

ZnS:Sm,F 형광체 박막 EL 소자의 발광효율

최 광 호

인하대학교 응용물리학과

임 영 민

한국전자부품종합기술연구소

이 철 준

울산전문대학 원자력과

장 보 현

중앙대학교 물리학과

(1992년 1월 30일 받음)

이중절연층구조 ZnS:Sm,F 박막 EL 소자를 전자선 가열 증착법으로 제작 하여 제작한 소자들의 발광특성과 발광효율을 조사하였다.

ZnS:Sm,F 박막 EL 소자의 발광 스펙트럼은 Sm^{3+} 이온의 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 전이에 의한 발광이다. 이들 중 650 nm를 발광하는 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 전이가 가장 우세하며 주홍색 발광을 한다. ZnS:Sm,F 박막 EL 소자의 최적 농도와 기판온도는 1 wt%, 200°C 이며 최적조건으로 제작한 소자의 발광효율이 가장 크다.

1. 서 론

Electroluminescence(EL) 현상은 1936년 Destriau에 의해 처음으로 발견되었으며 1968년에 Bell 연구소의 D. Khang은 희토류 원소를 첨가한 LUMOCEN(Luminescence of Molecular Center) 이라는 EL 소자를 만들어 활성제의 종류에 따른 빛의 다색화를 시도하였다^{1,2)}. 1974년 일본의 Sharp 연구소에서는 활성층인 ZnS:Mn을 절연층으로 sandwich한 이중절연층구조 AC 박막 EL 소자를 제작하여 황등색 EL 소자의 실용화에 성공하였다^{3,4)}. 이를 계기로 full color EL 소자에 대한 요구가 대두되면서 희토류 원소를 활성제로 첨가한 여러가지 EL cell 이 연구 되었으나 아직 ZnS:Mn EL 소자 이외에는 밝기와 수명에 있어 실용화 수준에 도달치 못하고 있다.

적색 발광 EL 소자로는 CaS:Eu, ZnS:Sm 등의 형광체가 주로 이용되고 있다. CaS:Eu 형광체 박막은 고온의 기판온도에서 S를 동시증착 하여야 되는등 제작조건이 복잡할 뿐만 아니라 Eu가 결정격자 내에서 받는 결정

장의 영향으로 제작조건에 따라 발광 스펙트럼이 변하는 등의 어려움이 있다. 이에 반하여 ZnS:Sm 형광체는 비교적 낮은 기판온도에서 증착하여도 좋은 결정막을 얻을 수 있고 발광휘도도 좋은 것으로 알려져있다.

본 연구에서는 ZnS를 모체로 하고 SmF₃를 활성제로 첨가하여 만든 ZnS:Sm,F 형광막을 활성층으로 하고 Y₂O₃를 절연층으로 하여 적색발광을 하는 이중절연층구조 박막 EL 소자를 만들었다. 활성층에 첨가된 SmF₃의 농도를 0.1 wt% 에서 5 wt% 까지 변화시켰고, 증착시 기판온도는 100°C ~ 400°C 까지 변화시키면서 소자를 제작하여 이들 조건의 변화에 따른 결정성, 휘도를 조사하여 제작조건에 따른 발광효율을 조사하였다.

2. 실 험

제작된 ZnS:Sm,F 박막 EL 소자의 구조는 그림 1과 같다.

증착기판은 ITO(10Ω/□) 막이 입혀진 Corning 7059

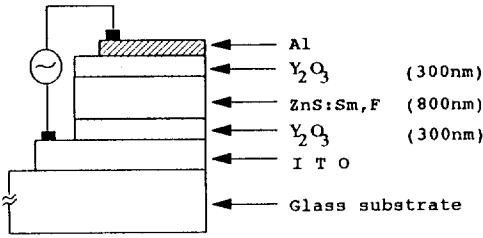


Fig. 1. Structure of the ac thin-film EL device.

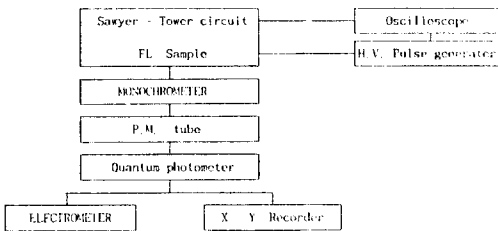


Fig. 2. Block diagram of measurement system.

유리를 기판으로 사용하여 절연층(Y_2O_3)/활성층($ZnS:Sm, F$)/절연층(Y_2O_3)/전극(Aluminium)의 순으로 증착하였다. 투명전극 ITO 위에 절연층(Y_2O_3) 증착시 기판온도는 $200^\circ C$ 로 하여 1.0×10^{-6} torr의 진공도를 유지 하면서 300 nm 두께의 막을 만들었다. 활성층은 $ZnS(99.999\%)$ 에 $SmF_3(99.99\%)$ 를 여러비율(0.1 wt%-5 wt%)로 혼합하여 1.0×10^{-2} torr의 진공하에서 $1100^\circ C$ 로 5시간 동안 소성한 pellet을 증발원으로 사용 하였으며 기판온도는 $100^\circ C$ 에서 $400^\circ C$ 까지 변화 시키면서 25-30 nm/min.의 증착율로 증착되었다. 제작된 소자들의 형광층의 두께는 모두 800 nm 정도이며 이들의 결정성을 향상시키기 위해 증착후 진공중에서 $500^\circ C$ 로 1 시간 동안 열처리하였다. 그 위에 또다시 절연층으로 Y_2O_3 를 처음과 동일한 조건으로 연속증착 하였으며 이들은 모두 e-beam으로 증착을 하였다. 배면전극으로는 알루미늄을 저항가열법으로 증착하여 사용하였다. 제작된 소자의 결정성은 Philips사 PW 1700 x-ray diffractometer로 조사 하였으며 사용된 x-ray 파장은 1.54 \AA 의 CuK_α 선이다. 발광특성은 Jarrel-Ash사 1/4M Monochromator, Princeton Applied Research사 Model 1140A Quantum photometer, KEITHLEY사 Model 616 Electrometer 등으로 조사 하였으며 측정장치는 그림 2와 같다. 구동전원으로는 1 KHz의 정현파교류를 사용하였다.

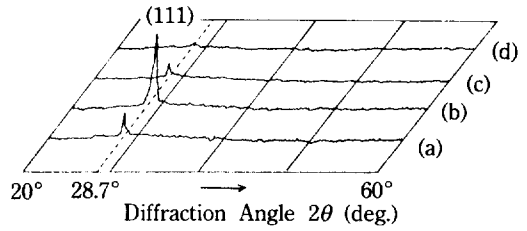


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for $ZnS:Sm,F$ films. Substrate temperature: (a) $100^\circ C$ (b) $200^\circ C$ (c) $300^\circ C$ (d) $400^\circ C$

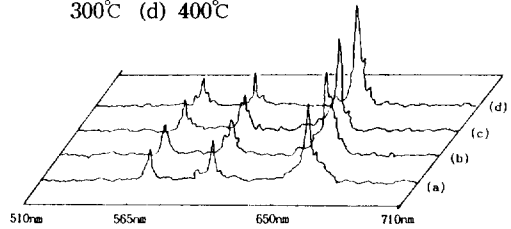


Fig. 4. EL spectra with electronic transitions involved for $ZnS:Sm,F$. SmF_3 concentration: (a) 0.1 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%.

3. 실험결과 및 논의

3-1. 발광 특성

그림 3은 $ZnS:Sm,F$ 형광막의 X-선 회절무늬이다. 박막은 입방정구조의 다결정으로 증착되었으며 (111)면이 기판에 평행하게 성장되고 있다. 증착시 기판온도가 높아짐에 따라 (111)면의 회절 peak intensity가 증가하여 $200^\circ C$ 에서 증착한 막에서 최대를 이루고 있고 그보다 기판온도가 높아지면 오히려 감소하여 $300^\circ C$ 이상이 되면 거의 peak가 나타나지 않았다. 이것으로 $ZnS:Sm,F$ 형광막은 $200^\circ C$ 의 기판온도에서 증착할 때 가장 좋은 막을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

그림 4는 $ZnS:Sm,F$ EL cell의 발광 스펙트럼이다. 이들 발광은 Sm^{3+} 이온의 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (565 nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_7$ (600 nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (650 nm) 전이에 의한 것으로 알려져 있다^[9]. 이 경우 형광체내 SmF_3 농도가 변하여도 EL 발광 스펙트럼의 peak 위치는 거의 변하지 않았다. ZnS 에 SmF_3 를 혼합하여 소성한 형광체를 증착한 형광막은 증착과정에서 F_2 가 escape 되고 Sm^{2+} 가 Zn 자리에 치환되는 것과 Sm^{3+} 로 치환 되면서 F원자가 격자간에 들어갈 수 있는 것이 생각되고 있다^[5]. 그림 4에서 관측된 스펙트럼이 Sm^{3+} 에서의 여기 발광인 것임을 볼 때 격자내에 Sm^{3+} 가 주입되어 있어야 하며 결국 Sm^{3+} 가 Zn^{2+} 와 대치되고 결정격자간에 F^- 이온이 들어

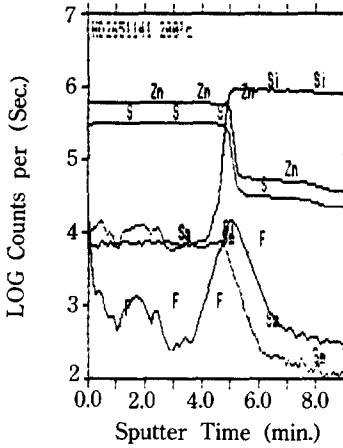


Fig. 5. SIMS analysis of ZnS:Sm,F films.

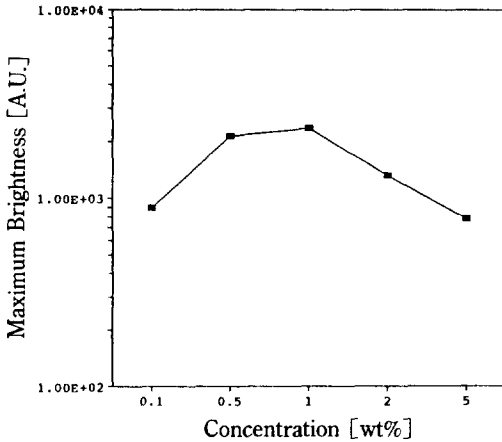


Fig. 6. Dependence of EL emission Brightness on the SmF_3 concentration within ZnS active layer.

가 있다고 볼 수 있다. 그림 5에 보인 ZnS:Sm,F 형광막의 SIMS 분석결과에서도 Sm에 대응되는 일정비율의 F^- 가 검출되고 있다. 이것으로 증착시 F가 escape 되지 아니하고 ZnS 격자내에 들어가 있음을 알 수 있으며 결국 ZnS 격자내에는 Sm^{3+} 가 Zn^{2+} 와 대치되고 F^- 이온이 격자간에 들어가 있는 것으로 해석된다.

ZnS에 첨가된 SmF_3 의 농도변화에 따른 발광 휘도의 관계를 보인 그림 6에서 SmF_3 농도가 1wt% 일때 휘도가 최대이고 그 이상과 이하의 농도에서는 이보다 감소하고 있다. 이것으로 ZnS에 1wt% 정도의 SmF_3 를 첨가하여 만든 형광막의 EL 발광이 가장 효과적인 것임을 알 수 있다. 이것은 첨가된 SmF_3 의 농도가 1wt% 보다 낮으면 격자내에 형성된 발광중심의 농도가 적어 발광의 세기가 약하고 SmF_3 의 농도가 1wt% 보다 커

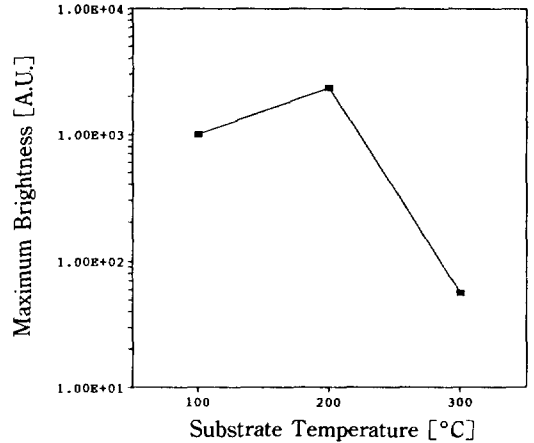


Fig. 7. Dependence of EL emission Brightness on the substrate temperature of ZnS active layer.

지면 ZnS 결정내에 주입된 Sm 원자중 발광중심으로 기여하지 못하고 결정내에 불순물로 첨가되어 전자산란 중심으로 행위하는 수가 증가되기 때문에 발광의 세기가 감소되는 것으로 해석되고 있다^[7].

그림 7은 형광층 증착시 기판온도를 100°C에서 300°C까지 변화시키면서 만든 EL cell의 발광의 세기를 나타낸 그림이다. 이 때 사용된 형광체의 SmF_3 농도는 1wt%이다. 발광의 세기는 기판온도가 높아짐에 따라 200°C까지는 서서히 증가하고 이보다 온도가 높아지면 급격히 감소한다. 기판온도가 300°C에서는 발광의 세기가 약하고 불안정한 발광을 하며 그 이상의 온도에서는 막의 증착상태가 좋지 못하다. 이 결과를 막의 XRD 조사결과와 관련시켜 볼 때 ZnS:Sm,F 형광체의 경우에는 기판온도를 200°C에서 증착한 막의 형광성이 가장 좋았으며 발광의 세기가 가장 강한 안정된 발광을 함을 알 수 있었다. 결국 형광체의 발광은 형광성이 좋아질수록 발광의 세기가 강해짐을 알 수 있다.

3-2. 발광 효율

발광의 최적조건(SmF_3 농도 1wt%, 증착시 기판온도 200°C)으로 제작된 ZnS:Sm,F 박막 EL 소자를 1KHz와 3KHz의 정현파로 구동시켰을 때의 인가전압에 따른 이동전하밀도(a)와 휘도(b)와의 관계를 보였다. 문턱전압 V_{th} 는 그림 8(b)의 B-V 특성곡선에서 휘도가 급격히 증가하는 부분을 외삽하여 전압축과의 교점으로 정하였다. 이 경우 V_{th} 는 120V가 되고 이 값은 두 경우 거의 일정 하였다.

그림 8(a)에서 이동전하밀도 ΔQ 는 Sawyer-Tower 회로^[12]를 이용하여 측정하였다. 이동전하밀도는 120V

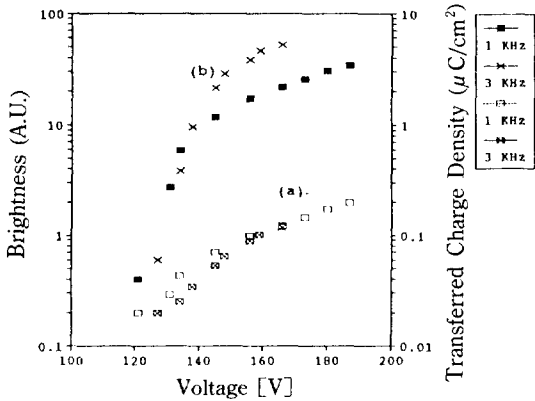


Fig. 8. (a) ΔQ -V and (b) B-V characteristics in log scale for 1 KHz and 3 KHz.

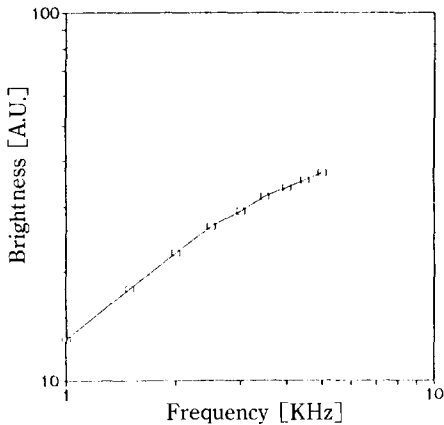
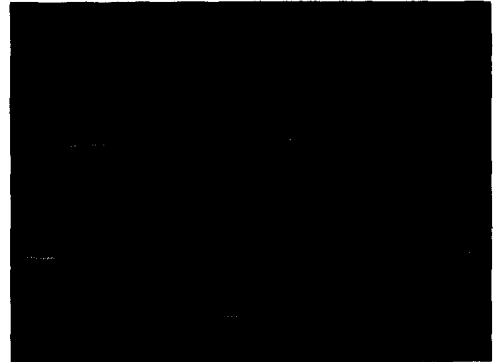


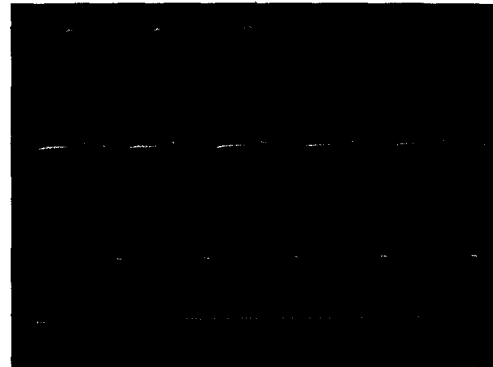
Fig. 9. EL brightness as the function of frequency.

근처에서 증가하기 시작하여 전압이 증가함에 따라 서서히 증가되며 주파수에 관계없이 거의 일정한 값을 갖고있다. 그림 8(b)에서의 휘도는 인가전압이 문턱전압을 지나면서부터 급격히 증가하다가 일정전압 이상에서는 포화되어가는 현상을 보인다. 휘도가 급격히 증가하는 전압인 120 V 근처에서 이동전하량의 급격한 증가도 일어나고 있다.

그림 9는 인가전압을 150 V 로 고정하고 주파수를 변화시켰을 때 휘도의 변화를 나타낸 그림이다. 주파수가 2 KHz 까지는 휘도가 주파수에 선형비례하여 증가한다. 이동전하밀도는 앞서 본 바와 같이 주파수에 관계없이 일정하다. 따라서 휘도가 주파수 증가에 따라 증가하는 것은 발광중심을 여기 시키는 일정량의 전자가 양쪽계면 사이를 왕복하는 횟수가 증가하여 발광중심을 여기하는 횟수가 증가되기 때문이다. 인가전압의 주파수가 2 KHz 이상에서는 여기된 전자의 decay 과정이 완전히 끝나기



(a) $f = 500$ Hz



(b) $f = 2.47$ KHz

Fig. 10. L and V waveforms with extended time scale under 500 Hz and 2.47 KHz pulse excitation.

전에 다시 여기되기 때문에 발광의 밀도는 작고, 주파수가 2 KHz 이하일 때는 발광중심을 여기시키는 주기가 길어지게되어 여기전자의 재결합이 거의 끝난 연후에 다시 여기되어지므로 발광의 밀도가 커지리라 해석된다.

실제로 그림 10에 보인 시간에 따른 발광의 세기를 주파수를 변화시키면서 관찰한 결과에 의하면 주파수가 2 KHz 이상에서 발광된 빛은 decay 가 완전히 끝나기 전에 다시 발광이 시작되고 있음을 볼 수 있다.

결국 휘도 B는 주파수와 이동전하밀도에 비례하는 범위내에서 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$B = k \times f \times \Delta Q \quad (1)$$

여기서 f 는 주파수, ΔQ 는 이동전하밀도이며 k 는 형광체의 특성을 나타내는 상수로서 결정성, 발광중심의 농도 및 분포 그리고 공간전하에 의하여 결정된다.

발광효율(η)은 입력(P_m)에 대한 광출력의 비로 되며 입력은 문턱전압 주파수 이동전하밀도의 곱의 2배로 주어지므로¹²⁾ 결국 발광효율은 다음과 같이 된다.

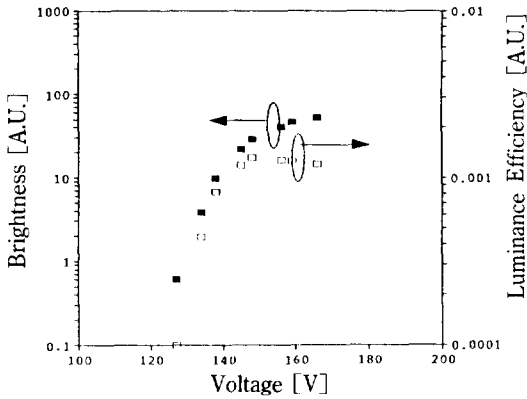


Fig. 11. EL brightness and efficiency as the function of applied voltage.

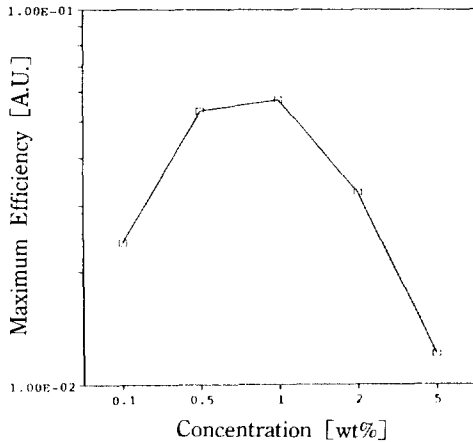


Fig. 12. Dependence of EL emission efficiency on the SmF₃ concentration within ZnS active layer.

$$\eta = \frac{B}{P_{in}} = \frac{B}{2 \times V_{th} \times f \times \Delta Q} \quad (2)$$

제작된 ZnS:Sm,F 박막 EL 소자의 전압에 따른 휘도와 발광효율을 그림 11에 보였다. 발광효율은 문턱전압 부근에서 급격히 증가한 후 150 V 에서 최대가 되고 인가전압이 그 이상에서는 서서히 감소한다. 이것을 휘도 곡선과 비교하여 보면 문턱전압에서 휘도의 증가에 따라 효율도 증가되다가 휘도가 포화되기 시작하면서 효율은 떨어지고 있다. 발광효율이 최대가 되는 것은 식 (2) 에서 일정량의 이동전하량에 대해 휘도가 최대일때 이다. 그 이상의 전압에서 발광효율이 떨어지는 것은 전압에 따라 이동전하량은 증가하나 휘도는 포화 되어지기 때문이다.

식(2)에 식(1)을 대입하면 발광효율은 다음과 같이 쓸 수 있다.

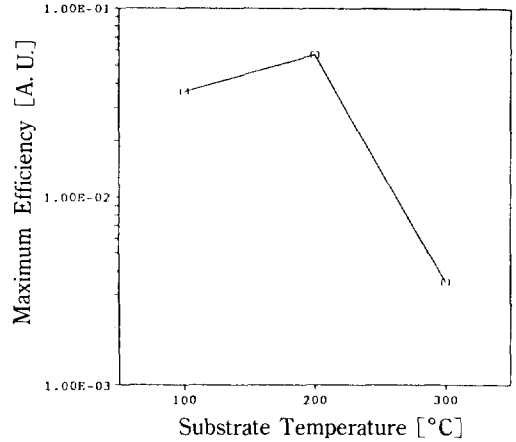


Fig. 13. Dependence of EL emission efficiency on the substrate temperature of ZnS active layer.

$$\eta = \frac{k}{2 \times V_{th}} \quad (3)$$

이 결과로부터 발광효율은 휘도가 주파수에 비례하고 휘도가 포화되기 바로 이전의 전압에서 최대가 됨을 알 수 있다. 발광효율이 최대가 되는 인가전압과 주파수 범위내에서 발광효율은 식 (3) 으로부터 k 와 V_{th} 에 의해 결정된다. 여기서 V_{th} 는 절연층의 유전상수 및 두께 등에 의해 좌우되나 k 값은 형광체의 제작조건에 따라 결정된다. 그림 12, 13은 소자의 제작조건인 SmF₃ 농도와 기판온도에 따른 최대발광효율의 변화를 보인 것이다. 이들 그림에서 최대발광효율은 SmF₃의 농도가 1wt% 인 형광체를 기판온도 200°C 에서 증착하여 만든 EL cell 에서 가장 큰 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

이중절연층구조 ZnS:Sm,F 박막 EL 소자를 전자선 가열 증착법으로 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) XRD 조사에서 ZnS:Sm,F 박막은 입방정의 (111) 면의 회절무늬가 강하게 나타나며 200°C 의 기판온도에서 증착한 막의 회절 peak intensity가 최대로 되었다. 이것으로 ZnS:Sm,F 형광막은 200°C 부근의 기판온도 에서 증착할 때 가장 좋은 증착막을 얻을 수 있다.

2) ZnS:Sm,F 박막 EL 소자는 Sm³⁺ 이온의 발광 중심에 의한 발광으로 Sm³⁺ 이온의 ⁴G_{5/2} → ⁶H_(5,2,7/2,9/2) 전이에 의한 적색파장 영역인 650 nm 에서 최대 peak를 나타내고 600 nm와 565 nm에서도 작은 peak를 나타내는 주황색 발광을 한다.

3) ZnS 에 활성제로 첨가된 SmF₃의 농도가 1 wt%인 형광체를 기판온도 200°C 에서 증착하여 만든 EL 소자의 발광효율이 가장 크다. 이것은 활성제의 농도가 1 wt% 보다 낮으면 격자내 형성된 발광중심의 농도가 적고 1 wt% 보다 높으면 산란확율이 증가 하게 되는데 기인한다.

4) 최적조건에서 제작된 ZnS:Sm,F 박막 EL 소자의 발광효율은 휘도가 포화되기 시작하는 전압에서 최대가 된다. 이것은 일정주파수와 이동전하량에 대해 휘도가 최대일때 이다. 주파수가 증가하면 휘도는 증가하다가 점차 포화되는 경향이 있으며 본 실험에서 휘도의 증가율이 2 KHz 이내에서 일정한 것은 여기전자의 decay time이 250μs 이기 때문이다.

참 고 문 헌

[1] D. Kahng, Appl. Phys. Lett. **15**, 210 (1968).
 [2] E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka, and D. Kahng, J. Appl. Phys. **40**, 2515 (1969).

[3] K. Okamoto, Y. Nasu, and Y. Hamakawa, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-20**, 698 (1981).
 [4] T. Mishima, M. Konagai, and K. Takahashi, IEEE Trans. Electron. Devices, **ED-30**, 283 (1983).
 [5] Hong xian et al, Japan. J. Appl. Phys. **28**(6), 1019 (1989).
 [6] D. C. Krupka and D. M. Mahoney, J. Appl. Phys. **43**, 2314 (1972).
 [7] J. Ohwaki, B. Tsujiyama, and H. Kozawaguchi, Japan. J. Appl. Phys. **23**, 699 (1984).
 [8] H. Kobayashi, S. Tanaka, et. al Phys. Stat. Sol. **88**(a), 713 (1985).
 [9] S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **50**, 551 (1987).
 [10] S. Tanaka, H. Kobayashi, and H. Sasakura, J. Appl. Phys. **47**, 5391 (1976).
 [11] K. Okamoto and S. Miura, Appl. Phys. Lett. **49**, 1596 (1986).
 [12] Y. A. Ono, H. Kawakami, M. Fuyana, and K. Onisawa, Japan. J. Appl. Phys. **26**, 1482 (1987).
 [13] R. C. McArthur, J. D. Davidson, and J. F. Wager, Appl. Phys. Lett. **56**, 1889 (1990).

Luminous Efficiency of ZnS:Sm,F TFEL Devices

Kwang-Ho Choi

Department of Applied Physics, Inha University, Incheon 402-751

Young-Min Im

Korea Electronics Technology Inst., Seoul 135-080

Chul-Joon Lee

Department of Nuclear Technology, Ulsan Junior College, Ulsan 680-749

Bo-Hyun Jang

Department of Physics, Chung Ang University, Seoul 156-756

(Received: January 30 1992)

ZnS:Sm,F TFEL devices with double insulating layer are prepared by e-beam evaporation method. Electroluminescence and luminous efficiency of the device fabricated at various conditions are investigated. The main transitions on the emission spectra for ZnS:Sm,F TFEL device occur at $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, and $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$. Among them, the dominant spectral line and its corresponding transition occur at $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (650 nm) and results in an orange-red emission color. The optimum concentration and substrate temperature for the ZnS:Sm,F TFEL device are around 1 wt% and 200°C. Luminous efficiency for the device is the largest at optimum condition.