

## Traveling Wave Reactor Atomic Layer Epitaxy를 이용한 ZnS와 ZnS:Tb 박막의 성장과 박막 특성의 연구

윤선진 · 남기수

한국전자통신연구원 반도체연구단  
(1997년 10월 1일 접수)

### Traveling wave reactor atomic layer epitaxy process and characterization of ZnS and Tb-doped ZnS films

Sun Jin Yun and Kee-Soo Nam

Electronics and Telecommunications Research Institute Yusong P.O. Box 106, Taejeon 305-600, Korea  
(Received October 1, 1997)

**요 약** - Traveling wave reactor atomic layer epitaxy(ALE) 방법으로 ZnS와 ZnS:Tb 박막을 성장하고 성장 조건에 따른 박막 특성을 연구하였다. ZnS 박막의 precursor로는  $ZnCl_2$ 와  $H_2S$ 를 이용하였으며, 기판 온도 400-500°C 범위에서 성장하였다. 본 연구 논문에서는 성장온도에 따른 ZnS 박막의 결정성의 변화와 precursor에 의한 Cl 유입량의 변화를 살펴보고 투과 전자현미경과 주사형 전자현미경으로 ZnS 박막의 표면 형상과 미세구조를 관찰하였다. 연구 결과에 의하면 ALE에 의하여 매우 균일하고 hexagonal 2H 구조의 결정성이 우수한 박막이 성장되었으며 성장온도가 증가할수록 Cl 유입량이 감소하고 결정성이 향상되었다. 성장온도 400°C에서 약 9 at.%, 500°C에서 약 1 at.%의 Cl이 유입되었으며, 박막 내에 유입된 Cl은 표면으로의 segregation 현상을 나타내었다. 또한 electroluminescent 소자의 녹색 형광재료인 ZnS:Tb을 Tb precursor로 tris(2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptandionato) terbium을 이용하여 성장하고 박막 결정성과 박막 내 불순물이 유입되는 경향 등을 연구하였다. Auger electron spectroscopy 분석 결과에 의하면 0.5 at.%의 Tb이 포함된 ZnS:Tb 박막은 C은 거의 포함하고 있지 않았으나 O은 약 1 at.% 정도 포함되어 있었다. ZnS:Tb 박막은 Tb과 소량의 O을 함유하고 있음에도 불구하고 결정성은 우수한 hexagonal 구조를 유지하고 있었다.

**Abstract** - ZnS and Tb-doped ZnS (ZnS:Tb) thin films were grown by traveling wave reactor atomic layer epitaxy (ALE) and characterized using materials and surface analysis techniques.  $ZnCl_2$ ,  $H_2S$ , and tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato) terbium (Tb(TMHD)<sub>3</sub>) were used as the precursors in the growth of ZnS:Tb films. The dependence of Cl content in ZnS films on growth temperature was investigated using Rutherford backscattering spectrometry. The Cl content decreased from approximately 9 at.% to 1 at.% as increasing the growth temperature from 400 to 500°C. The segregation of Cl in near surface region was also observed by depth profiling using Auger electron spectroscopy. Scanning electron microscopic studies showed that the ALE-grown ZnS and ZnS:Tb films revealed smooth surface morphology and very uniform thickness. High-resolution transmission electron microscopic image of ZnS showed polycrystalline columnar structure. The incorporation of O in ZnS:Tb film during ALE process using Tb(TMHD)<sub>3</sub> was also investigated. Approximately 1 at.% of O was contained in ZnS:Tb(0.5 at.%) film which showed a good crystallinity of hexagonal 2H structure.

## 1. 서 론

ZnS는 electroluminescent display(ELD), field emission display(FED)의 형광체 모체재료로 널리 사용되는 재

료로서 지난 20여년간 꾸준히 연구되어 왔다. ZnS에 철이 금속, 희토류 금속 등의 발광 중심 원자들을 도핑한 ELD, FED용 형광체 박막들은 주로 sputter deposition, e-beam evaporation 등의 방법으로 제조해 왔으며, 최근

molecular beam epitaxy, metalorganic chemical vapor deposition 방법 등을 이용한 연구 결과도 발표되고 있다 [1]. 본 연구에서는 traveling wave reactor type의 atomic layer epitaxy(ALE)를 이용하여 ZnS 박막과 ZnS:Tb 박막을 성장하고, 박막 특성을 연구하였다.

본 연구에서 ZnS 박막의 성장에 사용한 traveling wave reactor ALE 방법은 특히 ELD 형광 층의 성장을 주 목적으로 십 수 년 전 개발된 기술로서 타 기술에 비해 우수한 특성의 ZnS 박막이 성장되는 것으로 알려져 왔으나 국내에서는 거의 연구되지 않았었다[2]. Traveling wave reactor ALE 기술은 최근 많이 연구되고 있는 초고진공, single substrate 용 ALE와는 달리 여러 장의 대구경 기판에 성장이 가능하여 생산에 응용하기가 용이한 장점이 있다.

ALE 기술은 표면 포화 현상에 의한 self-limiting 성장 과정을 이용하는 기술로서 원자 층 단위의 두께 조절이 가능한 성장 기술이다[3]. 이 기술이 화학 증착(chemical vapor deposition, CVD) 기술과 크게 다른 점은 CVD의 경우 두 반응 물질을 동시에 주입하여 기체 상태의 반응이 주요하게 박막 성장에 기여하는 반면, ALE 기술은 표면 반응에 의해서만 성장이 일어나며, 특히 표면 포화 현상에 의해 1 cycle 당 1 monolayer 이하의 박막이 성장된다. 이 기술은 표면 굴곡이 큰 경우에도 매우 균일한 두께의 박막을 성장할 수 있으므로 표면 요철이 큰 구조를 가진 미세 전자소자의 절연 박막과 보호막의 균일한 성장에 유리하고, 특히 전자소자를 제작한 후 그 위에 디스플레이 소자를 성장하는 active-matrix형 평판 디스플레이의 제작에 가장 적합한 것으로 판단되면서 최근 큰 관심을 모으고 있다[4].

ZnS를 모체로 하는 발광 소자의 발광 효율은 ZnS 박막의 결정성에 직접적인 영향을 받는다. ZnS의 결정성은 e-beam evaporation이나 sputtering 방법으로 성장하면 주로 cubic 구조가 성장되는 것으로 보고되고 있다. 반면, ALE를 이용하면 350°C 이하에서는 cubic 구조가, 그 이상의 온도에서는 hexagonal 2H 구조가 성장되며, ZnS를 ELD 형광층으로 사용하는 경우 결정구조가 cubic인 박막에 비해서 hexagonal 구조의 경우 발광 효율이 더 뛰어난 것으로 보고된 바 있다[5].

ZnS를 형광체로 이용하기 위해서는 발광 중심의 역할을 하는 천이금속, 희토류 금속 원소 등을 소량 첨가해야 하는데, 성장온도가 높을수록 ZnS 박막 결정성은 잘 발달하는 반면 발광 중심 원소들의 precursor들은 비

교적 열에 쉽게 분해되는 유기금속화합물 들로서 비교적 낮은 온도에서 성장해야 한다. 그러므로 본 연구에서는 적절한 성장 조건을 파악하기 위해서 성장 온도에 따른 박막 특성의 변화를 연구하고 precursor에 의한 불순물 유입 정도를 살펴보았다.

ALE 방법으로  $ZnCl_2$ 를 precursor로 이용하여 ZnS 박막을 성장할 경우 소량의 Cl이 박막 내에 잔류하였다. HCl 분자들의 탈착이 온도에 영향을 받는 성장 메커니즘을 고려할 때 성장 온도가 낮을수록 보다 많은 양의 Cl이 잔류할 것으로 예상된다. ZnS를 발광 소자의 형광층으로 응용함에 있어서 많은 양의 Cl은 형광체 특성을 변화시킬 수 있으므로 Cl 잔류량의 온도 의존성을 아울러 관찰하였다.

또한 ELD의 녹색 형광체로 활용되는 ZnS:Tb, 즉 Tb이 0.5 at.% 정도 doping 되어 있는 ZnS 박막에서 Tb의 precursor인 tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)terbium(Tb(TMHD)<sub>3</sub>)으로부터 도입될 수 있는 C와 O의 존재여부도 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 고체 및 액체, 기체 소스 재료의 사용이 모두 가능한 traveling wave reactor ALE를 사용하였다. 실험에 사용한 고체 상태의 precursor들은 산소 및 수분을 제거하고 질소 분위기를 유지한 glove box내에 보관하였으며, ALE reactor 내에 장입하기 직전까지 동일한 분위기 내에서 취급하여 수분의 흡수를 가능한 한 최소화하였다.

특히 본 연구에서는 기존의 2" 기판용 traveling wave reactor ALE 장비의 개념을 확대하여 제작한 12" × 16" 기판용 large area-ALE(Microchemistry F-450) 장비를 활용하였으며, 분석의 편의를 위하여, 4장의 5" Si wafer를 holding plate에 장착하여 사용하였다.

ALE를 사용한 ZnS와 ZnS:Tb 박막의 성장 실험에서 5" Si(100) wafer를 기판으로 사용하였으며, Si의 자연 산화 막인 SiO<sub>2</sub> 위에는 ZnS 박막의 adhesion이 잘 되지 않는 것으로 알려져 있어서 adhesion 특성을 개선하고 또한 단결정인 Si(100) 기판의 결정성의 영향을 배제하기 위하여 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 interlayer로 250 Å 성장하고 그 위에 ZnS를 성장하였다.

성장온도는 400-500°C 범위에서 변화 시켰으며, 성장 중 reactor 내 압력은 5-15 mbar 정도가 되도록 조절하였

다. 먼저 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 성장에는 AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O를 precursor로 이용하였고[6], ZnS의 성장에는 ZnCl<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 precursor로 사용하였다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 성장 시 pulsing sequence는 0.6s AlCl<sub>3</sub>-1.0s N<sub>2</sub>-0.6s H<sub>2</sub>O-2.0s N<sub>2</sub>로 하였으며, ZnS 성장에는 0.8s ZnCl<sub>2</sub>-1.5s N<sub>2</sub>-1.0s H<sub>2</sub>S-2.0s N<sub>2</sub>의 pulsing sequence를 적용하였다. 이 반응 조건에서 ZnS 박막의 성장 속도는 약 1 Å/cycle로서 본 실험 조건 범위 내에서는 항상 일정함을 확인하였다.

ZnS:Tb(0.5at%)의 성장 공정은 ZnS의 성장 과정 10 cycles와 Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>의 성장과정 1 cycle, 즉 ZnS:Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>의 cycle 비를 10:1로 하여 수백 회 반복함으로써 수행하였다. TMHD 작용기가 공간적으로 부피가 매우 크기 때문에 surface coverage가 작아서 Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>의 성장 속도는 거의 0.1 Å/cycle 정도에 불과했다. 약 480°C이상에서는 Tb(TMHD)<sub>3</sub>의 열분해가 일어나는 것을 확인하였으므로 ZnS:Tb의 성장 온도는 470°C로 하였다[7].

본 연구에 사용된 traveling wave reactor ALE 장치의 개념도를 그림 1에 소개하였다. 그림에서 보는 바와 같이 12" × 16" Glass 기판을 서로 마주하여 2매 장착할 수 있는 substrate holder가 reactor 중앙에 위치하며, 기판과 precursor 재료를 독립적으로 가열할 수 있다. 액체 및 기체 소스인 H<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>S는 외부 공급장치로부터 공급하였다. AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Tb(TMHD)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 등, 고체 및 액체 precursor들의 소스 증기들은 N<sub>2</sub> carrier gas와 함께 reactor 내로 공급하였다.

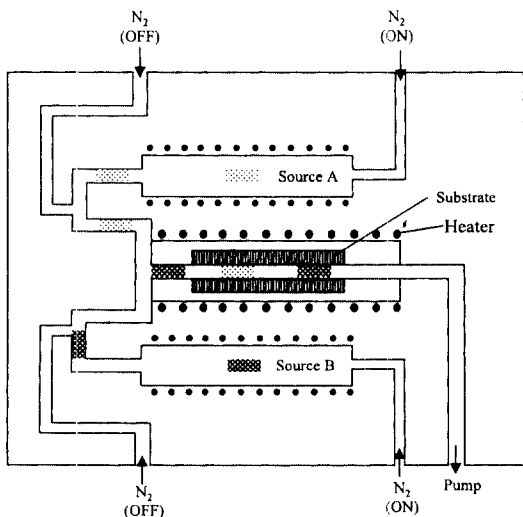


그림 1. Traveling wave reactor ALE 장비 및 공정의 개념도.

이상과 같은 방법으로 성장한 ZnS 박막은 X-ray diffraction(XRD), Auger electron spectroscopy(AES), Rutherford backscattering(RBS), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) 등을 사용하여 결정성, 박막 조성, 미세 구조, 불순물의 양 등을 분석하였다. 또한 ZnS:Tb 박막의 재료 특성과 발광 특성간의 연관성에 대하여 간략히 언급하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

그림 2에 ZnCl<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 이용한 ZnS의 ALE 성장 과정을 그림으로 도시하였다. 그림 2(a)에서 보는 바와 같이 Zn의 precursor 분자(ZnCl<sub>2</sub>) 들이 reactor 내로 주입되어 기판 표면에 화학적으로 흡착되고(chemisorption), 이어서 그림 2(b)와 같이 질소, 아르곤 등의 purge gas에 의해 여분의 precursor 들이 제거된다. 다음 단계로 그림 2(c)에서 보인바와 같이 S의 precursor 분자(H<sub>2</sub>S) 들이 유입되어 이미 흡착되어 있는 ZnCl<sub>2</sub> 분자들과 표면 반응을 일으킴으로써 원자 층 단위의 박막이 성장된다. 이 과정에서 생성된 휘발성 생성물과 여분의 precursor 분

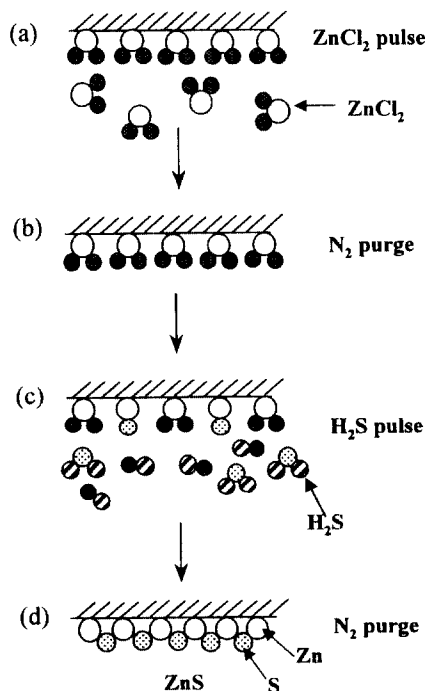


그림 2. ZnCl<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 이용하여 ALE 방법으로 ZnS를 성장하는 과정.

자들은 뒤 이어 purge gas를 주입하여 제거한다. 이와 같은 일련의 cycle의 반복과정에 의해 박막 성장이 진행되므로 cycle 수를 조절함으로써 박막의 두께를 원자 층 단위 이하로 조절하여 성장할 수 있다. 이 기술의 가장 큰 장점은 그림에서 보는 바와 같이 완전한 표면 포화 반응으로 박막 성장이 진행되므로 표면 굴곡이 매우 심한 기판 위에서도 균일한 박막이 성장되는 것이다.

본 연구에서 이용한 ZnS 박막 성장 메커니즘은 ZnCl<sub>2</sub>의 화학적 흡착과 H<sub>2</sub>S와의 표면 반응으로 나누어 다음과 같은 화학식으로 표현할 수 있다.



위의 반응식들에서 (s)는 표면에 흡착된 상태를 의미하며, (g)는 gas 상태를 의미한다.

문헌에 의하면 ALE를 이용한 ZnS의 성장에서 성장 온도 350°C 보다 높은 온도에서는 hexagonal 구조가, 보다 낮은 온도에서는 cubic 구조가 성장되는 것으로 보고된 바 있다[4]. 그림 3에 성장 온도 400, 450, 500°C에서 ALE로 성장한 ZnS 박막의 XRD data를 서로 비교하여 제시하였다. 그림 3(a)의 400°C에서 성장한 시편의

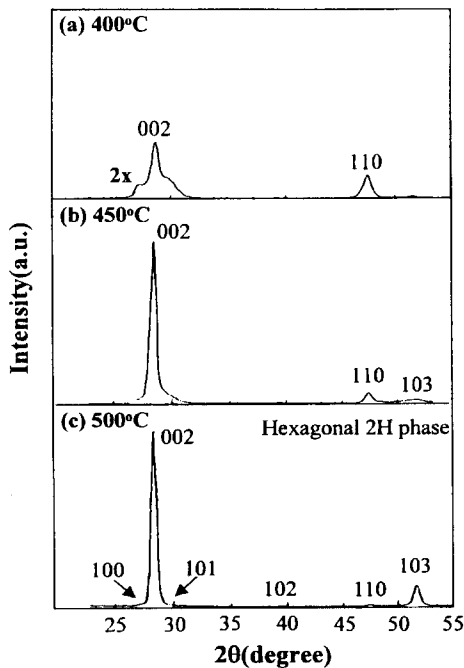


그림 3. 성장 온도에 따른 결정성의 변화를 보여주는 XRD data. (a) 성장 온도: 400°C; (b) 450°C; (c) 500°C.

XRD data는 그림 3(b)와 그림 3(c)에 비하여 peak intensity가 작아서 약 2배 확대하여 도시하였다. 그림 3(c)에 500°C에서 성장한 ZnS 박막의 XRD data와 hexagonal 2H 구조의 XRD peak 위치를 표시하였다[4]. 그림에서 보는 바와 같이 400°C에서 성장한 경우 450, 500°C에서 성장한 시편에 비하여 peak intensity가 매우 작아서 결정성이 다른 시편에 비해 열등한 것을 알 수 있으며, 450°C 이상에서 성장한 ZnS 박막들은 유사한 정도의 결정성을 나타내었다. 그리고 성장 온도가 증가할수록 (110) peak의 세기가 상대적으로 감소하고, (002), (103) peak intensity가 증가하는 경향을 보였다.

이상과 같은 결정성을 보이는 ZnS 시편들이 Zn precursor인 ZnCl<sub>2</sub>로부터 유입되는 Cl을 얼마나 함유하고 있는지 확인하기 위하여 RBS 분석을 수행하였다. 기판 온도 400-500°C 범위에서 성장한 ZnS 박막 내 Cl의 양을 RBS로 분석한 결과를 그림 4에 도시하였다. 500°C에서 성장한 ZnS 박막은 1 at.% 정도의 Cl을 함유하며, Zn대 S의 양이 대략 1대 1의 비율을 유지하고 있는 반면 400°C에서 성장한 ZnS 박막은 약 9 at.%에 달하는 많은 양의 Cl을 포함하고 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 성장 온도 400-500°C 범위에서 온도가 감소함에 따라 Cl 함유량이 크게 증가하는데, 그 이유는 온도가 감소함에 따라 그림 1(c)의 H<sub>2</sub>S와 ZnCl<sub>2</sub> 간의 반응 속도가 감소하고, 또한 그림 2(d)의 HCl의 탈착 속도가 감소하기 때문으로 판단된다. 그리고 400°C 이상의 온도에서 수%에 해당하는 정도의 많은 Cl이 결정 격자 내에 잔

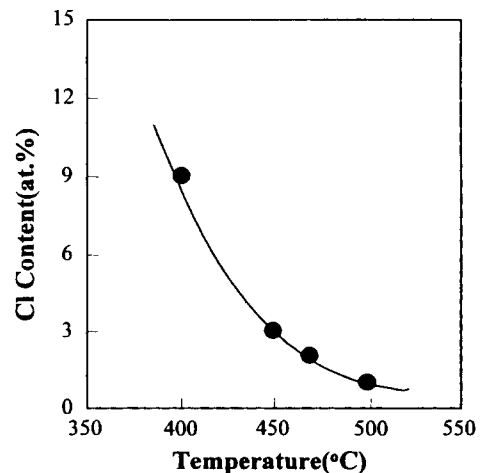


그림 4. 400-500°C 온도 범위에서 성장 온도에 따른 ZnS 박막 내 Cl 함유량의 변화.

류할 수 있는 원인은 특히 Cl<sup>-</sup> 이온의 반경이 1.81 Å로서 S<sup>2-</sup>의 이온 반경 1.84 Å와 매우 유사해서 S<sup>2-</sup> 이온의 위치를 대신 차지하기에 매우 용이하기 때문으로 판단된다[8].

Cl이 ZnS 박막 내에서 분포하는 상태를 알아보기 위하여 AES depth profiling을 수행하였다. Ar<sup>+</sup> ion gun을 이용하여 식각하면서 Cl LVV peak의 깊이 분포를 추적한 결과 Cl 함유량이 동일온도, 연속성장 공정에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interlayer내에서 보다 ZnS 박막 내에 훨씬 많은 양의 Cl이 유입되었음을 알 수 있었다. RBS를 이용한 단일 박막 분석 결과에 의하면 470°C 성장 온도에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 내 Cl의 양은 0.5 at.% 이하 였으나 ZnS 박막 내에는 2 at.% 정도의 Cl이 존재하였다.

그림 5에 470°C에서 성장한 ZnS 박막을 Ar<sup>+</sup> ion gun으로 200 Å씩 식각하면서 Cl LVV AES peak의 깊이 분포 분석을 수행한 결과를 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnS 성장공정에서 H<sub>2</sub>S pulse 및 N<sub>2</sub> purge가 마지막 step이었음에도 불구하고 Cl의 양이 ZnS 박막 내부에 비해서 표면에서 더 높았다. 박막 내의 Cl의 농도가 2 at.% 인데 반하여 표면에서는 5 at.% 이상이 검출

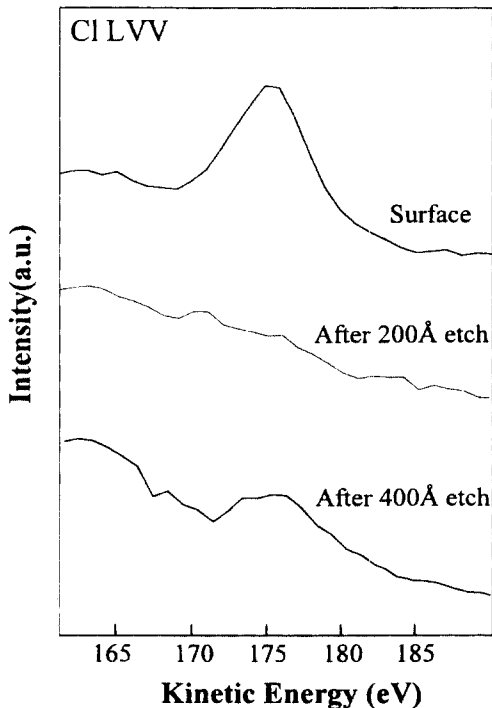


그림 5. 470°C에서 성장한 ZnS 박막의 Cl LVV Auger electron peak들의 깊이에 따른 변화.

되었다. 그리고 400 Å 이상의 깊이에 비하여, 표면으로부터 약 200 Å 정도 깊이에서는 Cl이 크게 감소한 것으로부터 Cl이 표면영역으로 이동하는 segregation 현상이 일어남을 짐작할 수 있다. 이와 같은 현상은 여러 시편에 대하여 반복하여 관찰되었는데 이는 시편제작 후 많은 시간이 경과되면서 Cl의 segregation이 진행되어 나타난 결과로 판단된다.

본 연구에서 얻은 ZnS의 성장 속도는 약 1 Å/cycle로서 다른 연구 결과들에서 얻은 0.9-1.3 Å/cycle과 잘 일치한다. 발표된 연구 결과 들이 성장 속도가 서로 약간씩 다른 것은 purge gas 인 질소의 유량이나 purge 시간, reactor 압력 등이 그림 1(b)와 그림 1(d)의 precursor, 휘발성 반응생성물의 탈착 속도에 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 그리고 성장 속도는 본 실험 조건 범위 내에서는 성장 온도에 무관하게 거의 일정하였다. 이는 ALE 공정이 self-limiting 표면 포화 반응에 의해 진행되기 때문으로 ALE 성장의 특징 중의 하나이다.

이상에서 성장온도에 따른 ZnS의 결정성, Cl 유입량의 변화, Cl의 거동을 살펴보았다. 이에 더하여 가장 중요한 박막 특성 중의 하나인 미세구조를 SEM과 TEM을 사용하여 분석하였다.

그림 6에 400°C에서 성장한 ZnS 박막의 SEM 표면사진과 단면 사진을 소개하였다. 그림 6(a)의 SEM 표면사진은 morphology가 잘 보이도록 45° 기울여서 촬영하였다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnS 박막의 표면이 매우 평탄하고 두께가 균일하였다. 표면 평탄도와 두께 균일도는 성장온도 500°C에서도 마찬가지로 매우 우수하였다. 또한 그림 6(b)의 SEM 단면사진에 의하면 ZnS 박막이 기둥 모양의 미세구조를 가지며 성장하는 것을 알 수 있다.

ZnS 박막의 단면구조를 보다 잘 관찰하기 위하여

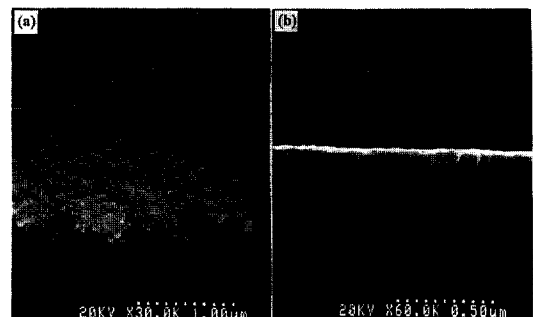


그림 6. 400°C에서 성장한 ZnS 박막의 (a) 표면 및(b) 단면의 미세구조를 보여주는 SEM 사진.



그림 7. 500°C에서 ALE 방법으로 성장한 3000 Å 다결정 ZnS의 단면 미세구조를 보여주는 TEM 단면 사진.

TEM을 사용하여 단면을 분석하였다. 그림 7에 제시한 500°C에서 성장한 ZnS 박막의 TEM 단면사진에 의하면 다결정성 ZnS가 interlayer와의 계면에서부터 수백 Å 정도의 직경을 가진 기둥모양으로 성장하였는데 이는 기존의 화학 증착법의 경우 계면의 작은 결정 핵으로부터 박막이 성장함에 따라 점차 grain size가 커지는 현상과 매우 다른 것이다. ELD 소자에 응용할 때 ALE로 성장한 ZnS 박막이 특성이 더 우수한 이유는 결정성이 기둥모양으로 성장하여 양 전극 사이에서 전자가 가속되기에 용이한 구조를 가지기 때문으로 판단된다[4].

ZnS가 EL 현상을 나타내기 위해서는 발광 중심이 되는 원소들을 도핑 해야 하므로 발광중심 원소들을 도핑한 후의 ZnS의 결정성과 precursor로부터의 불순물 도입을 확인하는 일이 매우 중요하다. 본 연구에서는 녹색 EL 형광체로 많이 연구되고 있는 ZnS:Tb 박막의 결정성과 Tb를 0.5 at.% 정도 도핑하는 과정에서 precursor로부터 불순물이 도입되는 지를 살펴보았다. 일반적으로 가장 적절한 Tb의 농도는 0.5-1.0 at.% 정도인 것으로 알려져 있다. 그림 8에 Tb를 0.5 at.% 도핑한 ZnS:Tb 박막의 결정성을 보여주는 XRD data를 소개하였다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnS:Tb가 매우 우수한 hexagonal 2H 결정성을 나타내며, 500°C에서 성장한 ZnS와 동일한 결정 상태를 보였다. 이로부터 Tb의 원자 크기가 Zn에 비해 크고 원자가가 +3으로서 +2인 Zn와 valence mismatch가 있음에도 불구하고 ZnS 모재료의 결정 성장에 부정적인 영향을 크게 미치지 않은 것을 알 수 있다.

Tb(TMHD)<sub>3</sub>는 Tb이 3개의(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 이온과 킬레이트 상태로 결합하고 있으므로 박막 성장 과정 중에 C, O 원자들이 박막 내에 불순물로 도입될 가능성이 있다.

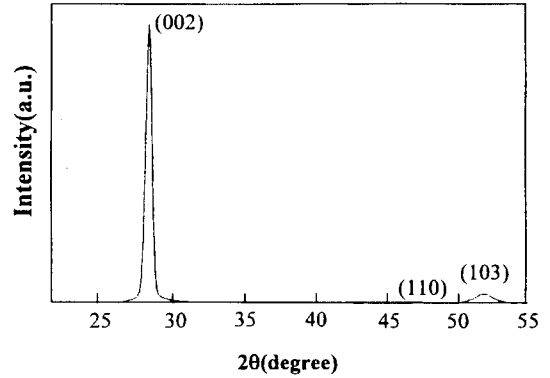


그림 8. 470°C에서 성장한 ZnS:Tb 박막의 결정성을 보여주는 XRD data.

이를 확인하기 위하여 AES를 사용하여 약 3500 Å 두께의 ZnS:Tb 박막 내 C, O의 존재 여부를 관찰하였다. 그림 9(a)에는 C KLL AES 스펙트럼을, 그림 9(b)에는 O KLL AES 스펙트럼을 제시하였다. AES는 표면감도가 높은 분석 기술이므로 분석 장비 내로 장입되기 전 대기 중에 노출됨으로써 형성되었을 산화 층과 표면오염 층을 제거하기 위하여 Ar<sup>+</sup> ion gun으로 ZnS:Tb 박막을 표면에서부터 약 1000 Å 식각해 낸 후 C, O의 존재를

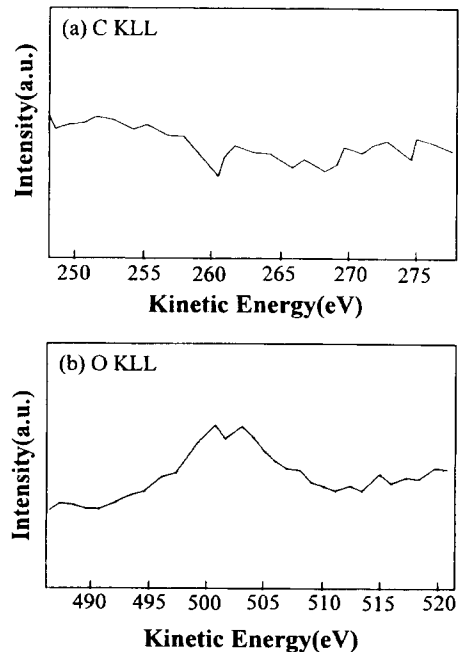


그림 9. ZnS:Tb 박막의 1000 Å 깊이에서의 AES 스펙트럼: (a) C KLL AES 스펙트럼; (b) O KLL AES 스펙트럼.

분석하였다.

그림 9(a)의 C KLL AES 스펙트럼은 ZnS:Tb 박막 내부에 C이 AES 분석 감도 범위 내에서는 존재하지 않는 것을 보여주고 있다. 반면 그림 9(b)의 O KLL AES 스펙트럼은 약 1 at.%의 O가 박막 내에 분포하고 있음을 보여주고 있어 precursor로부터 O가 ZnS:Tb 박막 성장 공정 중에 도입되었음을 알 수 있다. ZnS:Tb의 성장 공정은 10 cycle의 ZnS 성장과 1 cycle의 Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 성장 과정을 수백 회 반복하는 방법으로 수행하였다. 이 때 Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 성장 단계에서만 O이 도입될 것이나, 1 cycle 당 성장되는 Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>의 두께는 0.1 Å 이하이며, 분석 시 sampling depth가 수십 Å이므로 O는 ZnS:Tb 박막 내에 균일하게 분포하고 있는 것처럼 나타난다. 이상의 결과는 extended x-ray absorption fine structure 분석 결과에 근거하여 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S의 존재를 주장한 Y. Charreire *et al.*의 보고 내용과 잘 일치한다[9]. 그리고 L. Niinisto *et al.*은 다른 금속 TMHD 화합물의 경우에도 금속 이온과 O간의 결합이 강해서 O중 일부는 S와 치환되지 못하고 잔존하는 것으로 보고하고 있다[10]. Tb 대 O의 비가 0.5로서 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S의 stoichiometry와 일치하지 않으나 이는 AES 분석 방법의 실험 오차에 의한 것일 수 있으며, 또한 일정량의 O이 다른 결합 상태로 존재할 가능성도 배제할 수 없다.

이상의 그림 8과 그림 9에서 보인 바와 같이 소량의 Tb과 O의 존재는 ZnS hexagonal 2H 결정상의 형성을 거의 방해하지 않았다. 그리고 본 논문에 실험 데이터를 제시하지는 않았으나, O의 도입이 배제되는 타 성장 기술의 결과들과 비교해 볼 때 ZnS:Tb ELD 소자의 휘도 측정 결과도 O의 존재가 휘도를 감소시키지 않음을 확인해 주었다.

산소가 박막에 유입될 수 있는 또 다른 가능성으로서 ZnCl<sub>2</sub>의 수분을 매우 빨리 흡수하는 특성 때문에 수분을 다량 함유하고 있는 경우를 고려할 수 있다. 이 가능성을 확인하기 위하여 동일한 조건에서 성장한 undoped ZnS 박막의 AES 분석을 수행하였으나, 분석 결과 O이 전혀 감지되지 않았으므로 그 가능성을 완전히 배제할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 Traveling wave reactor ALE 방법으로 매우 균일하며, hexagonal 2H 구조의 특성이 우수한 박

막이 성장됨을 확인하였다. 성장온도가 증가할수록 ZnCl<sub>2</sub> precursor에 기인한 Cl 유입량이 감소하고 결정성이 우수한 박막이 성장되었다. 성장온도 400°C에서 약 9%, 500°C에서 약 1%의 Cl이 유입되었으며, 박막 내 유입된 Cl은 표면으로 segregation 현상을 나타내었다. ALE 성장 공정 중에 수% 정도의 많은 Cl이 ZnS 결정 내에 잔류하는 이유는 Cl<sup>-</sup> 이온 반경이 1.81 Å으로서 S<sup>2-</sup> 이온 반경, 1.84 Å과 매우 유사하기 때문으로 판단된다.

또한 Tb precursor로 Tb(TMHD)<sub>3</sub>을 이용하여 ZnS:Tb 박막을 성장하였을 때 0.5 at.%의 Tb을 포함한 박막의 경우 precursor가 포함하고 있는 O, C 중에서 C은 거의 포함하고 있지 않았으나 O은 약 1 at.% 포함되어 있음을 확인하였다. ZnS:Tb 박막이 Tb과 소량의 O을 함유하고 있음에도 불구하고 박막의 결정성은 hexagonal 2H 구조로서 동일한 온도에서 성장한 ZnS 박막의 결정성과 비교하여 거의 열화되지 않은 것으로 관찰되었다.

본 연구 결과에 의하면 traveling wave reactor ALE 성장 방법으로 성장온도 470°C에서 ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, 그리고 Tb(TMHD)<sub>3</sub>를 precursor로 이용하여 ELD 형광 막으로 활용이 가능한 정도의 우수한 특성의 ZnS:Tb 박막을 성장할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신부의 1997년도 출연연구과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. Y.A. Ono, "Electroluminescent Displays", Chap. 6 (World Scientific, 1995).
2. T. Suntola, "Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanics and Dynamics", edited by D.T. Hurlle, Chap. 14, Elsevier Science, B.V., Amsterdam (1994).
3. M. Leskela and L. Niinisto, "Atomic Layer Epitaxy", edited by T. Suntola and M. Simpson, Chap. 1, Blackie and Son Ltd., Glasgow and London) (1990).
4. C.N. King, in Digest of 1996 Int'l Workshop of Electroluminescence, 1996, pp. 375-380.
5. T. Suntola and J. Hyvarinen, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 177 (1985).

6. S.J. Yun, K.-H. Lee, J. Skarp, H.-R. Kim and K.-S. Nam, *J. Vac. Sci. Technol.* **A16**, 2993 (1997).
7. P. Soininen, personal communication.
8. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
9. Y. Charreire, A. Marbeuf, G. Tourillon, M. Leskela, L. Niinisto, E. Nykanen, P. Soininen, and O. Tolonen. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 619 (1992).
10. L. Niinisto and M. Leskela, *Appl. Surf. Sci.* **82/83**, 454 (1994).