 파괴되었다. BYK 사의 안정화제 첨가 실험에 사용한 안정화제 중에서 Disperbyk-110, 112, 180을 각각 사용한 액상 페이스트만이 90일 이상 안정성이 유지되었다. 안정화제 Disperbyk-110의 경우 페이스트 88 g을 기준으로 하여 0.2~0.35 g의 안정화제를 첨가한 시료들이 90일 이상 안정성을 유지하였고, 안정화제 Disperbyk-180의 경우 0.3~0.35 g의 안정화제를 첨가한 시료가 90일 이상 안정성이 유지되었다. 그리고 페이스트 88 g을 기준으로 하여 안정화제 Disperbyk-112를 0.3~0.35 g 첨가한 시료들이 액상 페이스트에 대하여 가장 우수한 안정성(180일 이후에도 안정성 유지)을 나타내었다. 그러나 88 g의 페이스트에 0.35 g 이상의 Disperbyk-112를 첨가한 경우에는 30일이 경과한 후 상분리 현상이 관찰되었으며, 이는 첨가량의 작은 차이에도 안정성 결과가 크게 달라질 수 있음을 의미하는 것이다.

BYK 사의 안정화제 Disperbyk-110, 112, 180을 각각 사용하여 제조한 액상 페이스트 용액에 있어서 교반속도와 교반시간이 용액의 안정성에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 앞의 결과로부터 액상 페이스트 용액의 안정성이 90일 이상 유지된 조건을 선정하여 실험에 사용하였다. 즉, 형광체 액상 페이스트 88 g을 기준으로 하여 0.2~0.35 g의 Disperbyk-110, 0.3~0.35 g의 Disperbyk-180, 그리고 0.3~0.35 g의 Disperbyk-112를 각각 첨가한 시료들을 실험에 사

용하였다. 우선 교반 시간을 3시간으로 일정하게 하고 교반속도를 변화시켰는데, 교반속도를 250 rpm, 333 rpm, 500 rpm으로 각각 감소시킨 경우, 최대 교반속도 1,000 rpm을 사용한 경우와 비교하여 짧은 시간 내에 페이스트 용액의 상분리 현상이 일어났다. 교반속도를 1,000 rpm의 최대로 유지한 상태에서 교반시간을 1시간, 2시간으로 각각 변화시킨 경우에는 기존에 사용한 교반시간을 3시간으로 한 경우에 비하여 더 빨리 상분리가 일어났다. 한편 교반시간을 3시간 이상으로 한 경우, 첨가한 안정화제의 양이 일정한 조건에서는 액상 페이스트 용액의 안정성에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 따라서 페이스트 코팅 및 건조, 현장적용, 그리고 EL 소자 특성 분석 등에 관한 실험에서는 교반속도와 교반시간을 1,000 rpm과 3시간으로 각각 고정시킨 상태에서 실험을 수행하였다.

3-2. 페이스트 코팅 및 건조 조건

안정화제를 첨가한 페이스트 용액의 코팅 조건을 찾기 위하여 ITO 기판에 안정화제가 첨가된 페이스트 용액을 한 방울 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. 88 g의 페이스트에 Cerasperse 5468 CF 1.13 g을 첨가한 경우에는 접촉각이 22.17~28.66°를 나타내었으며, Disperbyk-112를 0.3 g 첨가한 경우에는 16.86~27.44°를 나타내었다. 반면에 0.3 g의 Disperbyk-180을 첨가한 경우에는 접촉각이 29.82~34.18°로 비교적 다른 안정화제에 비하여 접촉각이 크고 변화가 적으므로 액상 페이스트 용액의 코팅 및 인쇄에 적합할 것으로 판단되었다. 그러나 Table 2의 결과에서 살펴볼 수 있듯이 페이스트 용액에 첨가한 안정화제의 종류와 첨가량에 상관없이 측정된 접촉각은 큰 차이를 나타내지 않았다.

안정화제를 첨가한 페이스트 용액의 적절한 건조 조건을 찾기 위하여 시료에 대한 TGA 측정을 실시하였다. TGA 측정 결과에 따르면 페이스트 용액에 첨가한 안정화제의 종류와 첨가량에 상관없이 유사한 질량 감소 경향을 나타내었다. 예를 들어, 88 g의 형광체 페이스트 용액에 0.3 g의 안정화제 Disperbyk-180이 첨가된 페이스트에 대하여 TGA 측정을 한 경우, 페이스트 용액의 질량 감소는 45 °C 근처에서 시작하여 120 °C에 도달하면 더 이상 질량 감소가 나타나지 않았다. 또한 안정화제 Disperbyk-112를 0.306 g 첨가한 액상 페이스트의 경우에도 질량 감소는 45~125 °C의 비교적 좁은 영역에서 급격히 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.

3-3. 현장적용 실험

위의 결과들을 바탕으로 EL 제조용 페이스트에 안정화제 및 소량의 기타 첨가제(소포제, 습윤 분산제, 표면 개질제, 습윤 레벨링(leveling)제 등)을 첨가하여 안정성과 상용성을 증가시켜 인쇄 수율과 작업성을 증가시키고 안정성을 확보하기 위한 실험을 수행하였다. 여기서 사용한 안정화제는 액상 페이스트 용액의 안정성을 증가시키는 목적으로 사용하였으며, 습윤 및 레벨링제는 액상 페이

스트 용액의 젖음 물성 개선을 통하여 인쇄 작업성을 향상시키는 목적으로 사용되었다. 그리고 소포제는 인쇄 전후에 발생하는 공기 방울을 제거하여 핀홀(pinhole) 현상 발생 원인을 제거하는 목적으로 사용되었다. 안정화제로는 앞의 액상 페이스트 용액의 안정성 실험에서 사용한 SN Dispersant 9228, Cerasperse 5468 CF, Disperbyk-110, 112, 161, 180, 405, 410 등을 본 실험에서 사용하였다. 각 안정화제의 첨가 비율은 액상 페이스트 용액의 안정성 실험에서 얻은 결과를 기준으로 하여 실험에 사용하였다.

현장 적용 실험에서는 총 4단계로 나누어 실험을 진행하였다. 1 단계에서는 페이스트 제조 실험과 습윤 분산제 첨가 실험을 수행하였다. 페이스트 제조 실험에서는 투명도 실험을 통하여 선별된 제품만을 실제 유전체 페이스트에 사용하여 인쇄 실험을 진행하였으며, 전기, 광학, 신뢰성 시험도 병행하였다. 그리고 첨가제 비율 조절 실험에서는 일차 실험이 종결된 제품들을 중심으로 여러 가지 특성을 부여할 수 있는 제품을 혼합하는 실험과 사용 비율에 대한 실험을 진행하였으며, 아울러 전기, 광학, 신뢰성 시험도 병행하였다.

페이스트 안정성 실험은 습윤 안정화 → 인쇄 레벨링(leveling) → 소포제 → 표면 개질(접착력, 표면 장력 저하 측정)의 과정을 통하여 수행하였으며, 페이스트 제조용 바인더에 첨가제, 형광체 파우더, 용매 등을 첨가하여 시료를 준비하였다. 우선 바인더 수지에 첨가제를 첨가하여 교반기를 사용하여 500 rpm으로 10분간 혼합한 후 색상 변화를 육안으로 비교 관찰하는 투명도 실험과 안정화 실험을 동시에 진행하였다.

상용성 실험 완료 페이스트에 대해서는 습윤 분산제 첨가 실험을 수행하였다. 첨가제를 각 비율에 맞추어 액상 페이스트에 첨가한 후 전용 교반기로 15분간 혼합하였다. 형광체 파우더를 액상 페이스트 제조 비율에 따라 첨가제가 포함된 바인더 수지에 혼합한 후 전용 교반기로 6시간 이상 교반하였다. 제조된 시료에 대해서는 점도, 온도 등을 측정하고 핸드 프린팅(hand printing) 시험을 통하여 최종적으로 실험을 진행할 시료를 선정하였으며, 선정된 시료에 대한 인쇄 실험에서는 인쇄 작업성, 두께 증가 추이, 핀홀 발생 유무, 필름 접착성, 잉크 내림성 등을 확인하였고 전기적, 광학적 특성 분석 및 신뢰성 시험을 진행하였다.

2단계 실험에서는 신규 첨가제에 대한 상용성 실험과 적용 가능 첨가제 혼합 실험을 수행하였다. 아울러 소포제 적용 실험에서는 EL 소자 제조 및 1단계 신뢰성 실험을 반복하였다. 3단계에서는 양산을 위한 적용 실험을 수행하였다. 형광체 페이스트 적용 실험에서는 1단계 적용 실험을 사용량 기준을 중심으로 하여 반복 실험을 수행하였으며, EL 소자 제조 후 1단계 신뢰성 실험을 반복하여 결과를 확인하였다. 마지막으로 4단계에서는 최종 적용 실험으로서 실제 유전체와 형광체 페이스트에 적용하여 최종 EL 소자의 특성을 파악하였다.

페이스트 첨가제별 사용 비율에 따라 점도를 측정된 결과, 실험에서 사용한 첨가제 비율에 따른 액상 페이스트 용액의 점도가 스

Table 2. Results for contact angle measurement with three different types of stabilizers to phosphor paste solutions where 0.3 g of each stabilizer was added to 88 g of paste solution

Stabilizer	Contact angle (°)								Avg.
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Cerasperse 5468 CF	27.44	22.17	26.39	24.77	26.16	28.66	27.68	25.60	26.11
Disperbyk-112	22.37	27.44	21.56	16.86	23.42	21.22	17.13	25.36	21.92
Disperbyk-180	33.21	34.18	33.02	34.17	31.78	29.82	30.17	31.93	32.29

크린 프린팅 공정에서 요구되는 5,000 ~ 30,000 cP의 조건을 모두 만족하는 것을 알 수 있었다. 투명도 실험을 통하여 첨가제와 바인더 수지 사이의 상용성 시험을 수행한 결과, 안정화제로 Disperbyk-110과 180을 각각 사용한 경우를 제외하고 나머지 안정화제를 페이스트 용액에 각각 첨가한 경우에는 불투명한 외관을 나타내었다. 일반적인 첨가제 실험 결과에 의하면 첨가한 안정화제와 바인더 수지와의 상용성이 떨어질 경우에 투명도가 떨어지는 특성을 나타내며, 따라서 투명도가 떨어지는 제품은 이후 실험 진행에서 제외시켰다. 또한 Disperbyk-110과 180을 각각 사용하여 제조한 페이스트의 경우, 기존 페이스트를 사용한 경우에 문제가 되었던 기포는 발생하지 않았다. 두께의 변화 주이는 1층에서 1 ~ 2 μm , 2층에서 5 ~ 7 μm , 3층에서 11 ~ 15 μm 로, 기존의 페이스트 용액을 사용한 경우와 별다른 차이가 없음을 알 수 있었다.

2단계 실험에서는 유전체 페이스트를 사용하여 점도와 ITO 기판과의 접착력 측정을 통하여 첨가제에 대한 상용성 실험과 실제 적용 가능한 첨가제 혼합 실험을 수행하였다. 안정화제 Disperbyk-110을 사용한 액상 페이스트 용액의 점도는 11,200 ~ 12,600 cP로서 프린팅 공정에 적합한 값을 가지며, ITO 기판과의 접착력도 우수하였다. 안정화제 Disperbyk-180을 사용한 경우, 점도는 11,500 cP에서 인쇄 후 17,400 cP로 상승하나 ITO 기판과의 접착력은 향상되는 것을 알 수 있었다. 반면에 안정화제 Disperbyk-110과 180을 제외한 나머지 안정화제를 사용한 경우에는 갈색으로 변색되는 문제점이 관찰되었으며, ITO 기판과의 접착력도 매우 약한 것으로 나타났다. 또한 Disperbyk-110과 180을 각각 사용하여 제조한 페이스트를 사용하여 인쇄를 수행한 결과 균일도와 휘도는 기존의 상용 페이스트 경우와 비교하여 큰 차이가 없었으며, 핸드 프린팅한 후 층별 인쇄 결과에서도 1 ~ 3층 모두 특별한 문제가 없었다.

안정화제 Disperbyk-180과 Disperbyk-110을 각각 첨가할 경우의 제품 특성 조사를 위하여 다음과 같은 a-d 형의 4종류 시료를 준비하였다.

- a형; 형광체 페이스트: 일반, 유전체 페이스트: Disperbyk-110 첨가
- b형; 형광체 페이스트: Disperbyk-180 첨가, 유전체 페이스트: Disperbyk-110 첨가
- c형; 형광체 페이스트: 일반, 유전체 페이스트: Disperbyk-180 첨가
- d형; 형광체 페이스트: Disperbyk-180 첨가, 유전체 페이스트: Disperbyk-180 첨가

안정화제 Disperbyk-180과 Disperbyk-110을 각각 첨가할 경우의 제품에 대하여 고압 테스트 시 발광면 흑점 발생 비율, 절단 단면의 들뜸 현상, 균일도 상대 비교, 전기 광학 특성(휘도, 전류 밀도, 커패시턴스(capacitance), 임피던스(impedance) 등), 유전체 건조면의 접착 강도, 항온항습 테스트 등의 항목에 대하여 검사를 수행하였다. 안정화제 Disperbyk-180과 Disperbyk-110을 각각 첨가할 경우의 제품에 대한 검사 결과를 요약하면 다음과 같다. 4종류 모두 고압 테스트 시 발광면의 흑점 발생은 없었으며, 절단 단면의 들뜸 현상은 a type이 가장 심하고 다음으로 c type 그리고 b \approx c type의 순서로 나타났다. 균일도 상대 비교 실험에서는 b type이 가장 우수하고 다음으로 d type, a \approx c type 순이었으며 전기 광학 특성과 유전체 건조면 접착 강도는 4종류 모두 기존의 유전체와 비슷한 경향이 나타났다.

0.3 g의 안정화제 Disperbyk-180이 88 g의 유전체 페이스트에 첨가된 용액의 점도를 상온에서 시간에 따라 측정한 결과, 제조 시

13,000 cP에서 2일 및 3일 경과 후 각각 16,800 cP와 20,000 cP로 나타났다. 다시 페이스트 용액을 2분간 교반한 후 점도는 14,100 cP로 상승하였고 제조일 기준으로 6일 및 7일 경과 후 각각 15,000 cP와 15,400 cP로 나타났다. 또한 15일 경과 후 15,000 cP와 23일 경과 후 15,100 cP로서 시간이 지남에 따라 페이스트 용액의 점도 변화가 비교적 심한 것을 알 수 있었다.

0.3 g의 안정화제 Disperbyk-180을 88 g의 유전체 페이스트에 첨가한 용액을 가지고 인쇄 실험을 수행하였다. 인쇄 공정에 투입하기 전에 핸드 프린팅 실험을 수행한 결과, ITO 필름과 접착성이 기존 액상 페이스트에 비해 향상되었으며, 제조 후 1일 경과된 페이스트로 인쇄 실험을 수행할 경우 초기에는 기포가 많이 발생하였으나 인쇄 후 5분 이상 경과한 다음 건조할 경우 기포가 없어지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 0.3 g의 안정화제 Disperbyk-180을 88 g의 형광체 페이스트와 유전체 페이스트에 각각 첨가하여 인쇄 실험을 수행한 결과에 의하면 유전체 페이스트의 경우 일주일 이상 방치하였으나 층분리 현상은 일어나지 않았으며, 균일도는 기존 상용 페이스트 보다 좋은 것으로 나타났고 인쇄 시 기포 발생과 점도 변화가 매우 작게 나타났다. 형광체 페이스트의 경우에는 균일도와 휘도가 기존 상용 페이스트에 비하여 향상되었으며, ITO 기판과의 접착성도 우수한 것으로 나타났다. 따라서 안정화제 Disperbyk-180은 형광체 페이스트 뿐 아니라 유전체 페이스트의 안정성 및 인쇄 특성 향상에 도움을 주는 것을 확인할 수 있었다.

3-4. EL 소자 특성 분석

현장 적용 실험 결과를 바탕으로 안정화제 Disperbyk-180을 첨가한 페이스트 용액을 사용하여 EL 소자를 제조하고 그 특성을 측정하였다. Fig. 1에 발광색상이 greenish-blue 계열인 형광체를 사용하여 제작한 EL 소자의 발광 파장을 나타내었다. 반폭치(full-width at half-maximum; FWHM)와 피크는 각각 90 nm와 500 nm이며, 구동 IC(input 3 DCV, output 68 ACV, frequency 733 Hz)를 사용하였다. 측정 결과에 의하면 형광체의 발광 파장과 소자 제조에 따른 피크 파장의 변화는 없었다. 0.3 g의 안정화제 Disperbyk-180이 88 g

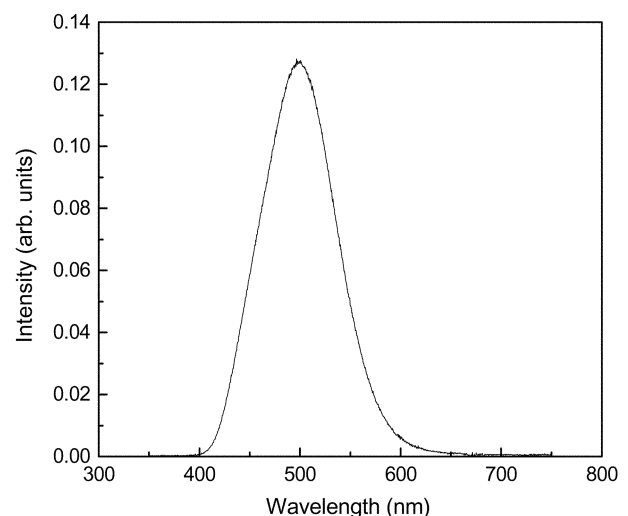


Fig. 1. Electroluminescence wavelength of ELD device using a phosphor paste solution with addition of Disperbyk-180 stabilizer using typical experimental conditions.

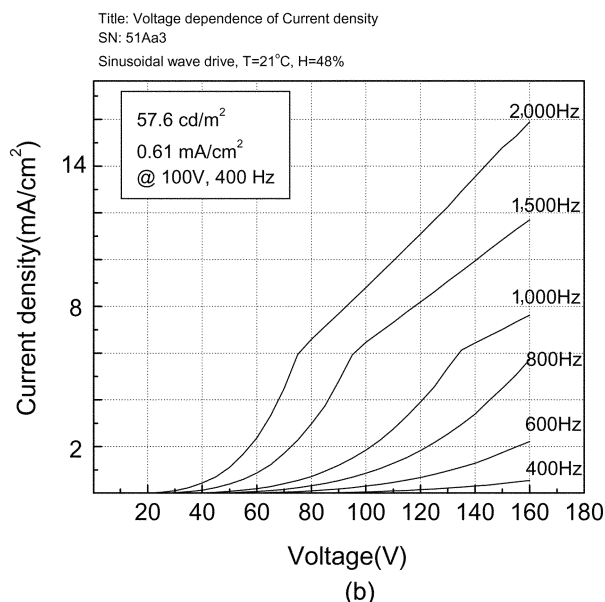
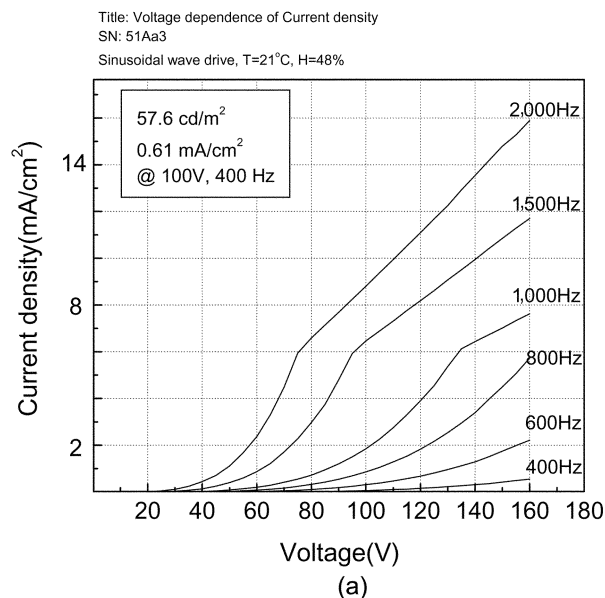


Fig. 2. Voltage characteristic curve of ELD device using a phosphor paste solution with addition of Disperbyk-180 stabilizer using typical experimental conditions; (a) brightness versus voltage, (b) current density versus voltage.

의 형광체 페이스트에 첨가된 용액을 사용하여 제조한 EL 소자의 휘도-전압, 전류 밀도-전압 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 전압에 따라 휘도는 60 V부터 선형적으로 증가하며, 전류 밀도는 두 구간으로 뚜렷하게 나뉘는 형태를 나타내었다. 특히 전압에 따라 지수적으로 증가하던 전류가 특정 전류 밀도 값에서 선형적으로 증가하는 형태로 바뀌었다. 100 V, 400 Hz에서 휘도는 57.6 cd/m², 전류 밀도는 0.61 mA/cm²이며, 광변환 효율은 0.29 L/W, 소모 전력은 61 mW/cm²로서 기존의 상용 페이스트를 사용한 경우와 비교하여 대등한 휘도를 나타내었다.

Fig. 2의 EL 소자 제조에 사용된 동일한 페이스트를 사용하여 제조한 EL 소자의 주파수 특성 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 주파수 특성에서도, 특정 전류 밀도 이상의 전류 밀도일 때 전류의 흐름 역

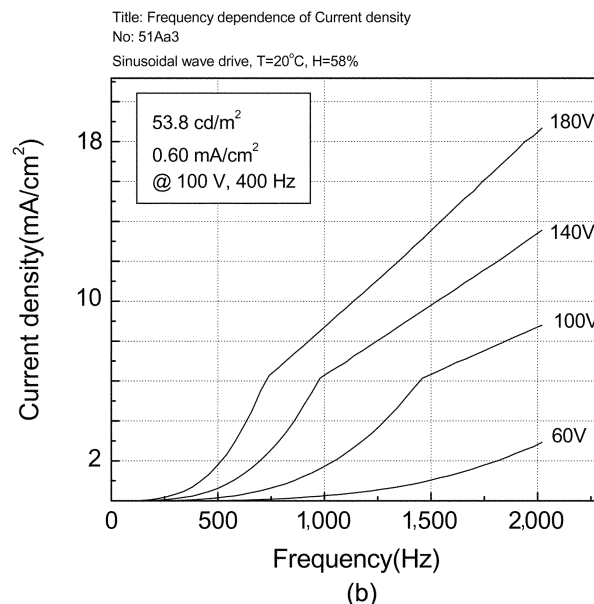
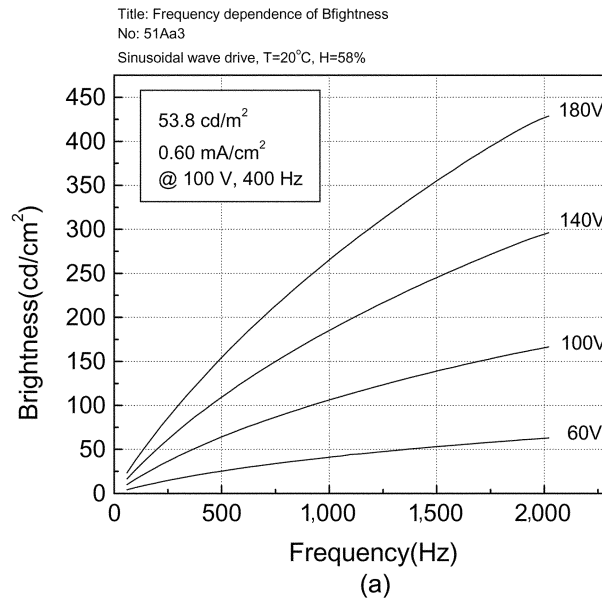


Fig. 3. Frequency characteristic curve of ELD device using a phosphor paste solution with addition of Disperbyk-180 stabilizer using typical experimental conditions; (a) brightness versus frequency, (b) current density versus frequency.

학이 변하고 있음이 보였다. 그러나 주파수에 따라서 휘도는 급격한 변화를 보이지 않았으며, 구동 조건 100 V, 400 Hz에서 휘도는 53.8 cd/m², 전류밀도는 0.60 mA/cm²로 각각 나타났다. 이는 기존의 상용 페이스트를 사용한 경우와 비교하여 유사한 주파수 특성을 나타낸 것이다. Fig. 4는 안정화제 Disperbyk-180이 첨가된 페이스트를 사용하여 제조한 EL 소자의 동작시간에 대한 휘도 곡선과 11 가지 색상 종류의 EL 소자에 대한 시간에 따른 휘도 곡선이다. 소자의 수명은 초기 100시간을 뺀 후의 휘도 대비 반감기(50%)를 수명으로 하였을 경우 10% 도달 시간은 약 9,000시간이며, 휘도는 6.3 cd/m²로서 야간에 구별이 가능한 수준이었다. 또한 반감기는 1,250시간으로 기존의 상용 페이스트를 사용한 경우와 유사한 반감기를 나타내었다.

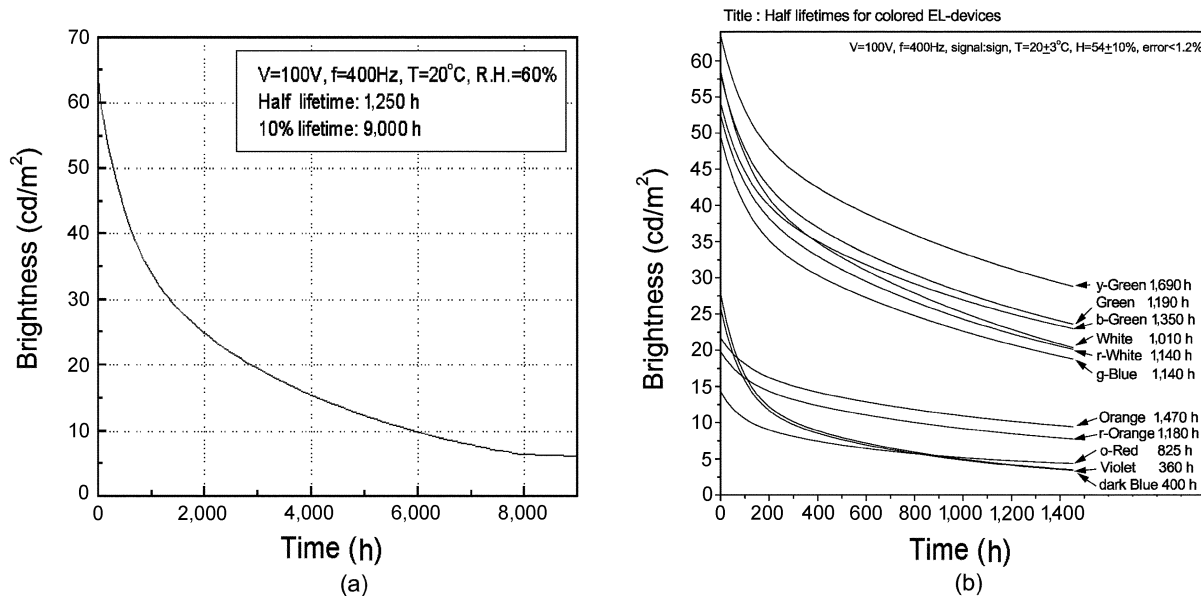


Fig. 4. Brightness of ELD device with time using a phosphor paste solution with addition of Disperbyk-180 stabilizer using typical experimental conditions; (a) at 10% decay, (b) at half-life.

Table 3. Characteristics of electrical and optical properties of ELD device manufactured with addition of 0.3 g of Disperbyk-180 stabilizer to 88 g of dielectric paste solution

		1	2	3	4	5	Average
Inverter	Brightness (cd/m ²)	14.71	15.07	14.86	14.43	14.83	14.78
D355A	Color Index x	0.161	0.161	0.161	0.161	0.161	0.161
3.5 V	Color Index y	0.238	0.238	0.238	0.237	0.237	0.238
	Brightness (cd/m ²)	35.7	36.7	36.4	35	36.1	35.98
100 V/400 Hz	Color Index x	0.159	0.158	0.159	0.16	0.159	0.159
	Color Index y	0.205	0.205	0.205	0.204	0.204	0.205
Current Density (mA/cm ²)		0.164	0.165	0.166	0.162	0.163	0.164
Capacitance (nF/cm ²)		0.444	0.442	0.445	0.435	0.432	0.439
Impedance (kΩcm ²)		6461.52	6592.32	6513.84	6627.2	6801.6	6599.30

Table 4. Characteristics of electrical and optical properties of ELD device manufactured with addition of 0.35 g of Disperbyk-180 stabilizer to 88 g of phosphor paste solution

		1	2	3	4	5	Average
Inverter	Brightness (cd/m ²)	15.48	15.63	15.68	15.35	15.38	15.50
D355A	Color Index x	0.161	0.161	0.16	0.161	0.161	0.161
3.5 V	Color Index y	0.24	0.204	0.242	0.24	0.239	0.233
	Brightness (cd/m ²)	37.5	38.2	39.1	37.9	39.1	38.36
100 V/400 Hz	Color Index x	0.159	0.16	0.16	0.159	0.16	0.160
	Color Index y	0.205	0.205	0.206	0.205	0.205	0.205
Current Density (mA/cm ²)		0.175	0.165	0.166	0.159	0.169	0.167
Capacitance (nF/cm ²)		0.425	0.414	0.431	0.415	0.433	0.424
Impedance (kΩcm ²)		6487.68	6505.12	6191.2	6426.64	6313.28	6384.78

0.3 g의 안정화제 Disperbyk-180을 88 g의 유전체 페이스트 및 형광체 페이스트 용액에 각각 첨가한 경우의 제품에 대한 휘도, 전류 밀도, x와 y 축 방향의 색좌표 및 발광 파장 등의 전기 광학 특성을 조사한 결과를 Table 3과 4에 요약하여 나타내었다. 제품의 전기 광학 특성은 교류 발진기를 이용하여 sinusoidal 신호를 40~4 kHz, 0~250 V로 변화시키면서 측정하였다. Table 3과 4에서 볼 수 있듯이 제작된 EL의 전기 광학적 특성은 큰 차이가 없는 것으로 판단

된다. 즉, EL의 광학적 특성인 휘도 면에서 보면 유전체 페이스트의 경우가 형광체 페이스트 보다 3.28 cd 높게 확인되었으나 이 정도의 휘도 차이는 일반 양산 제품에서 형광체 레이어의 두께, 유전체의 두께의 차이에 따라 발생할 수 있는 정도이다. 색좌표의 경우, 형광체 고유의 특성으로 두 시료 모두 동일한 색좌표를 나타내었다. 또한 EL의 전기적인 특성인 전류밀도의 경우 0.003 mA/cm²의 차이로 두 샘플의 특성이 거의 유사하다고 할 수 있다. 결과적으로 0.3 g

의 안정화제 Disperbyk-180을 각각 첨가하여 제조한 유전체 및 형광체 페이스트로 제작된 EL은 안정화제 첨가가 EL의 고유 특성인 휘도, 색좌표, 전류밀도, 커패시턴스 등에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 액상 페이스트 제조시의 안정화제의 종류와 첨가량에 따른 페이스트 용액의 안정성을 측정하고 이 결과를 바탕으로 후막 EL 소자의 성능 특성에 미치는 영향에 관하여 연구를 수행하였다. 액상 형광체 페이스트 용액의 안정성은 사용한 안정화제의 종류 및 첨가량에 크게 영향을 받았으며, 본 실험에서 사용한 안정화제 중에서 Disperbyk-180이 가장 넓은 첨가량 범위에서 90일 이상의 안정성을 보였다. 안정화제 Disperbyk-180이 페이스트 용액의 접촉각은 실험에 사용한 ITO 기판에 따라 29.82~34.18°의 접촉각을 나타냈으며, 점도는 11,200~15,500 cp의 값을 나타내었다.

액상 페이스트 용액의 안정성 실험 결과들을 바탕으로 현장 적용 실험을 수행하였다. 안정화제 Disperbyk-180을 페이스트 용액에 첨가하여 인쇄 실험을 수행한 결과, 층분리 현상은 일어나지 않았으며, 균일도는 기존에 사용한 페이스트 보다 우수하였으며, 인쇄 시 기포 발생과 점도 변화가 매우 작았다. 특히 형광체 페이스트의 균일성과 휘도가 기존의 페이스트에 비하여 향상되었으며, ITO 기판과의 접착성도 우수하였다. 안정화제가 첨가된 페이스트를 사용하여 제조한 EL 소자는 100 V, 400 Hz에서 57.6 cd/m²의 휘도를 나타내었으며, 주파수 변화에 따라서 급격한 휘도 변화는 나타내지 않았다. 또한 EL 소자의 수명을 측정한 결과 반감기는 1,250시간으로 기존의 페이스트를 사용한 경우와 유사한 수명을 나타내었다. 따라서 안정화제 Disperbyk-180을 액상 페이스트 제조에 사용할 경우 페이스트 용액의 안정성 확보 뿐 아니라 인쇄 특성 개선과 EL 소자의 균일성 및 휘도를 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. Tang, C. W. and Van Slyke, S. A., "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **51**(12), 913-915(1987).
2. Ono, Y. A., "Electroluminescence in Encyclopedia of Applied Physics," *VCH Publishers Inc.*, Japan **5**, (1992).
3. Rothberg, L. T. and Levinger, A. J., "Status of and Prospects of Organic Electroluminescence," *J. Mater. Res.*, **11**(12), 3174-3187 (1996).
4. Miyata, S., Sakuratani, Y. and Tao, X. T., "Novel Organic EL Devices," *Optical Materials*, **21**(1-3), 99-107(2003).
5. Mauch, R. H., "Electroluminescence in Thin Films," *Applied Surface Science*, **92**(2), 589-597(1996).
6. Theis, D., "Application of Thin Film Electroluminescent Devices," *J. Luminescence*, **23**(1-2), 191-207(1981).
7. Howard, W. E., "Thin Film Electroluminescent Displays," *J. Luminescence*, **24-25**(2), 835-842(1981).
8. Queisser, H. J., "Luminescence, Review and Survey," *J. Luminescence*, **24-25**(1), 3-10(1981).
9. Piper, W. W., Johnson, P. D. and Marple, D. T. F., "Temperature Dependence of the Optical Band Gap in ZnS," *J. Phys. Chem. Sol.*, **8**, 457-461(1959).
10. Fischer, A. G., "Electroluminescent II-IV Heterojunctions," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(6), 139-144(1971).
11. Vecht, A., "Developments in Electroluminescent Panels," *J. Crystal Growth*, **59**(1-2), 81-97(1982).
12. Krasnov, A. N., "Electroluminescent Displays: History and Lessons Learned," *Displays*, **24**(2), 73-79(2003).
13. Tong, W., Yang, T., Park, W., Chaichimsour, M., Schön, S., Wagner, B. K. and Summers, C. J., "Gas source Molecular Beam Epitaxy Growth of SrS:Ce for Flat Panel Displays," *J. Electr. Mater.*, **26**(6), 727-730(1997).
14. Mauch, R. H. and Velthaus, K. O., "Efficient Blue Thin Film Electroluminescent Devices," *Displays*, **13**(2), 107-108(1992).
15. Kato, T., Mori, T. and Mizutani, T., "Effect of Fabrication Conditions on Photoluminescence and Absorption of Hole Transport Materials," *Thin Solid Films*, **393**(1-2), 109-113(2001).
16. Kavanagh, Y., Alam, M. J. and Cameron, D. C., "The Characteristics of Thin Film Electroluminescent Displays Produced Using Sol-Gel Produced Tantalum Pentoxide and Zinc Sulfide," *Thin Solid Films*, **447-448**, 85-89(2004).
17. Park, I. S., Han, Y. S., Jeong, S. W. and Kim, S. H., "Materials and Process Technology for Flat Panel Display Industry," *Pro. Ind. Chem.*, **2**(3), 34-42(1999).
18. Lee, G. D., Ryu, Y. C., Suh, C. S., Hong, S. S., Ahn, B. Y. and Moon, M. J., "Effect of Solvent on the Dispersion Stability of CaCO₃ Pigment," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(2), 252-261(1997).
19. Lee, H. W., Lee, J. H., Park, H. J. and Nam, K. D., "Dispersion Stability of Pigments in Aqueous Solution of Anionic Oligo-type Surfactants(parts 2) -Dispersion of Red Iron Oxide or Titanium Dioxide-," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(1), 1-5(1999).
20. Park, S. Y., Jeong, H. K., Kim, M. S., Kim, S. C. and Nam, K. D., "The Dispersion Stability of Hydrophilic Pigments in Solution of Oligomer Type Anionic Surfactants with Fluorescent Structure," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(4), 330-335(2002).
21. Oh, M. H., So, J. H., Lee, J. D. and Yang, S. M., "Preparation of Silica Dispersion and Its Phase Stability in the Presence of Salts," *Kor. J. Chem. Eng.*, **16**(4), 532-537(1999).
22. Park, J. H., Kwon, M. H. and Park, O. O., "Rheological Properties and Stability of Magnetorheological Fluids Using Viscoelastic Medium and Nanoadditives," *Kor. J. Chem. Eng.*, **18**(5), 580-585 (2001).
23. Kim, B. S., Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Effect of pH on the Extraction Characteristics of Succinic Acid and the Stability of Colloidal Liquid Aphrons," *Kor. J. Chem. Eng.*, **19**(4), 669-672 (2002).
24. Jeon, S. J. and Hong, W. H., "Effects of Poly(acrylic acid) and Poly(ethylene oxide) Adsorption on the Stability of Alumina Suspension," *Kor. J. Chem. Eng.*, **20**(5), 916-921(2003).