

論文94-31A-9-15

BaTiO₃/Si₃N₄ 이중절연막 구조의 교류구동형 ZnS:Mn 박막 EL 표시 소자의 특성

(The Properties of ZnS:Mn AC TFEL Device with BaTiO₃/Si₃N₄ Insulating Thin Film)

宋滿鎬*, 尹冀玄*, 李允熙**, 韓澤湘**, 吳明喚**

(Man-Ho Song, Ki-Hyun Yoon, Yun-Hi Lee, Taek-Sang Han and Myung-Hwan Oh)

要約

BaTiO₃ 박막을 rf magnetron sputtering 방법과 후열처리 공정을 통하여 제조한 후 교류구동형 박막 EL 소자 (TFELD)용 절연막으로서의 응용 가능성을 연구하였다. 210 C에서 480 C로 열처리 온도를 변화시킬 경우 BaTiO₃ 박막의 유전상수는 최대로 25까지 증가하며 유전손실은 100kHz 이상의 고주파수 영역을 제외하고는 0.005-0.01로 거의 일정한 값을 나타내었다. EL 소자의 하부 절연막으로 사용한 BaTiO₃ 박막은 480 C에서 열처리 하였으며 하부 절연층인 BaTiO₃ 로 부터의 interdiffusion 을 막고 소자의 안정한 구동을 위한 interlayer 로서 Si₃N₄ 를 형성하였다. 제작된 EL 소자는 정현파의 인가전압 하에서 주파수에 관계없이 발광문턱 전압은 65volt로 관찰되었으며 포화휘도는 2kHz 정현파 구동시 130volt(V_{Th}+65volt)에서 약 3000cd/m² 를 나타내었다.

Abstract

The capability for application of rf magnetron sputtered and post annealed BaTiO₃ thin films in dielectrics for AC driven TFELD(thin film electroluminescent device) was investigated. The dielectric constant of the thin films slightly increased up to about 25 with increase of the post annealing temperature in the range of 210 C-480 C. The dielectric loss was about 0.005-0.01 except for the high frequency range above 100kHz and nearly independent on post annealing temperature. The BaTiO₃ thin film used for TFELD was annealed at 480 C and Si₃N₄ thin film was inserted between BaTiO₃, lower dielectrics and ZnS:Mn, phosphor layer for stable driving of the device and for fear of interdiffusion. Regardless of the frequency of the applied sine wave voltage, the threshold voltage of the prepared TFELD was 65volt and saturated brightness was about 3000cd/m² at 130volt(2kHz sine wave), 65volt above V_{Th}.

* 正會員, 延世大學校 세라믹工學科
(Dept. of Ceramics Eng., Yonsei Univ.)

** 正會員, 韓國科學技術院 情報電子研究室

(Division of Electronics and Information
Technology, KIST)

接受日字 : 1994年 2月 12日

1. 서론

1974년 Inoguchi^[1]에 의하여 TFFEL소자의 실용 가능성이 보고된 이후 황등색 ZnS:Mn EL 소자에 있어서 주요 연구 방향은 저전력 소모형의 소자 개발에 모아지고 있다. EL 소자의 동작 수명과 신뢰도는 사용된 절연 박막의 종류와 증착 방법에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. EL 소자용 절연 박막의 선택에는 성능지수($Q_{B,D} = \epsilon E_{B,D}$), 화학적 안정성, 인접 박막과의 접합성, 투광성등이 함께 고려되어야 하며^[2] 저전력 소모형의 EL 소자 개발을 위해서는 고유전율, 저누설전류 특성의 고품위 절연박막 재료 및 박막 공정기술 개발이 필수적이라고 여겨진다. 현재 단일 절연박막으로는 위의 조건을 모두 만족시키기 어려우므로 이중층 구조의 절연박막을 형성하여 서로의 단점을 보완하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^[3,4,5]

본 연구에서는 EL 소자의 구동전압을 낮추기 위하여 고유전율 재료인 BaTiO₃를 절연박막으로 선택하였다. BaTiO₃ 박막은 증착, 열처리 조건에 따라 유전상수와 손실과 같은 전기적 성질이 크게 변화하는 것으로 알려져 있으므로^[6,7,8] EL 소자에 적합한 특성을 가지는 박막제조 조건 확립을 위한 제반 실험이 선행되었다. 일반적으로 Ti를 포함하는 ABO₃형 절연박막을 사용한 EL 소자는 소자 구동시 높은 인가전압에 의하여 Ti원자가 인접 형광막내로 침투하여 계면의 조성을 변화시키며^[4] 심한 가속 노쇠화 현상을 보이는 것으로 보고되어 있다.^[9] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 이미 보고된 바와 같이 이온차단 효과가 우수하고^[10] 높은 절연강도를 가지는 Si₃N₄를 형광막인 ZnS:Mn과 BaTiO₃ 사이에 적층하여 소자의 안정성을 도모하고자 하였으며 이와같이 제작된 EL 소자에 대하여 인가 전압과 주파수에 따른 휘도, 이동전하밀도, 효율등의 특성을 평가하였다.

II. 실험

1. 시편 제조

1). BaTiO₃ 박막 형성

BaTiO₃ 박막은 rf-magnetron sputtering 방법으로 투명전도막인 ITO가 코팅된 유리(Hoya NA-40)기판 위에 증착하였다. 스퍼터링 타겟은 직경 4인치, 두께 1/8인치 BaTiO₃ 세라믹 소결체(Cerac Co., USA)를 사용하였다. 박막 형성조건은 진공도 26mTorr, 기판온도 상온, 스퍼터링 분위기 기체 O₂/Ar=5-6%, rf power은 1.7-2W/cm²로 하였으며 이때 증착속도는 약 40Å/min 이었다. 제조된 박막

시편을 210C-480C 온도범위의 O₂ 분위기에서 1시간 열처리하였으며 열 증착법으로 약 1500Å 두께의 Al을 증착하여 MIM (1200Å ITO/2000Å-2500Å BaTiO₃/Al)구조를 형성하여 유전특성을 측정하였다.

2) 박막 EL 소자 제작

EL 소자 제작시 하부 절연막인 BaTiO₃ 위에 ion barrier 역할을 할 수 있는 Si₃N₄ 박막을 약 500Å 두께로 형성하였으며 증착조건은 N₂/Ar=5-6%, rf power 1.7-2W/cm²로 하였다. EL 발광층은 ZnS:Mn 분말(Cerac Co., USA)에 Mn을 0.5wt.% 첨가하여 900C, Ar 분위기에서 1시간 동안 열처리한 후 성형한 ZnS:Mn pellet을 이용하여 진공도 5x10⁻⁶Torr, 기판온도 200C-220C에서 e-beam 증착법으로 형성하였다. 증착후 ZnS:Mn 박막의 결정성 향상과 Mn의 유효화산을 위하여 450C에서 30분 동안 진공 열처리하였다. 상부 절연층으로는 Si₃N₄를 위와 동일한 조건으로 형성하였고 배면 전극은 Al을 약 1500Å 두께로 열 증착하여 그림 1과 같은 구조의 소자를 제작하였다. 완성된 EL 소자는 driver 와의 연결을 고려하여 설계된 PCB기판에 실장한 다음 elastomeric connector를 사용하여 ELD driver와 연결하였다.

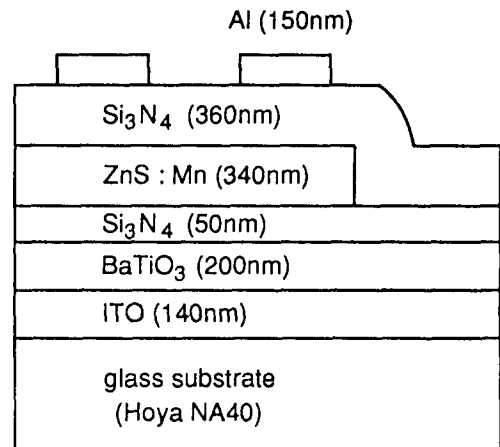


그림 1. 제작된 TFEL 소자의 단면

Fig. 1. Cross section of prepared TFEL device.

2. 특성측정

1) 후 열처리온도에 따른 BaTiO₃ 박막의 물성측정 박막의 결정구조 분석을 위하여 X선(Cu-Kα) 회절 실험을 하였으며 미세구조 관찰에는 SEM을 이용하여 하였다. 유전상수와 손실은 impedance analyzer(HP

4192A)를 IBM 컴퓨터에 연결하여 300Hz-1MHz 로 주파수를 변화시키면서 측정하였다.

2) ELD의 발광특성과 이동전하밀도(ΔQ) 측정

휘도측정은 일정 주파수에서 정현파 교류 전계강도를 증가시키면서 측정하였다. 형광층내에 주입되는 이동전하밀도는 TFEL 소자의 전기적특성을 평가하는 중요한 인자이다. 인가전압과 주파수에 따른 이동전하 밀도(ΔQ)를 측정하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 사용하였으며 EL 화소 C값의 약 1000배 정도 크기의 감지용 용량기 $C_s(1\mu F)$, 내압 500V)를 EL소자와 직렬로 연결한 후 디지털 스토리지 오실로스코프(금성사 VC-6275)와 HP-Plotter (7475A)를 사용하여 얻은 Q-V diagram으로 부터 Q값을 측정였다.

III. 결과 및 논의

1. TFEL 소자를 위한 BaTiO₃ 박막

TFEL 소자에 이용하기 위한 절연막의 경우 소자의 안정성과 신속한 응답성을 위하여 유전손실이 매우 적어야 하며 요구되는 수치는 10^{-2} 이하 이다. 다결정 BaTiO₃ 박막의 경우 유전상수는 증착온도와 하부전극의 종류에 따라 200-1000 정도로 매우 높으나 유전손실은 비정질 박막에 비해 10-100 배 정도 높은 것으로 보고되어 있으며^[6,7,8] 강유전 domain switching에 의한 에너지 손실로 인하여 TFEL 소자에 적용하는데는 문제가 있을 것으로 여겨진다.

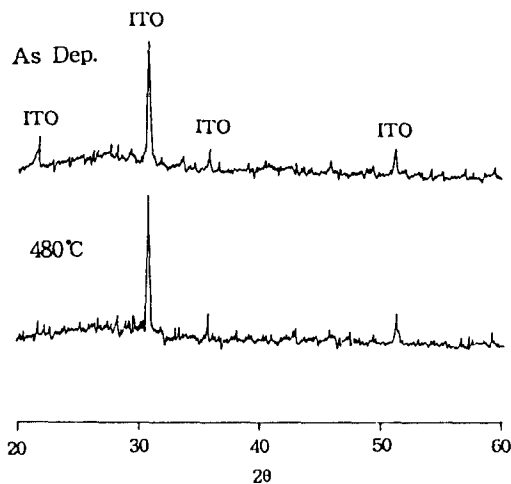


그림 2. 열처리에 따른 BaTiO₃ 박막의 X선 회절 패턴
Fig. 2. XRD pattern of BaTiO₃ thin films with heat treatment temperature.

그림 2는 열처리 전,후의 XRD 결과이다. ITO 에 의한 회절선만이 관측되며 이를 통하여 BaTiO₃ 박막은 480 C까지 비정질 상태를 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 그림 3은 480 C에서 열처리한 BaTiO₃의 polarization-electric field(P-E) plot 으로 결정화된 BaTiO₃에서 관찰되는 강유전성 이력곡선이 나타나지 않는 것으로 보아 XRD 결과와 동일하게 충분한 크기의 perovskite상이 형성되지 않았음을 알 수 있다.

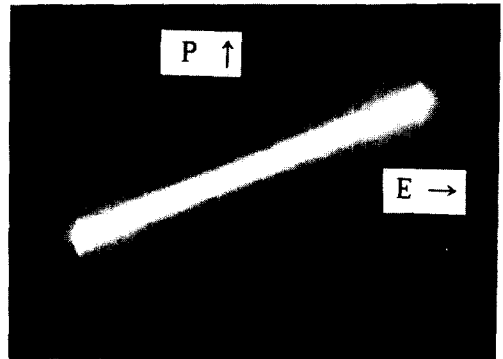
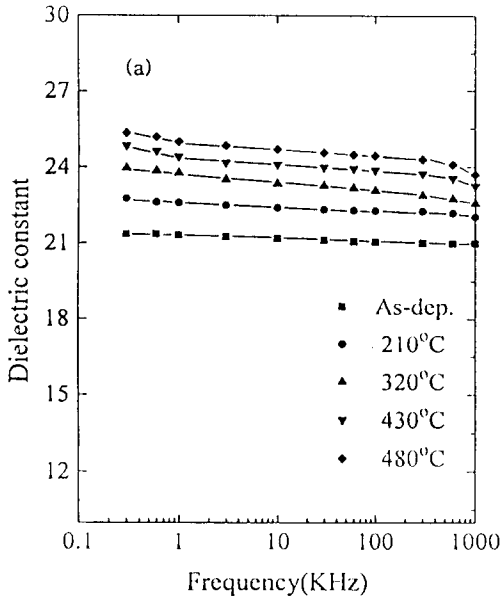


그림 3. 480 C에서 열처리한 BaTiO₃박막의 P-E plot
Fig. 3. P-E plot of BaTiO₃ thin film heat treated at 480 C.

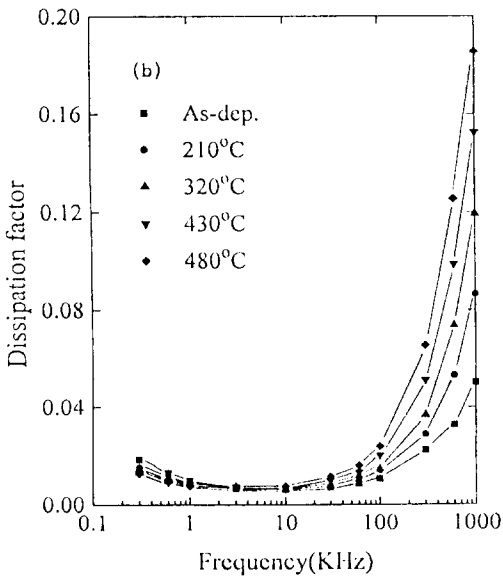
BaTiO₃ 박막이 완전히 결정화 되는 온도는 500 C-550 C로 보고되어 있으나^[7,11,12] 결정화 온도 이하에서도 XRD로는 확인할 수 없는 미세한 결정립이 형성되는 것으로 알려져 있다.^[13,14] 이와같은 미세한 결정립이 포함되어 있는 비정질 박막은 낮은 누설전류, 등방성 식각과 같은 비정질 박막 자체의 우수한 성질을 유지할 뿐 아니라 미세 결정립을 포함하지 않은 비정질 박막에 비하여 높은 유전상수를 가지는 것으로 알려져 있다. 480 C에서 열처리한 박막은 P-E plot으로부터 계산한 결과, 1.3MV/cm의 전기장에서 약 $3\mu C/cm^2$ 의 전하저장능력을 나타내므로 ZnS:Mn을 형광층으로 사용하는 TFEL 소자에 적용하기에 충분한 것으로 생각된다.^[15]

주파수에 따른 BaTiO₃ 박막의 유전특성을 그림 4에 나타내었다. 다결정 BaTiO₃ 박막의 경우 100kHz 이상의 주파수에서 급격한 유전상수의 감소를 보이는 것으로 보고되어 있는^[16] 반면 본 실험에서 제조한 비정질 BaTiO₃ 박막은 열처리온도에 관계없이 300Hz-1MHz 영역에서 일정한 유전상수값을 보

이며 유전손실 또한 10^{-3} - 10^{-2} 정도로 낮은 값을 보인다. 열처리온도가 증가함에 따라 유전상수는 전 주파수범위에서 다소 증가하는 경향을 보이는데 이는 미세 결정립의 형성^[14], 박막의 치밀화에 따른 원자간 거리 감소로 인한 원자분극의 증가와 Ti과 O사이 전하이동의 증가에 따른 Ti-O 쌍극자 강도증가의 복합적인 결과이다.^[12]



(a)



(b)

그림 4. 열처리 온도와 주파수에 따른 BaTiO₃ 박막의 유전상수 (a)와 손실(b) 변화

Fig. 4. Variation of dielectric constant (a) and loss (b) of BaTiO₃ thin films with heat treatment temperature and frequency.

제조된 BaTiO₃ 박막은(두께 약 2500 Å) 열처리 온도에 관계없이 1MV/cm의 전기장까지 안정된 유전특성을 보이며 그림 5의 균일한 표면 상태는 급격한 절연파괴의 원인이 되는 결함농도가 매우 적음을 보여준다. TFEL 소자제작에는 유전상수가 가장 높고 비정질 상태를 유지할 수 있는 480°C 열처리조건을 적용하였다.

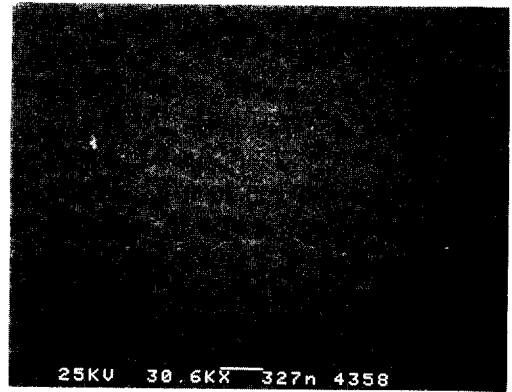


그림 5. 480°C에서 열처리한 BaTiO₃ 박막표면의 미세구조

Fig. 5. Surface morphology of BaTiO₃ thin film heat treated at 480°C.

2. BaTiO₃ 를 이용한 EL 소자특성

각 주파수에서 인가전압에 따른 휘도변화를 그림 6에 나타내었다. 휘도가 인가전압에 따라 비선형적으로 증가하는 일반적인 모양을 보여주고 있다. 측정주파수에 관계없이 발광문턱전압은 약 65volt로 낮게 나타났으며 이와같은 결과는 기존의 절연막인 Al₂O₃($\epsilon=10-11$), Si₃N₄($\epsilon=5-7$), Y₂O₃($\epsilon=10-14$)에 비하여 유전상수가 높은 BaTiO₃ 박막($\epsilon=25$)을 사용하므로써 절연막에 의한 전압강하가 감소되었음을 의미한다. 측정주파수 증가에 따른 포화 휘도의 증가는 이미 보고된 바와같이 에너지성 전자와 Mn 이온의 충돌횟수증가에 기인한 것으로 설명될 수 있다.^[17]

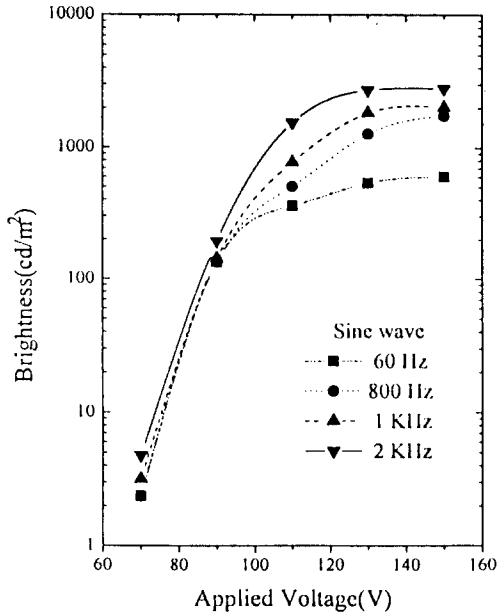


그림 6. 정현파와 인가전압과 주파수에 따른 EL 소자의 휘도 변화

Fig. 6. Variation of brightness of ELD with sine wave voltage and frequency.

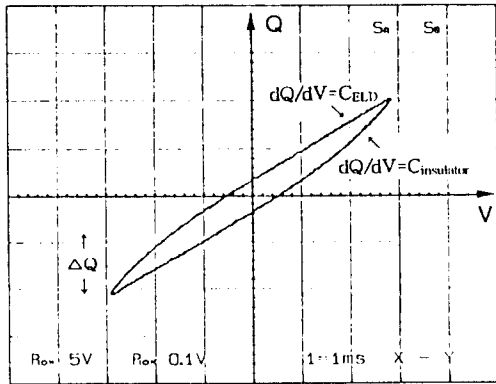


그림 7. 제조된 EL 소자의 Q-V diagram

Fig. 7. Q-V diagram of prepared ELD.

이동전하밀도(ΔQ)는 소자의 밝기에 직접적인 영향을 끼치며 그림 7에 나타난 Q-V profile로부터 구할 수 있다. 이상적인 경우 평행사변형 모양의 profile이 일어나 일반적으로 소자의 turn-on 시 그림에서와 같이 기울기의 급격한 변화를 관찰하기 어렵기 때문에 Yoshimasa 등^[18]이 제안한 관계식을

이용하여 Q를 구하였다.

Q-V 곡선으로 이루어지는 면적은 주기당 EL화소에 전달되는 입력 에너지밀도를 의미하며 다음식에 의하여 에너지밀도, $P_{input}(W/cm^2)$ 와 발광효율, (lm/w) 를 계산할 수 있다.^[18]

$$P_{input} = 2f(\text{Hz}) \times V_{Th} \times \Delta Q \times 10^{-6}$$

$$\eta = \pi \times L(\text{cd/m}^2) \times 10^2 / P_{input}$$

그림 8은 800Hz의 정현파와 인가전압에 따른 휘도, 이동전하밀도와 효율을 나타내고 있다. 측정된 이동전하밀도는 형광막과 절연막의 계면 특성에 크게 좌우되며 본 실험에서 제조된 소자의 구조상 위의 결과는 BaTiO₃ 박막에 기인한 것이라기 보다는 ZnS:Mn/Si₃N₄ 계면의 특성을 반영하는 결과로 생각된다.

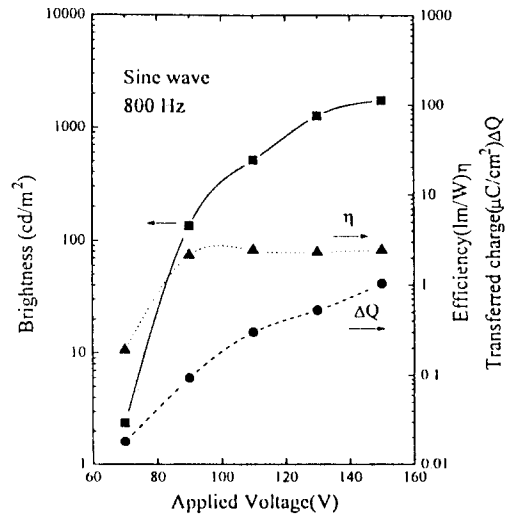


그림 8. 800Hz 정현파와 인가전압 크기에 따른 EL 소자의 휘도, 이동전하밀도, 효율 변화

Fig. 8. Variation of brightness, transferred charge and efficiency of ELD with applied voltage(800Hz, sine wave).

그림 9는 발광문턱전압 이하($V_{th}-20\text{volt}$)와 이상($V_{th}+80\text{volt}$)의 인가전압하에서 주파수에 따른 이동전하밀도의 변화를 나타낸 것이다. 인가전압의 주파수가 낮은 경우 문턱전압 이하에서 나타나고 있는 이동전하는 Mn 이온을 여기시키기에는 충분하지 못한 에너지를 가진 전자로서 절연막과 형광막의 유전손실

즉 누설전류에 의해 기인된 결과로 생각되며 저주파 수영역에서 BaTiO₃ 박막의 유전손실이 증가하는 결과와도 일치한다.

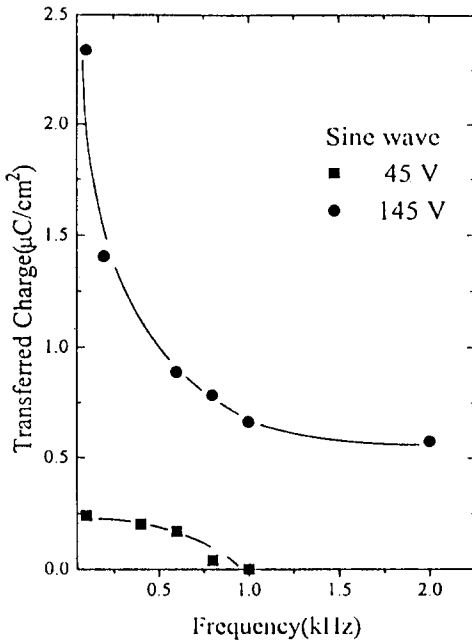


그림 9. V_{Th} -20volt와 V_{Th} +80volt의 정현파 인가전압하에서 주파수에 따른 이동전하밀도 변화
 Fig. 9. Variation of transferred charge with frequency at sine wave voltage of V_{Th} -20volt and V_{Th} +80volt.

본 연구에서 형광막 상, 하부에 위치한 절연막은 비정질 구조이므로 관측된 유전손실 현상은 유리에서의 유전손실 기구를 적용하여 이해할 수 있다. 저주파수영역($<10^3$ Hz)에서 상온의 유리에서 발생하는 유전손실은 열적활성화 과정인 전기전도에 의해 발생하며^[9] 손실계수는 주파수, 저항 그리고 전기용량의 곱에 반비례한다. 문턱전압 이상에서 측정된 이동전하 밀도는 누설전류에 의한 것과 에너지성 전자가 가속되어 발광에 기여하는 전하의 합으로 나타나며 저주파수에서 급격한 기울기를 나타내는 것은 인가된 높은 전압에 의해 전기전도에 필요한 활성화 에너지가 감소했기 때문으로 생각된다.

IV. 결론

Rf-magnetron sputtering 방법으로 제조한 BaTiO₃ 박막은 후 열처리 온도가 증가함에 따라 유

전상수가 증가하는 경향을 보이며 480 C 에서 열처리 한 경우 약 25의 높은 유전상수를 지닌다. 제조된 BaTiO₃ 박막은 유전특성 및 절연특성 평가 결과 EL 소자용 절연막으로 사용하기에 적합한 것으로 확인되었으며 이를 이용한 EL 소자의 경우 구동전압을 감소시킬 수 있었다. 현재 가속 노화 과정을 통한 소자의 안정성 평가 실험이 계속되고 있으며 이를 통해 저전압, 장수명 EL 소자로의 응용 가능성이 재평가 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구수행에 많은 도움을 주신 한국과학기술원 정보전자부의 주병권 선배님, 염태호 박사님, 김태승 박사님께 감사드립니다.

參考文獻

[1] T.Inoguchi, M.Takada, Y.Kakihara and M.Yoshida, SID 74 Digest 86(1974).
 [2] Shiban K.Tiku and Gregory C. Smith, IEEE Trans.Electron Devices, ED31 105(1984).
 [3] M.Yoshida, A.Mikami, T.Ogura, K.Tanaka, K.Taniguchi and S.Nakajima, SID 86 Digest 41(1986)
 [4] M.Nishikawa, T.Matsuoka, T. Tohda and Y.Hujita, SID 88 digest 19(1988).
 [5] Ron Khormaei, John F.Wager and Cristopher N.King, SID 89 Digest 65(1989).
 [6] C.A.T. Salama and E.Siciunas, J.Vac.Sci. and Technol., 9(1), 91(1971).
 [7] K.Sreenivas, Adhai Mansingh and M.Sayer, J.Appl.Phys., 62(11), 4475(1987).
 [8] I.H.Pratt and S.Firestone, J. Vac. Sci. and Technol., 8(1), 256(1971).
 [9] O.Sahni, P.M.Alt, D.B.Dove, W.-E.Howard and D.J.McClure, IEEE Trans. Electron.Devices, ED28, 708(1981).
 [10] Yun Hi Lee, In Jae Jung and Myung Hwan Oh, Appl.Phys.Lett., 588(9)

962(1990).

[11] E.K.Muller, B.J.Nicholson and M.H.Francomb, *Electrochem. Technol.*, 1,1588(1963).

[12] P.Li, J.F.MacDonald and T.M.Lu, *J.Appl.Phys.*, 77(11), 5596(1992).

[13] M.Woehlecke, V.Marrello and AOnton, *J.Appl.Phys.*, 48(4), 1748 (1977).

[14] P.Li and T.M.Lu, *Appl.Phys.Lett.*, 59(9), 1064(1991).

[15] W.E.Howard, *IEEE Trans. Electron.Device*, ED24, 903(1977).

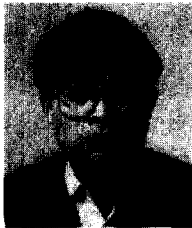
[16] T.S.Kim, M.H.Oh and C.H.Kim, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 32(6) (1993).

[17] R.Parrot, *Phys.Rev.*, B6, 6(1972).

[18] Y.A.Ono, H.Kawakami, M.Fuyama and K.Onisawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 26(9), 1482(1987).

[19] W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics" A Willet-Interscience Publication(1976) Ch.18.

著者紹介



宋滿鎬(正會員)

1967年 1月 4日生. 1990年 2月 연세대학교 세라믹 공학과 졸업. 1992年 8月 동대학원 공학석사 취득. 1992年 9月 ~ 현재 연세대학교 세라믹 공학과 박사과정 在. 主 관심 분야는 강유전성 절연박막 과 EL 표시장치에의 응용 등임.

尹冀鉉(正會員)

1939年 5月 29日生. 1968年 8月 연세대학교 화학공학과 졸업. 1968年 8月 동대학원 석사 취득. 1975年 7月 Univ. of Missouri 박사 취득(전자세라믹 전공). 1988年 6月 ~ 8月 소피아 대학(일본) 초빙교수. 1991年 2月 ~ 8月 Argon Nat'l lab 객원교수. 1978年 3月 ~ 현재 연세대학교 세라믹 공학과 교수. 主 관심 분야는 세라미 액츄에이터, resonator 등임.

李允熙(正會員) 第 26卷 第 11號 參照

현재 KIST 정보전자 연구부 연구원

韓澤相(正會員)

1952年 6月 16日生. 1978年 서울대학교 재료공학과 졸업. 1987年 동 대학원 석사학위 취득. 1991年 동 대학원 박사학위 취득. 1985年 ~ 1993年 KIST 선임연구원. 1994年 ~ 현재 KIST 책임연구원. 主 관심 분야는 세라믹 초전도체, TFEL 표시장치 등임.

吳明喚(正會員) 第 26卷 第 11號 參照

현재 KIST 정보전자 연구부 책임연구원