

論文94-31A-9-11

## 저전압 구동 전계 발광소자의 제작 및 그 특성

## (Fabrication and Characteristics of Low Voltage Driven Electroluminescent Device)

裴承春\*, 金永振\*, 崔圭萬\*\*, 金基完\*

(Seung Choon Bae, Young Jin Kim, Kyu Man Choi and Ki Wan Kim)

## 要約

박막 전계발광소자를 위한 절연층으로  $BaTiO_x$  박막과 형광층으로  $ZnS:Mn$  박막을 저항성 가열 증착 방법으로 증착시키고 증착조건에 따른 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다.  $BaTiO_x$  박막 제조의 최적 증착조건은  $BaCO_3/TiO_2$ 의 혼합비가 0.7, 기판온도는 100 ℃, 열처리조건은 300 ℃에서 1시간이었다. 이러한 최적조건에서 성장한  $BaTiO_x$  박막의 유전상수는 26으로 가장 높았으며,  $ZnS:Mn$  박막의 경우 기판온도가 200 ℃일 때 가장 우수한 박막이 얻어졌고 증착률은 1300 Å/min이었다. 최적 박막들을 이용하여 제작한 전계발광소자의 동작 특성값인 발광문턱전압은 41.5 V였고, 인가전압 50 V에서의 휘도는  $1.2 \mu W/cm^2$ 이었다.

## Abstract

$BaTiO_x$  thin film as insulator and  $ZnS:Mn$  film as phosphour layer for thin film electroluminescent device have been deposited by thermal evaporation and dependence of electrical and optical characteristics have been studied. The optimum deposition conditions for the  $BaTiO_x$  thin film are such that  $BaCO_3/TiO_2$  mixing ratio was 0.7, substrate temperature was 100 ℃ and annealing time was 1 hour at 300 ℃. In this case, the dielectric constant of  $BaTiO_x$  thin film fabricated under those optimum conditions was 26, and for  $ZnS:Mn$  thin films, the crystallization was done well and the deposition rate was 1300 Å/min when substrate temperature was 200 ℃. Thin film electroluminescent devices were fabricated using  $BaTiO_x$  and  $ZnS:Mn$  thin films. The luminescence threshold voltage of device was 41.5 V and brightness was  $1.2 \mu W/cm^2$  at appied voltage of 50 V.

\*正會員, 慶北大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)  
\*\*正會員, 關東大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Kwandong Univ.)

\* 이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구 조성에 의하여 연구되었음  
接受日字 : 1993年 7月 12日

1. 서론

전계발광소자는 1936년 프랑스의 물리학자 Destriau에 의해서 처음으로 소개된 이후 1973년 Bell 연구소에서 희토류 원소를 첨가한 다양한 종류의 ZnS 박막 전계발광소자의 연구가 수행되었다.<sup>1,5)</sup> 초기의 전계 발광소자 관련 연구는 분산형 전계 발광소자에 집중되었지만 1980년대에 들어오면서 박막증착기술의 발전과 마이크로 전자공학에의 응용가능성이 높아짐에 따라 박막 전계발광소자에 대한 연구는 활발히 진행되고 있다. 박막 전계발광소자는 낮은 전력소모, 넓은 면적의 사용가능성, 고휘도와 장수명 등의 장점을 갖고 있으나 구동전압을 낮추는데 한계가 있다. 이를 해결하기 위해 전계발광소자의 절연층에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며 이러한 절연체는 소자의 안정성과 효율에 절대적인 영향을 미친다고 보고되고 있다.<sup>6,8)</sup>

지금까지 사용되고 있는 절연체로는 SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 등이 있고, 이 중에서 BaTiO<sub>3</sub>는 높은 유전상수를 갖는 재료이기 때문에 이 재료의 박막화를 위한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다.<sup>9,14)</sup> 따라서 이 박막을 박막 전계발광소자의 절연막으로 사용하기 위한 연구도 많이 행해지고 있다.<sup>10,16)</sup> 그러나 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 전계발광소자로 제조하기 위해서는 저온공정이 필요하며, 이러한 저온 공정으로 제조한 BaTiO<sub>3</sub> 박막은 누설전류에 의한 손실이 많아 이러한 문제점을 보완하기 위한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 조성을 변화시켜 저온공정에서 비교적 높은 유전상수와 낮은 누설전류를 나타내는 BaTiO<sub>x</sub> 박막을 절연층으로 사용하고, 형광층으로는 ZnS:Mn 박막을 사용한 박막 전계발광 소자를 제작하여 그 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

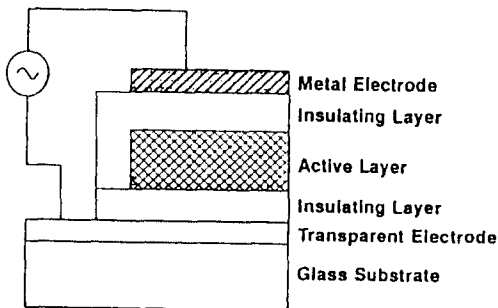


그림 1. 박막 전계발광소자의 구조  
Fig. 1. Structure of thin film ELD.

그림 1은 전형적인 전계발광소자의 구조를 나타낸 것이다. 투명전극이 증착된 유리기판위에 발광층을 상하 절연층으로 샌드위치시킨 이중절연구조와 전압을 인가할 수 있는 금속 배면전극으로 구성된다.

1. 박막 전계발광소자의 제작

박막 전계발광소자의 기판은 잘 세척한 유리기판(슬라이더 글라스)을 사용하였으며 하부전극을 제조하기 위해 전자선 가열법으로써 ITO 투명전극을 2000 Å 정도의 두께로 증착하였다. ITO 투명전극을 증착하기 위한 증착조건은 표 1과 같다. 기판온도가 200°C, SnO<sub>2</sub> 첨가량이 5 mole %, 그리고 산소분압이 5×10<sup>-4</sup> torr에서 증착한 박막을 400°C, 산소분위기에서 30분간 열처리하였다. 이 조건으로 증착한 ITO 막의 면저항은 4.5 Ω/□였고, 광투과율은 98 %였다.<sup>17)</sup>

표 1. ITO 박막의 증착조건

Table 1. Deposition condition of ITO thin films.

Substrate temperature	200 °C
SnO <sub>2</sub> doping rate	5 mole %
O <sub>2</sub> pressure	5×10 <sup>-4</sup> torr
Annealing temperature	400 °C
Annealing time	30 min

박막 전계발광소자의 절연층으로 사용된 BaTiO<sub>x</sub> 박막의 증착조건은 표 2와 같다. 저항성 가열 증착기 (thermal evaporator)의 텅스텐 보트 (W boat)에 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 혼합분말을 넣어 증발원으로 사용하였다. BaTiO<sub>x</sub> 박막의 전기적 특성을 조사하기 위한 박막캐패시터는 ITO 박막이 증착된 유리기판 위에 BaTiO<sub>x</sub> 박막을 증착한 후 상부전극으로 Al을 증착하여 제작하였다.

표 2. BaTiO<sub>x</sub> 박막의 증착조건

Table 2. Deposition condition of BaTiO<sub>x</sub> thin films.

BaCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0 ~ 1
O <sub>2</sub> pressure	10 <sup>-4</sup> torr
Substrate temperature	25 ~ 200 °C
Annealing temperature	300 ~ 500 °C

박막 전계발광소자의 형광층으로 ZnS:Mn 박막을 저항성 가열 증착법으로 증착하였다. 표 3은 ZnS:Mn 박막의 증착조건을 나타낸 것이다. ZnS:Mn 박막

증착용 원료(증발원)는 ZnS 분말에 Mn을 0.8 wt % 첨가한 후 원판 형태로 만든 것이며 증착을 위한 기판온도는 25~300 ℃로 하였다. 그림 2는 박막 전계발광소자의 제작공정도를 나타낸 것이며, 증착한 절연층과 형광층의 두께는 각각 3000 Å 및 7000 Å 이었다. 그리고 절연층을 증착하기 위한 원료는 BaCO<sub>3</sub> 와 TiO<sub>2</sub> 의 분말을 혼합하여 사용하였다. 이 원료를 이용하여 절연층을 증착할 때 BaCO<sub>3</sub> 에서 CO<sub>2</sub> 의 탈기로 인하여 진공도의 저하를 나타내므로 미리 BaCO<sub>3</sub> 에서 CO<sub>2</sub> 를 제거하기 위해 750 ℃에서 1시간 열처리를 행하였다.<sup>[18]</sup>

표 3. ZnS:Mn 박막의 증착조건  
Table 3. Deposition condition of ZnS:Mn thin films.

Substrate temperature	25 ~ 300℃
Mn concentration	1 wt %
Thickness	6000 Å
Initial vaccum	10 <sup>-5</sup> torr

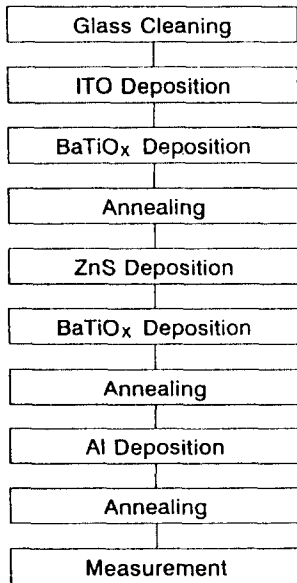


그림 2. 박막 전계발광소자의 제작공정도  
Fig. 2. Process flow chart for thin film ELD.

2. 측정

증착된 박막의 두께는  $\alpha$ -step 100(Tencor Co.)으로, 굴절률은 Ellipsometer(Gaertner L116B)로 측정하였으며 ITO막의 면저항측정은 electrometer

(Keithley 617)와 4-point probe를 사용하였다. 또한, 증착된 박막의 광과장에 따른 투과율측정은 분광감도계(Pye Unicam PU 8800), 박막커패시터의 커패시턴스의 측정은 1 MHz C Meter/C-V Plotter(HP-4280)를 사용하여 측정하였다. 한편 박막의 결정성을 보기위해 X-선 회절분석(Jeol Co.)을 하였다. 끝으로 제작한 박막 전계발광소자의 I-V 특성은 반도체 파라미터 분석기(HP-4145B)로써 그리고 소자의 휘도특성은 optical power meter(AQ-1135E, ANDO Co.)를 이용하여 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub> 분말과 BaCO<sub>3</sub> 분말의 혼합비에 따른 유전상수는 그림 3과 같다. TiO<sub>2</sub> 에 대한 BaCO<sub>3</sub> 분말의 혼합비가 증가함에 따라 증착된 BaTiO<sub>x</sub> 막의 유전상수도 증가하였으며 혼합비가 0.7 일 때 가장 높은 유전상수를 보여주었고 그 이상의 혼합비에서는 다시 감소하였다.

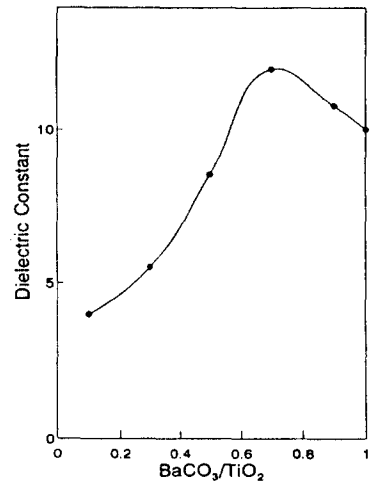


그림 3. BaCO<sub>3</sub> : TiO<sub>2</sub> 분말의 혼합비에 따른 유전상수

Fig. 3. Dielectric constants as a function of the BaCO<sub>3</sub> : TiO<sub>2</sub> mixing ratios.

기판온도의 변화에 따른 BaTiO<sub>x</sub> 박막의 유전상수는 그림 4와 같다. 이 때 BaCO<sub>3</sub> 와 TiO<sub>2</sub> 분말의 혼합비는 0.7이고, 열처리온도는 300 ℃, 산소분압은 10<sup>-4</sup> torr로 하였다. BaTiO<sub>x</sub> 박막의 유전상수는 기판온도가 100 ℃일 때 26으로 가장 높게 나타났고 그 이상의 기판온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

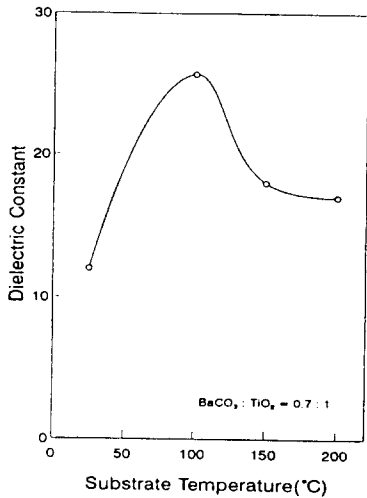


그림 4. 기판온도에 따른 유전상수  
Fig. 4. Dielectric constants as a function of the substrate temperature.

열처리온도의 변화에 따른 BaTiO<sub>x</sub> 박막의 유전상수는 그림 5와 같다. 이때 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 분말의 혼합비는 0.7, 기판온도는 100 °C, 산소분압은 10<sup>-4</sup> torr로 하였으며, 열처리하는 산소분위기에서 1시간 행하였다.

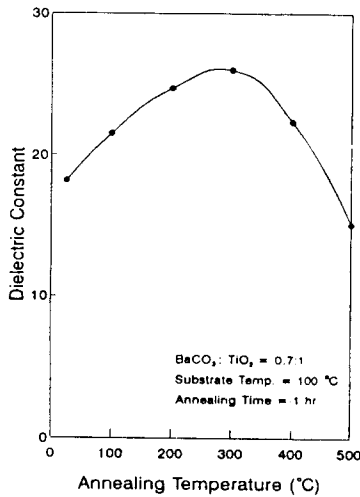


그림 5. 열처리온도에 따른 유전상수  
Fig. 5. Dielectric constants as a function of annealing temperature.

열처리온도가 300 °C일 때 유전상수가 26으로 가장 높았으며, 굴절률은 1.9였다. 열처리온도의 변화에 따른

유전상수의 변화는 박막의 표면근방에 존재하는 산소의 이동과 관련이 있기 때문에 본 실험결과를 통하여 나타난 바와 같이 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 혼합물을 이용하여 저온공정으로 증착한 박막의 유전상수는 기존의 BaTiO<sub>3</sub>를 source로 하여 증착한 비정질의 BaTiO<sub>3</sub> 박막보다 큰 유전률을 나타낸 것이라 생각된다.<sup>[13,14]</sup>

제조된 BaTiO<sub>x</sub> 박막의 AES 깊이방향 분석 결과는 그림 6과 같다. 이 때 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 혼합비는 0.7, 기판온도는 100 °C로 하였고, 열처리하는 300 °C, 질소분위기에서 1시간 행하였다. 제조된 박막의 표면 부근에서는 Ba와 Ti의 조성비가 거의 같았으나 깊이 들어갈수록 Ti의 조성이 증가하게 되는데 이것은 증착시 BaO의 분압이 높아 증착초기에는 TiO<sub>2</sub>의 증착이 BaO보다 더 양호하게 형성되기 때문이다. 그리고 이 결과는 비정질의 BaTiO<sub>3</sub> 박막에서도 Ti의 과잉현상이 나타난다는 보고와도 유사하다.<sup>[13]</sup>

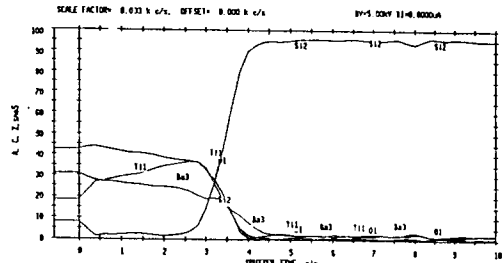


그림 6. BaTiO<sub>x</sub> 박막의 AES 깊이방향분석  
Fig. 6. AES depth profile of BaTiO<sub>x</sub> thin film.

ZnS:Mn박막의 X-선 회절(XRD)분석 결과는 그림 7과 같다.

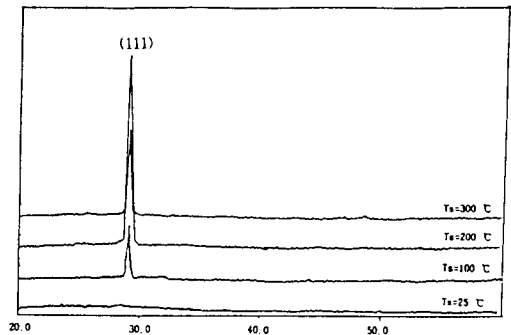


그림 7. ZnS:Mn박막의 X-선 회절도  
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of ZnS:Mn thin films.

기판온도가 100 ℃ 근방까지는 특성 파이크가 나타나지 않았으며 기판온도가 증가하면서 (111)방향의 파이크를 나타내고 있다. 기판온도가 200 ℃일 때 가장 큰 파이크를 보여 주었고, 그 이상의 기판온도에서는 파이크 크기가 감소하였다.

3. 박막 전계발광소자의 특성

전술한 단층박막들의 특성을 이용하여 박막 전계발광소자를 제작하였다. 이 때 ITO와 ZnS:Mn막의 두께는 각각 2000 Å와 7000 Å으로, 그리고 BaTiO<sub>x</sub> 박막은 3000 Å와 6000 Å으로 제조하였다. BaTiO<sub>x</sub> 박막의 증착조건은 BaCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>의 혼합비 0.7, 기판온도 100 ℃ 및 산소분압 10<sup>-4</sup> torr였으며 300 ℃에서 1 시간동안 열처리를 행하였다. ZnS:Mn 형광층은 기판온도를 200 ℃로 하여 증착하였다. 제작된 전계발광소자의 인가전압에 따른 휘도특성은 그림 8과 같다. 절연층의 두께가 3000 Å인 경우, 인가전압을 40 V이상 증가시켰을 때 전계발광소자의 휘도가 급격하게 증가하였으며 발광 문턱전압은 41.5 V로 나타났다. 절연층의 두께가 6000 Å인 경우는 발광문턱전압이 다소 높았지만 좀더 안정된 동작을 나타내었다.

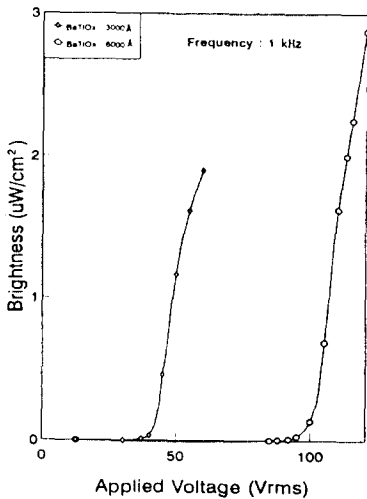


그림 8. 인가전압에 따른 휘도 특성  
Fig. 8. Brightness as a function of the applied voltage.

전계발광소자의 인가전압에 따른 출력전류는 그림 9와 같다. 인가전압을 교류로 60 V까지 변화시켰을 때 전류는 거의 선형적으로 증가하였다. 이러한 박막 전계발광소자의 특성은 구동전압이 100 V 이상인

후막 전계발광소자에 비해 크게 개선된 것이다.<sup>[18]</sup>

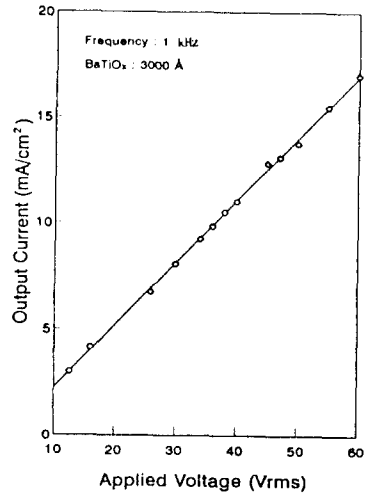


그림 9. 인가전압에 따른 출력전류  
Fig. 9. Output current as a function of applied voltage.

IV. 결론

박막 전계발광소자의 하부전극은 ITO를 전자선 가열 증착법으로 증착하여 사용하였다. 기판온도 200 ℃, SnO<sub>2</sub> 첨가량 5 mole % 그리고 산소분압 5 × 10<sup>-4</sup> torr로 하여 증착한 막을 400 ℃, 산소분위기에 30분간 열처리하였을 때 ITO박막의 면저항이 4.5 Ω/□였으며, 6000 Å의 과장의 광에 대해서 98%의 투과율을 나타내었다. 전계발광소자의 절연막으로는 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 혼합분말을 사용하여 저항성 가열 증착법으로 BaTiO<sub>x</sub> 박막을 증착하였다. BaTiO<sub>x</sub> 박막을 증착하기 위한 최적조건은 BaCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>의 혼합비 0.7, 기판온도 100 ℃, 산소분압 10<sup>-4</sup> torr, 열처리온도 300 ℃ 및 열처리시간 1시간이었다. 이러한 증착조건으로 제조한 BaTiO<sub>x</sub> 박막의 유전상수는 26, 굴절률은 1.9였으며, 과장 600 nm범위에서 광투과율은 90%로 나타났다. 저항성 가열 증착법으로 증착한 ZnS:Mn 형광층은 기판온도가 200 ℃일 때 가장 우수한 박막으로 형성되었다. 위의 조건으로 제작한 전계발광소자의 발광문턱전압은 41.5 V였으며 출력전류는 인가전압에 따라 선형적으로 증가하였다. 이상과 같이 본 연구에서 제작된 박막 전계발광소자는 지금까지 연구되고 있는 교류구동 박막 전계발광소자에 비해 발광문턱전압이 매우 낮은 것으로 이

박막전계발광소자를 저전압을 필요로 하는 숫자나 문자표 시기로 사용이 가능하리라 생각된다.

### 参 考 文 献

- [1] G. Destriau, "Electroluminescence of crystalline ZnS:Cu powder ACEL devices," *J. Chem.*, vol. 33, pp. 587-625, 1936.
- [2] Richard S. Crandel *et al.*, "Model for electro-luminescence in Alkaline-Earth-Sulfide," *SID 87 Digest*, pp. 254-258, 1987.
- [3] G. O. Muller *et al.*, "Degradation mechanism of ac thin film electroluminescent display," *SID 88 Digest*, pp. 23-26, 1988.
- [4] K.F. Brennon *et al.*, "The variably spaced superlattice electroluminescent display," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 12, 1987.
- [5] N. Matsuda *et al.*, "A new white-emitting phosphor screen for monochrome display CRT," *Japan display 88*, pp. 152-154, 1988.
- [6] S. K. Tiku, "Choice of Dielectrics for TFEL Displays," *IEEE Trans. Electron Device*, vol. ED-31, no. 1, pp. 105-108, 1984.
- [7] W. F. Howard, "The importance of insulator properties in a thin film electro-luminescent device," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-24, p. 903, 1977.
- [8] K. Okamoto *et al.*, "Low threshold voltage thin film electroluminescent device," *IEEE Trans. Electron Device*, vol. ED-28, p. 698, 1981.
- [9] C. Feldman, "Formation of thin film of BaTiO<sub>3</sub> by evaporation," *Rev. of Scientific Instruments*, vol. 26, pp. 463-466, 1955.
- [10] T. L. Rose *et al.*, "Characterization of rf sputtered BaTiO<sub>3</sub> thin films using a liquid electrolyte for the top contact," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 10, pp. 3706-3714, 1984.
- [11] V. G. Bhide *et al.*, "Surface layer on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> crystal," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 12, pp. 3825-3833, 1965.
- [12] A. G. Chynoweth, "Surface space-charge layer in barium titanate," *Phys. Rev.*, vol. 102, no. 3, pp. 705-714, 1956.
- [13] Z. Q. Shi *et al.*, "Structural and electrical properties of BaTiO<sub>3</sub> thin film capacitors," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 243, pp. 291-295, 1992.
- [14] B. Jaffe *et al.*, *Piezoelectric Ceramics*, Academic press London and New York, pp. 53-114, 1971.
- [15] J. E. Bernard *et al.*, "Thin film electroluminescence," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-30, no. 5, pp. 448-452, 1983.
- [16] R. Menn *et al.*, "Thin film electroluminescence devices : Influence of Mn-doping method and degradation phenomena," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-30, no. 5, pp. 460-463, 1983.
- [17] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : Basic optical properties and applications to energy-efficient windows," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 11, pp. R123-R159, 1986.
- [18] I. Hamberg *et al.*, "High quality transparent heat reflectors of reactively evaporated indium tin oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 5, pp. 362-364, 1982.
- [19] 김기완 외, "이미지센서를 위한 ITO투명전극의 증착 및 그 특성," *센서기술학술대회 논문집*, 제 3권, 제 1호, pp. 312-317, 1992
- [20] 김기완 외, "전계발광소자의 제작 및 특성," *전자공학회 하계종합학술대회 논문집*, 제 14권, 제 1호, pp. 279-282, 1991

## 著者紹介

## 裴承春(正會員)

1969年 7月 6日生. 1992年 2月 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1994年 2月 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1994年 2月 ~ 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정. 주관심 분야는 박막EL 및 반도체물성 등임.

## 金永振(正會員)

1965年 2月 13日生. 1991年 2月 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1993年 2月 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1994年 2月 ~ 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정. 주관심 분야는 압전박막 및 박막물성 등임.

## 崔圭萬(正會員)

1957年 1月 2日生. 1981年 2月 부산대학교 물리학과 졸업(이학사). 1983年 2月 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1991年 2月 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1983年 9月 ~ 1989年 8月 삼성전관(주) 종합연구소 선임연구원. 1989年 9月 ~ 현재 관동대학교 전자공학과 조교수. 주관심 분야는 TFEL 및 Display소자 등임.

## 金基完(正會員)

1935年 12月 1日生. 1959年 2月 연세대학교 물리학과 졸업(이학사). 1961年 2月 연세대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1983年 8月 부산대학교 물리학과 졸업(이학박사). 1978年 8月 ~ 1979年 8月 Imperial College of S & T. 방문교수. 1992年 3月 ~ 1994年 3月 경북대학교 공과대학 학장. 1974年 ~ 현재 경북대학교 전자공학과 교수. 주관심 분야는 박막EL, 박막트랜지스터 및 이미지센서 등임.