

형광체 박막을 이용한 전계발광 표시장치

허창우*

*목원대학교 전자공학과

The Electroluminescence Display using fluorescent material thin film

Chang-wu Hur*

* Dept. of Electronic Engineering, Mokwon Univ.

E-mail : chang@mokwon.ac.kr

요 약

ZnS는 전기적 에너지를 받으면 전자와 정공이 무수히 발생하며 이들이 평형상태로 갈 때 보다 높은 준위로 여기 되면 빛이 생성 될 수 있다. 전계발광(EL) 표시장치를 제작하기 위하여 일본의 High purity 사의 제품이 비교적 Electron Beam으로 증착하기에 우수하였고, 휘도도 상용화된 800fL에 80% 수준으로 제작과정을 개선하여 더욱 우수한 결과를 얻을 수 있고 본 연구는 Yellow의 경우 650 fL의 휘도를 얻었고, Green의 경우 350 fL의 휘도를 얻었다. Electron Beam 제작용으로 자체 제작된 기판 홀더로 막을 제작한 결과 두께 균일도는 6% 내외의 결과로 상당히 우수한 특성을 나타내었다.

1. 서론

박막 Electron Beam용 형광체의 모체조건으로는 가시광선 영역의 스펙트럼을 갖는 발광중심이 첨가될 수 있는 energy band gap을 가지고 모체와 발광 중심과의 전하보상 및 이온 반경이 잘 일치해야 한다. 그러므로 II-VI족 화합물 반도체가 사용되며 IIb-VIb족 화합물인 ZnS 모체에 천이금속인 Mn을 발광중심으로 첨가한 Yellow 박막 전계발광 소자와 희토류 불화물인 TbF₃를 발광중심으로 첨가한 green 박막 EL 소자를 중심으로 모체인 ZnS와 박막으로 제작시 공정에 따른 EL 소자의 최적조건등에 대하여 알아보았다. 박막 EL 소자용 형광체로 이용되는 ZnS를 비롯한 II-VI족 화합물 반도체의 일반적인 특성을 표1에 나타내었고, 여기서는 알칼리류 황화물인 CaS와 SrS등을 모체로 사용하는 것이 좋으나, Yellow 박막 전계발광 소자와 green 박막 EL 소자의 경우는 ZnS를 모체로 하고, Mn과 TbF₃를 발광중심으로 하여 제작하면 상용화된 것의 경우 약 900 fL와 600 fL의 휘도를 나타내므로 사용이 용이하다. 에너지 밴드 구조에서 보면 ZnS는 직접천이형 에너지 밴드 갭을 갖는 물질이다.

표1. ZnS계와 알칼리류 황화물의 물리적 특성

	ZnS	CaS	SrS	BaS
결정구조	Zincblende	Rocksalt		
격자상수(Å)	5.409	5.697	6.019	6.384
양이온의 이온반경(Å)	0.74(Zn ²⁺)	0.99(Ca ²⁺)	1.13(Sr ²⁺)	1.35(Ba ²⁺)
에너지 밴드 갭(eV)	3.83	4.41	4.30	3.78
유전상수	8.3	9.3	9.4	11.3

2. 형광체박막의 제조 및 특성

1) 형광체의 선택

박막형 EL 소자의 주요 관심사인 고휘도, 고안정성의 우수한 막을 형성하기 위하여 三井(日), High purity(日) 그 외의 여러 가지 회사의 ZnS 분말을 가지고 발광층 막을 제작하여 다양한 방법으로 분석하여 최적의 우수한 형광 물질을 선택하였다. 실험 방법으로는 그림1과 같이 ITO가 coating된 유리 기판위에 Y₂O₃, SiON, SiN 등의 절연층을 증착하고 그 위에 발광층을 박막두께, 기판온도, 증착율을 변화 시키면서 증착하여 각 경우의 defect를 비교하였다.

이와같이 형광체를 비교한 결과 defect의 수적인 증감은 모두 비슷하나 defect의 형태를 비

교하면 다르게 휘도의 측정결과에서 High purity(日) 社의 제품이 가장 좋은 결과를 얻었다. 물론 시료는 자체제작 된 것은 아니나 발광층의 안정성 측면에서 defect의 수가 증착율과 상관관계가 적은 것을 선택하여 박막형 EL 소자를 제작하였다. 이때 수적인 증감은 三井(日) 社의 제품이 최적 조건인 4 ~ 6 Å/S 의 증착속도에 준해 비교 평가한 것이다.

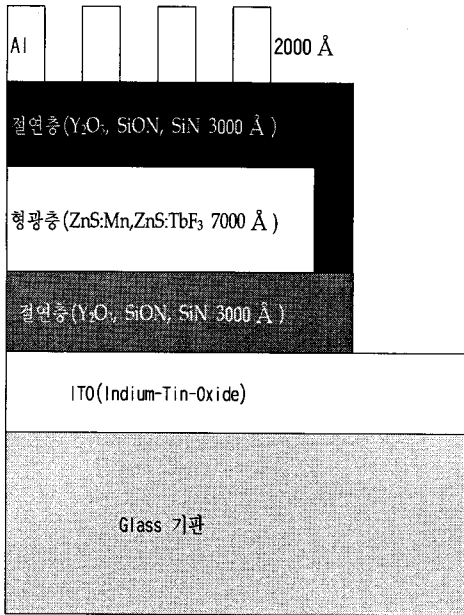


그림1. 박막형 ELD의 구조

2) Pellet의 제작

발광층을 Electron Beam으로 제작하기 위해서 증착할 물질인 ZnS:Mn 과 ZnS:TbF₃ 를 Pellet 형태로 제작해서 사용하였다. 이때 Mn 과 TbF₃ 의 농도를 변화시키고, 가장 좋은 조건을 찾고자 하였다. 우선 제작공정을 Flow chart로 나타낸 결과는 그림 2 와 같다.

Pellet 제작공정을 각 process 별로 살펴보면

가) Weighing

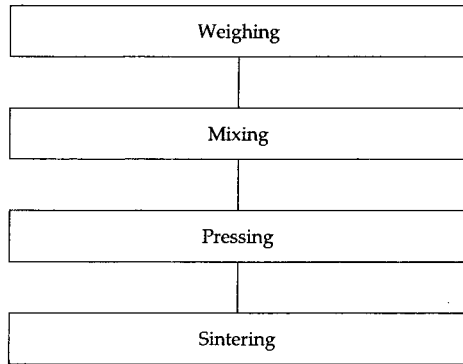


그림 2 . Pellet 제작공정의 Flow chart

발광층의 모체 및 발광중심이 될 물질을 여러 종류의 농도로 준비하였고, Mn의 경우는 1 mole %, 0.5 mole %, 0.1 mole % 로 TbF₃ 는 2 wt% 와 4 wt%로 하였다.

나) Mixing

발광중심이 Mn 계열인 경우는 Mn powder, Mn(NO₃)₂·4H₂O, MnCl₂·4H₂O 를 이용하여 Mn powder의 경우는 ZnS powder 에 직접 혼합하였고, 나머지는 alchole에 녹여 용액을 ZnS powder와 Mixing 한 후 이것을 100℃ 의 hot plate에서 가열하면서 혼합하여 용매를 증발시켰고, TbF₃ 의 경우도 alchole 을 이용 혼합하여 용매를 증발시켰다.

다) Pressing

준비된 형광체와 발광중심의 혼합분말을 $\Phi = 18$ mm, Q=60 mm의 금속 mould에 넣고 유압 press로 약 5000 psi의 압력으로 가압하여 성형한다. Pellet의 size는 $\Phi = 18$ mm, Q=1.2 cm 로 제작한다. 이때 mould를 약 200℃ 로 가열하여 pellet의 good shaping을 도모한다.

라) Sintering

Pellet 형 시료를 N₂ 분위기의 전기로에서 200℃/h 의 속도로 승온한 후 1000℃에서 1시간 holding 하여 sintering을 실시하여 pellet 형태의 시료의 불순물을 제거하고 degasing 과 발광중심의 diffusion 을 도모한다. 강온시는 승온시 보다 속도를 낮추고 급격한 spontaneous strain 혹

은 stress를 방지한다.

위의 process를 통해 pellet을 제작하는데 발광 중심의 물질과 농도를 변화시킨 결과 yellow 발광을 하는 경우 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 인 powder 를 약 1 mole % (0.45 wt%)의 농도로 ZnS에 doping 시켰을 때 발광층의 휘도가 가장 컸다. green의 경우는 $ZnS:TbF_3$ (= 4 wt%) 정도의 비율이 가장 우수한 것으로 나타났다. 그림3에 그 결과를 보였다. 이 결과는 타 제품 및 논문의 발표 데이터와 일치한다.

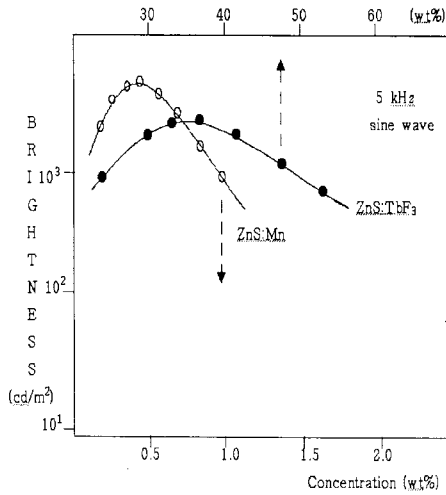


그림 3. 휘도와 발광중심 농도와의 상관관계

3) 형광박막 제작

(가) 기판 홀더의 제작

박막 EL 소자는 형광층을 여러 가지 방법으로 제작하고 있는데 $ZnS:Mn$ 과 $ZnS:TbF_3$ 의 증착막을 본 실험실에서는 electron beam을 이용한 증착방법을 사용하고 있다. 박막을 제작할 때의 문제점으로 박막을 형성한 전체 sample에 대해 막의 두께가 많은 차이를 보이게 되는 것을 들 수 있는데, 이번에 5"용의 형광층을 좋은 조건으로 제작하기 위해서 직접 substrate holder를 제작하였다. 실험적으로 제작된 substrate holder에서 용형광층을 제작할 결과이다. 이 실험은 진공도 2×10^{-6} Torr, E/B power 10mA, 기판온도 200 °C의 홀더의 rpm 15 로 일본의 high purity社의 $ZnS:TbF_3$ (5 wt%) pellet으로 제작하였다.

sample 하나는 9개 group으로 나누어서 두께를 측정한 결과 최소에서 4040 Å 에서 최대 5640 Å 까지의 값이 나오므로 최대값과 최소값의 차이에서 얻은 오차의 비율이 약 12%로 상용화의 조건보다는 나쁘지만 비교적 양호한 결과를 얻었다. 이 결과를 토대로 새롭게 제작한 substrate holder로 다시 sample을 제작한 결과 4회의 실험에서 최소값이 4940 Å 최대값이 5680 Å의 결과를 얻어 시제작한 기판 holder 보다는 우수한 6% 내외의 두께 차이가 발생하였다.

(나) Substrate temperature 관련

증착시의 substrate temperature는 막질에 영향이 크다. 증착이라고 하는 것은 표현 그대로 증기상태의 물질이 찬 substrate에 달라붙어 이루어지는 것인데 기판의 상태인 청결도와 temperature가 가장 큰 영향을 미치는 변수라고 할 수 있다. 이번 실험을 위해 열원인 hallogen lamp의 위치를 바꾸고 control을 하는 것을 조정했다.

기판온도를 170 °C, 200 °C, 230 °C, 270 °C로 실험했는데, 그림 4에 X-RD의 pattern을 보였고, 그 결과에서 결정성은 270 °C 에서 가장 좋으나, 제 1 절연층과의 adhesion등을 고려하면 200 °C의 온도로 하는것이 가장 좋다고 생각되며, 제 1 절연층의 물질이 바뀔때 기판온도가 조금 조정될 필요가 있다고 생각한다.

(다) film thickness 관련

발광층의 두께는 발표된 것에 의하면 5000 Å 을 최적의 것으로 하고 있으나, 이번 실험결과에 의하면 안정된 상태의 발광층으로 7000 ~ 8000 Å 의 두께를 필요로 하는 것을 알 수 있었는데 형광체의 종류에 따라서 차이가 있으나, 이번에는 7000 Å 이상의 막에서 가장 좋은 휘도를 얻을 수 있었다.

(라) annealing 관련 효과

annealing은 ITO전극과 Y_2O_3 , SiON, SiN 절연층 위에 증착된 ZnS 발광층을 vacuum furnace를 이용 $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr의 진공도에서 400 °C ~ 500 °C의 범위에서 1h ~ 2h 실시하였다. 이때 승온은 약 200 °C/h의 속도로 하고 강온은 이보다 낮은 속도로 진행하여 막의 급격한 열수

축을 방지한다.

참고문헌

3. 결과고찰 및 결론

전계발광(EL) 표시장치를 제작하기 위하여 일 본의 High purity 사의 제품이 비교적 Electron Beam으로 증착하기에 우수하였고, 휘도도 상용화된 800fL에 80% 수준으로 제작과정을 개선하여 더욱 우수한 결과를 얻을 수 있고 본 연구는 Yellow의 경우 650 fL의 휘도를 얻었고, Green의 경우 350 fL의 휘도를 얻었다. Electron Beam 제작용으로 자체 제작된 기판 홀더로 막을 제작한 결과 두께 균일도는 6% 내외의 결과로 상당히 우수한 특성을 나타내었다. 박막의 두께는 7000 Å, annealing 온도는 500°C가 가장 좋으나 절연층 박막과의 interaction 을 고려하여 450°C 내외에서 조정하였고, 기판온도도 200°C로 고정하였다. 표5에 최종 실험조건을 나타내었다. 또한 pellet을 자체제작한 결과 Mn을 doping한 경우는 0.45 wt%, TbF₃의 경우는 4wt%에서 본 실험의 휘도 중 최고값에 90% 수준으로 근접하였다.

표5. EL소자의 박막증착 조건 및 특성

	진공도 (Torr)	증착속도 (Å /s)	기판온도 (°C)	막 두께 (Å)	열처리 (°C)	휘도 (fL)
ZrS:Mn	2X10 ⁻⁶	4 ~ 6	200	7000	450	650
ZrS:TbF ₃	2X10 ⁻⁶	4 ~ 6	230	7000	450	350

- 1) V. N. Gladilin, S.N. Klimin, V.M. Fomin, J.T. Devreese, "Optical properties of polaronic excitons in stacked quantum dots", Phys. Rev. B 69, 155325(2004).
- 2) V. A. Fonoberov, E. P. Pokatilov, V.M. Fomin & J. Devreese, "Photoluminescence of Tetrahedral Quantum dot Quantum wells", SID Vol. 21, pp. 197-200,1990
- 3) Hiroyuki Nasu, Yasuhiro Matsuzaki, Harumitsu Goto, Yoshihiro Tohata, Hiroshi Iwatani, Yoshitsugu Yamamoto, Jun Matsuoka, Tadanori Hashimoto and Kanichi Kamiya, "Red-to-Yellow Electroluminescence from CdSe Microcrystal-Doped Indium Tin Oxide Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) 2951-2953
- 4) Shuji Nakamura, Takashi Mukai, and Masayuki Senoh, "A Candela-class high - brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. Volume 64, Issue 13, March 28, 1994 pp. 1687-1689