

청색발광 EL 소자용 SrS:Ce 박막의 제작과 기초적 물성연구

Growth and characterization of SrS:Ce thin films for blue EL devices

허성곤, 이상태

한국해양대학교 운항시스템공학부

Sung-Gon Heo, Sang-Tae Lee

Division of ship operating systems engineering, Korea Maritime University

Abstract

SrS:Ce thin films for blue EL devices are prepared by Hot Wall Method and their crystallographic and optical characteristics are investigated by various methods. Deposition rates are decreased with substrate temperature, but increased with SrS cell temperature. The crystallographic characteristics are strongly affected by deposition rates. The peak of photoluminescence are found at 470 and 540nm.

1. 서론

EL(Electroluminescence)은 반도체의 고전계 발광현상을 이용한 소자로 다른 평판형 디스플레이에 비하여 발광부의 두께가 1 μ m의 완전확산면에 가깝기 때문에 시야각 의존성이 없으며, 여기발광과정이 전자상호작용에 의해 이루어지기 때문에 응답속도가 빠르다는 장점 외에도 高精度, 自發光, 長壽命, 넓은 동작온도범위, 탁월한 내충격·내구성 등의 특징을 가짐으로써 고 신뢰성의 표시장치에 널리 이용되고 있다.

그러나, 구동전압이 높다는 것과 多畫素 대형 표시를 위한 휘도 및 효율 등에 문제점이 있으며, 특히, 청색발광의 불충분으로 Full-color ELD의 상용화에는 이르지 못하고 있는 실정이다.

청색 발광용 EL 재료로서 초기에 ZnS:Tm[1]이 연구되어 왔으나 휘도의 부족으로 실현되지 않았다. 그 후 SrS:Ce[2]가 고 휘도화를 위한 재료로 각광받았으나 청색발광의 순도가 떨어지는 단점을 나타내고 있다. 최근 MGa_2S_4 (M:Ca, Sr, Ba)[3]가 다양한 방법에 의해 제작·연구되고 있으나 현재까지 12cd/m²(실용수준:22cd/m²)정도로 만족할 만한 성과를 얻지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 실용수준의 청색 EL의 개발을 위해서는 상기 재료를 포함하여 새로운 관점에서 발광 재료의 재검토가 필요함과 아울러 최적의 박막

을 얻기 위한 박막성장법의 고려 또한 중요하다.

본 연구에서는 열평형상태에 가까운 제조법으로 알려진 Hot Wall 법을 이용하여 청색발광 EL 소자용 SrS:Ce 박막을 다양한 성장조건하에서 제작하여 Spectrophotometer, X선 회절(XRD: X-ray diffraction), Photoluminescence(PL) 등에 의한 분석을 통해 결정구조적 특성과 발광특성 등의 기초적 물성을 분석·검토하였다.

2. 실험방법과 평가

본 실험에서 박막의 제조는 일반적인 Hot Wall 증착장치[4]를, 시료는 각각 순도 99.9%인 SrS와 99.9%의 CeCl₃ 분말을 이용했다.

Fig.1은 증발관을 나타낸 것으로 SrS 분말은 증발관 윗쪽에, 발광증심으로 사용한 CeCl₃은 아랫부분에 넣고, SrS의 경우 550-620 $^{\circ}$ C 범위, CeCl₃은 650-750 $^{\circ}$ C 온도에서 증착하였다. SrS 분말 표면의 불순물을 제거하기 위해서 SrS는 증착온도와 관계없이 650 $^{\circ}$ C까지 가열한 후 10분간 탈 가스 후 약 10분간에 걸쳐서 SrS 증착온도로 조정하여 증기압이 안정된 후 증착을 행했다.

기판으로 무알칼리 유리(NA-40)를 사용했으며, 세정 처리 후 기판 홀더에 장착했다. 본 실험에서의 기판온도는 350-550 $^{\circ}$ C로 하였다.

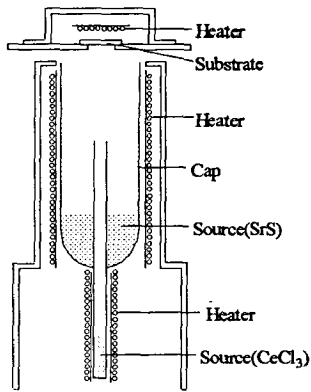


Fig. 1 Evaporation Cell.

제작된 박막은 반사간섭법으로 두께를 측정했으며, 광학적 특성 및 결정성을 평가하기 위해서 UV-VIS Spectrophotometer 를 이용하여 투과 스펙트럼을 측정했다. 박막의 배향성과 결정성을 평가하기 위하여 Cu-K α 의 $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ 의 파장을 이용한 X 선회절을 $2\theta=20\sim 60^\circ$ 범위에서 측정했다.

PL 은 전형적인 방법에 위해서 실온에서 측정했으며 여기광원으로 중수소 램프(D₂)를 사용하고 여기파장을 275nm 에 고정하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 증착속도

SrS 의 증발온도가 증착속도에 미치는 영향을 나타낸 것이 Fig. 2 로 이때 기판온도는 350 $^\circ\text{C}$ 및 450 $^\circ\text{C}$, 진공도는 약 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 이었다.

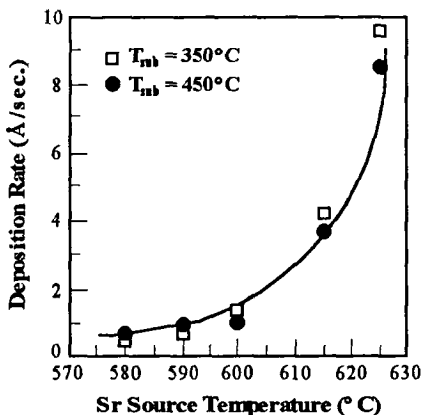


Fig. 2 Dependence of the deposition rate on SrS evaporation cell temperature.

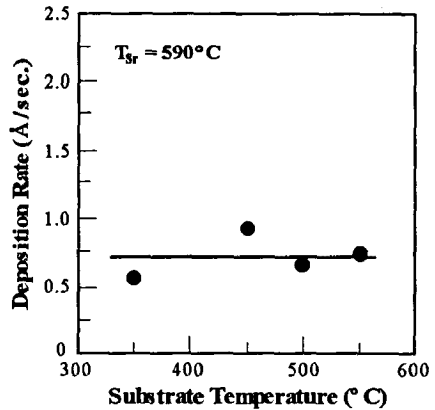


Fig. 3 Dependence of the deposition rate on substrate temperature.

어느 경우에 있어서나 SrS 의 증발관의 온도를 상승시킴에 따라서 증착속도가 급격히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 증발온도의 상승으로 기판에 도달하는 Sr 과 S 원자가 증가하기 때문이라고 사료된다.

Fig. 3 은 SrS 증발관의 온도를 590 $^\circ\text{C}$ 로 하였을 경우 증착속도의 기판온도 의존성을 나타내고 있다. 증착속도는 본 실험의 기판온도 범위에서는 약 0.75 Å/sec로 기판온도의 영향을 거의 받지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 Sr의 증기압이 낮기 때문에 기판온도에 의한 재증발이 거의 일어나지 않고 있다는 것을 의미한다.

이상의 증착속도에서 SrS 박막의 경우 증착속도는 기판의 온도변화보다도 SrS 증발관의 온도변화에 상당한 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

3.2 투과 스펙트럼의 평가

SrS 박막의 광학적 특성을 투과 스펙트럼에 의해 측정했다. Fig. 4 는 기판온도를 450 $^\circ\text{C}$ 로 하고 SrS 증발관의 온도를 변화시킬 때의 투과 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 전체적인 경향은 동일하나 SrS 증발관의 온도가 낮을수록 투과시의 상승단이 단파장쪽으로 이동하고, 상승의 기울기도 급격함을 알 수 있다. 이것은 증발관의 온도가 낮을 경우 기판에 도달한 각각의 원자가 규칙적으로 배열되고 있음을 의미하며 이 사실은 X 선회절 측정에서도 알 수 있었다. 또한 투과광에 간섭이 명확하게 관찰됨으로써 박막의 두께가 균일함을 알 수 있다.

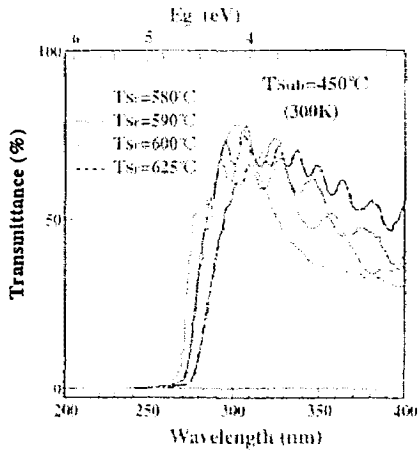


Fig. 4 Dependence of the UV-visible transmission spectra on SrS evaporation cell temperature.

Fig. 5는 투과 스펙트럼으로부터 구한 SrS 박막의 광학적 금지대 폭을 나타낸 것으로 $(\alpha/nv)^{1/2}$ - $h\nu$ 에 의해서 구하였다[5, 6]. SrS 증발관의 온도가 낮아수록 금지대 폭은 단파장쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 SrS 증발관의 온도를 590°C로 하고 기판온도를 변화시키면서 제작한 SrS 박막의 금지대 폭을 나타낸 것이다. 금지대 폭은 기판온도에 거의 의존하고 있지 않고 약 4.5eV에서 관측되고 있다.

3.3 X선 회절

Fig. 7은 SrS 증발관의 온도를 590°C로 하고 기판온도 350°C 및 550°C로 제작한 SrS 박막과 SrS 분말의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다.

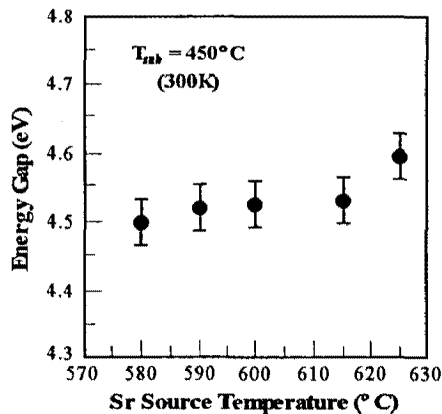


Fig. 5 Dependence of the energy gap on SrS evaporation cell temperature.

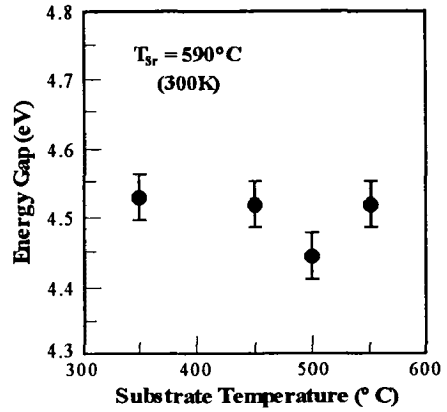


Fig. 6 Dependence of the energy gap on substrate temperature.

어느 경우나 SrS 박막은 NaCl구조의 (200) 지배향을 나타내고 있으며 분말에서의 전 피크를 보여주고 있으나 (200)의 피크 외에는 강도가 미미함을 알 수 있다. 또한 기판온도 550°C의 경우가 회절 피크의 강도가 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 박막의 두께가 1 μ m 정도로 비슷하다는 것을 고려하면 기판온도 550°C의 경우가 양질의 박막이라 사료된다.

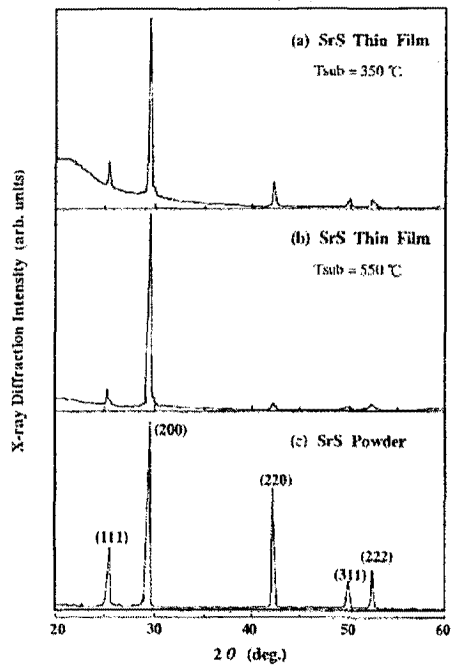


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the SrS thin films grown at $T_{sub}=350, 550^\circ\text{C}$ and SrS powder used as starting materials.

본 논문에는 나타내고 있지 않지만 SrS 박막의 X 선회절에 대한 SrS 증발관의 온도의존성을 검토한 결과 SrS 증발관의 온도가 상승함에 따라서 반치폭이 약간 증가함을 알았다. 이것으로부터 증착속도가 상승하면 박막의 결정성은 어느 정도 나빠지고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 기판온도에 따른 회절강도와 반치폭을 조사한 결과 규칙적인 변화는 확인할 수 없었다.

3.4 Photoluminescence 스펙트럼

Ce의 발광특성을 알아보기 위하여 SrS:Ce 박막의 PL을 측정하였다. SrS 박막의 제작은 증발관의 온도를 590°C, 기판의 온도를 450°C로 고정하고 CeCl₃ 증발관의 온도를 600°C, 650°C 및 700°C로 하여 제작하였다. 제작 후 먼저 박막중의 Ce 농도를 EDAX (Energy Dispersive Analysis by X-ray)에 의해 확인한 결과 CeCl₃의 증발관 온도에 따라 박막중의 Ce 농도는 0.08at%에서 0.1at%정도로 약간 증가했으나 PL을 측정한 결과는 거의 동일한 스펙트럼과 발광강도를 나타내었다.

Fig. 8는 CeCl₃ 증발관 온도가 650°C의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 또한 475nm의 발광에서 측정된 PL 여기 스펙트럼을 삽입했다. 여기 스펙트럼에서 475nm의 발광은 Ce의 직접여기에 의한 것이 아니라 275nm 정도의 SrS 모체에 의한 간접여기에 의한 발광임을 알 수 있다.

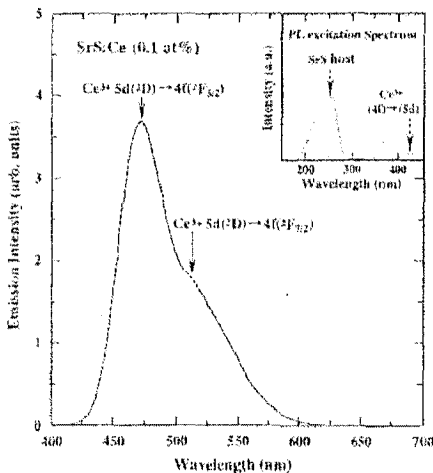


Fig. 8 PL spectrum of the SrS thin films grown at Tsub=450°C and Tsr=590°C. The PLE spectrum of the SrS thin films is also shown in the inset.

PL 스펙트럼은 475nm와 540nm 부근에 피크를 가지는 완만한 곡선의 발광을 나타내고 있다. 이들은 각각 Ce³⁺발광중심의 ²D(5d)-²F_{5/2}(4f)전이와 ²D(5d)-²F_{7/2}(4f)전이에 기인한 것이다[7].

4. 결론

본 연구에서는 Hot Wall 법에 의해 SrS:Ce 박막을 제작하여 다양한 평가를 행함으로써 이 박막의 기초적 물성 및 발광특성의 도출에 중점을 두었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 박막의 증착속도는 SrS 증발관의 온도의 상승에 따라 급속하게 상승했으나 기판온도에 거의 영향을 받지 않았다.
- 2) SrS 박막의 광학적 특성 및 결정성은 증착속도와 밀접한 관계가 있으며 증착속도가 늦을수록 양질의 박막을 얻었다.
- 3) SrS:Ce 박막의 PL은 475nm와 540nm 부근에서 피크를 갖는 발광특성을 나타내었다.

본 연구는 실험장치를 셀링하고 실시한 초기 실험에 불과했다. 보다 많은 실험에 의해 데이터를 축적함으로써 박막 제작의 최적조건의 도출이 필요함과 아울러 이러한 조건에 의한 EL 소자의 제작이 향후 과제로 남아 있다.

감사의 글 본 연구는 (재)학술진흥회의 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

- [1] R. E. Schrader, S. Larach and P. N. Yokom, J. Appl. Phys. 42, (1971) 4529.
- [2] S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, H. Deguchi and H. Kobayashi, SID 85 Digest, (1985) 218
- [3] W. A. Barrow, R. E. Coovert, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. C. Wentross and J. Kane, SID 93 Digest, (1993) 761
- [4] A. Lopez-Otero, J. Appl. Phys. 48, (1977) 446.
- [5] M. W. Scott, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4077.
- [6] J. Chu, Z. Mi and D. Tang, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3955.
- [7] S. Yokone, T. Abe and T. Hoshina, J. Phys. Soc., Japan 46 (1979) 351.