

저전압구동 ZnS:Mn EL device의 제작 및 전기 광학적 특성 조사

김재범 · 김도형 · 장경동 · 배종규 · 남경엽 · 이상윤 · 조경제 · 장훈식 · 이현정 · 이동욱
경북대학교 물리학과

Fabrication of the Low Driving Voltage ZnS:Mn EL Device and Investigation of its Electro-optical Properties

JB Kim, DH Kim, KD Chang, JK Bae, KY Nam, SY Lee, KJ Cho, HS Chang, HJ Lee, and DU Lee
Kyungpook National University 702-701

(2000년 1월 5일 받음, 2000년 3월 21일 최종수정본 받음)

초 록 ZnS:Mn TFEL device를 전자선 진공증착법으로 제작하여 전기광학적 특성에 관하여 조사하였다. Ta₂O₅ 박막의 산소 결핍에 따른 정전용량을 측정하기 위하여 산소분위기에서 열처리된 Ta₂O₅를 절연층으로 사용한 EL 소자의 발광시작전압은 24~28V이고 색도 좌표값 X=0.5151, Y=0.4202인 황동색 발광을 하였다. Ta₂O₅를 절연층으로 사용한 소자가 저전압에서 구동이 가능하므로 EL 소자의 실용화가 기대된다.

Abstract ZnS:Mn TFEL devices were fabricated by electron-beam evaporation method and then the electro-optical properties were investigated. To investigate the capacitance which was due to oxygen vacancy of the Ta₂O₅ thin film, AES(Auger Electron Spectroscopy) and C-F(capacitance-frequency) measurements were used. It was found that the capacitance was decreased by annealing the Ta₂O₅ film in oxygen ambience. From EL emission measurement, we observed the EL emission spectrum which had the peak range from 550nm and 650nm. This emission is associated with the transition from ⁴T₁(⁴G) first excited state to ⁶A₁(⁶S) ground state in the 3d⁵ energy level configuration of Mn²⁺ occurs. The threshold voltage of EL device with Ta₂O₅ insulator layer was found to be 24V~28V. The CIE color coordinates of these emission are X=0.5151, Y=0.4202 which is yellowish orange emitting. The EL device using Ta₂O₅ insulator layer can be driven with a low voltage which is beneficial to the practical application.

Key words : EL, Electroluminescence, Photoluminescence, ZnS:Mn, Thin Film

1. 서 론

전기장 발광현상(Electroluminescence, 이하 EL)은 1936년 Destriau¹⁾가 ZnS:Cu 분말에서 처음 전기장 발광 현상을 발견한 이래 TFEL(Thin Film EL) 소자의 구동전압을 감소시키는 문제는 ACTFEL(Alternating Current Thin Film EL) 소자의 개발이후 지속적인 관심의 대상이 되어왔다. TFEL 소자는 전기적으로 용량소자이므로 전기장 인가시 각 층의 정전용량의 역수에 비례하는 전압이 분배되므로 동일한 조건의 형광막 사용시 소자의 구동전압을 낮추기 위해서는 절연박막의 두께를 줄이는 방법과 유전율이 높은 물질을 사용하는 방법이 있으나, 전자의 경우에는 박막의 결함이 생기기 쉬워 한계가 있기 때문에 고유전율 특성을 갖는 새로운 물질을 개발하는 것이 바람직하다. Ta₂O₅ 박막의 경우 작은 누설전류 특성과 고유전율 특성으로 인해 고집적도를 요하는 반도체 분야에서 많은 연구가 진행되어 왔다. 또한 EL소자 응용시 효율면에서 우수한 특성이

기대되며, 특히 수분에 강한 특성을 가지고 있어 EL소자의 안정성이 예견되는 바이다. 본 연구에서는 작은 누설전류 특성과 고유전율 특성을 가지고 있는 Ta₂O₅ 절연 박막의 전기 광학적 특성에 관하여 조사하였고 저전압에서 구동이 가능한 이중절연구조의 박막 EL소자를 제작하여 그 전기 광학적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 절연막과 발광막을 전자선 진공 증착기(Electron-Beam Evaporator, Leybold-Heraeus UNIVEX 300)을 사용하여 표 1의 조건하에서 증착하였고 후면 금속전극은 저항선 가열 진공 증착기(Thermal Evaporator, NRC 3115)를 사용하여 증착하였다. ZnS계의 이온화에너지가 2~4eV이므로 내부전계가 약 10V/cm 일 때 결정입자가 수백 Å 정도가 되어야 한다. 2000Å 이하의 ZnS는 결정입자가 수백 Å에 이르지 못해 Dead layer로 알려져 있어서 ZnS계의 결정입계와 EL소자의 내부전계를

Table 1. Preparation condition for Ta₂O₅ and ZnS thin films.

Deposited material	Sub.Tem. (°C)	Vacuum (10 ⁻⁶ torr)	Deposition rate (Å/s)	Deposition thickness (Å)	Deposition method
Ta ₂ O ₅	Room Tem.	1~2	1.2~1.5	3000	Electron Beam
	100				
	150				
	200				
ZnS:Mn(6N) (0.5w%)	Room Tem.	1~2	2.5~3.5	7000	Electron Beam
	100				
	150				
	200				

고려하여 7000 Å으로 고정하였다. 절연층은 얇을수록 좋으나 박막의 균열을 고려하여 3000 Å으로 고정하였다.^{2,3)}

3. 측정 결과

그림 1은 기판 온도 변화에 따른 증착된 Ta₂O₅ 절연막의 X선 회절 양상을 나타낸 것이다. Ta₂O₅ 절연막의 경우 상온에서 200 °C까지 기판온도를 변화시켜 보았으나 비정질 상태를 유지하였다. 일반적으로 Ta₂O₅박막의 결정화는 450~600 °C에서 이루어지며, 다결정 구조 형성시 누설전류가 급격하게 증가하는 특성이 나타난다고 보고되고 있다.^{4,5)} 그림 2는 ZnS:Mn 발광층의 기판온도에 따른 X선 회절 양상을 나타낸다. 실온과 100 °C에서 성장시킨 막에서는 zinc blend 구조의 (111)면과 (220)면이 동시에 나타나다가 기판온도 150 °C에서부터 (220)면이 사라지고 (111)면이 강하게 나타난다. (111)면은 28.720°에서 나타나며 (220)면은 47.710°에서 나타난다.

그림 3은 ZnS:Mn 발광층의 X선 회절양상에서 조사된 기판온도 T_{sub}에 대한 (111)면의 반치폭(Full Width Half Maxium) Δ2θ와 결정입자크기(Crystallite size)를 나타

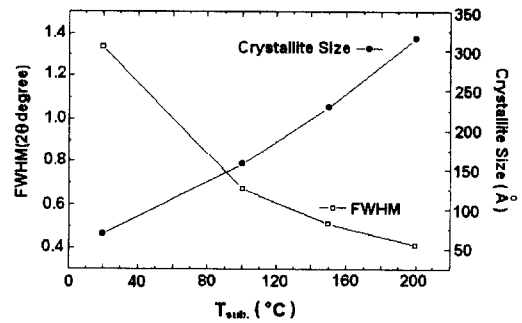


Fig. 3. A Substrate Temperature dependence of FWHM and Crystallite size in ZnS:Mn thin films.

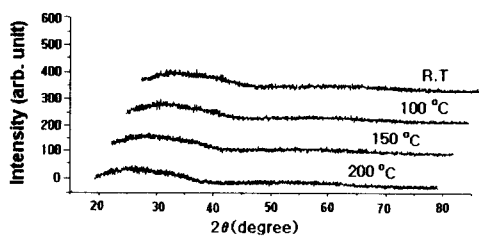


Fig. 1. X-ray diffraction (Ta₂O₅ thin films).

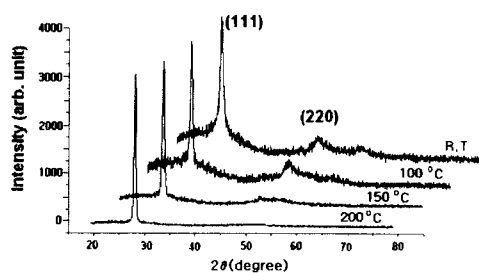


Fig. 2. X-ray diffraction (ZnS:Mn thin films).

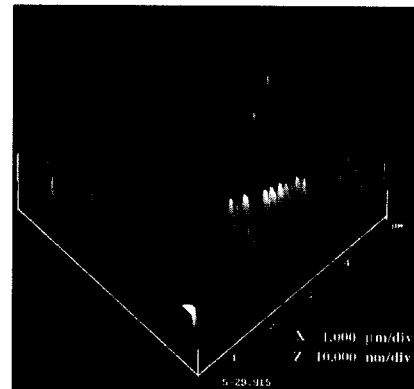


Fig. 4. AFM image of Ta₂O₅ thin films.(Sub. Temp. : 100 °C)

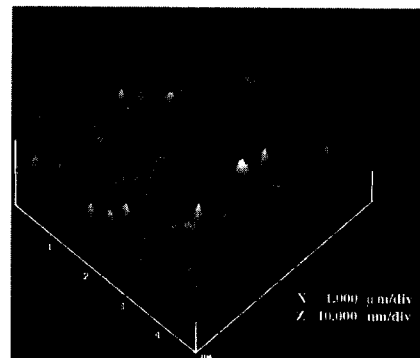


Fig. 5. AFM image of ZnS:Mn thin films.(Sub. Temp. ; 200 °C)

낸다. 결정에 변형 없고 미소 결정의 크기가 균일하고, 회절선의 폭의 크기가 결정입자의 크기에만 기인한다고 가정하면, 결정입자크기는 $D_{hkl} = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta)$ 식에 의해서 알

수 있다. 여기서 D_{hkl} 은 결정입자크기이고, λ 는 X-선의 파장이고, β 는 반치폭이며, θ 는 회절각이다. 기판 온도가 증가할수록 $\Delta 2\theta$ 는 상온과 100°C에서 제작한 발광막의 경우 반치폭이 1.333에서 0.672로 감소하였다. 기판온도 150°C에서는 반치폭이 0.509이었으며 기판온도 200°C에서 제작한 발광막은 반치폭이 0.411로 감소한다. 또한 제작한 ZnS:Mn 박막의 결정입자크기는 기판온도가 상온에서는 69Å, 100°C에서는 157Å, 150°C에서는 229Å, 200°C에서는 315Å으로 증가하였다. 이 정보로부터 기판온도가 증가할수록 막의 결정성이 좋아짐을 알 수 있다. 그림 4와 그림 5는 원자력간 현미경 (AFM)을 사용해서 성장시킨 Ta₂O₅박막 및 ZnS:Mn 박막의 표면 거칠기를 측정된 것이다. 측정된 Ta₂O₅ 박막의 평균 거칠기는 1.241~2.534nm였으며 기판온도가 증가할수록 표면 거칠기가 증가하였다. ZnS:Mn 박막은 기판온도의 증가에 따라 1.194~5.551nm의 표면거칠기를 나타내었다.

그림 6과 그림 7은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer

(Varian, Australia, CARY 5G)를 사용해서 절연막과 발광막의 가시광선 영역의 투과성을 측정한 결과를 각각 나타낸 것이다. Ta₂O₅ 절연막은 기판온도에 상관없이 80% 이상의 높은 투과율을 가지고 있다. 발광막은 두께가 절연막에 비하여 두꺼우므로 간섭과 소멸이 많이 일어나나 역시 80% 이상의 높은 투과율을 가지고 있다.

그림 8은 glass/Ta₂O₅ 구조 박막의 산소의 결핍량을 측정하기 위하여 산소분위기에서 열처리를 수행하지 않은 Ta₂O₅박막의 AES (SAM-I(600))를 측정된 것이다. 열처리를 수행하지 않은 Ta₂O₅박막에서는 산소가 74.0%이고 30분 열처리를 수행한 박막에서는 74.4%, 60분간 열처리를 수행한 박막에서는 75.1%로서 산소분위기에서 열처리를 수행함으로써 Ta₂O₅박막의 산소 빈자리를 채워주고 있음을 알 수 있다. 즉 증착시 산소의 결핍이 약 1%정도 일어남을 알 수 있다.

그림 9는 산소분위기에서 열처리를 수행하지 않은 Ta₂O₅ 박막과 산소 분위기에서 30분, 60분 동안 열처리를 한 Ta₂O₅박막의 주파수에 따라서 측정된 정전용량을 나타낸 것이다. 1kHz의 주파수에서 산소분위기에서 열처리시간을 증가할수록 정전용량은 감소하고 있다. 이러한 현상은 특별한 경우에 Ta₂O₅박막은 유전율이 60 이상이 된다고 보고하고 있는데 Ta₂O₅박막의 내부 구조의 변화 때문이거나 혹은 박막 증착시 흔히 나타나는 산소 부족으로 발생한 트랩에 트랩된 전자에 기인한다고 보고되고 있다.^{4,6,7)}

그림 10은 열처리를 수행하지 않은 것과 산소 분위기에 서 30분, 60분 열처리를 수행한 Ta₂O₅박막의 I-V 특성을 나타낸 것이다. 열 처리를 하지 않은 박막은 약 5MV/cm (DC 15V)에서 절연 파괴가 일어난다. 30분 열처리를 수

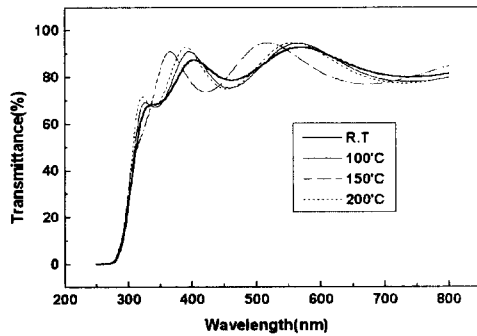


Fig. 6. Transmittance of Ta₂O₅ thin films.

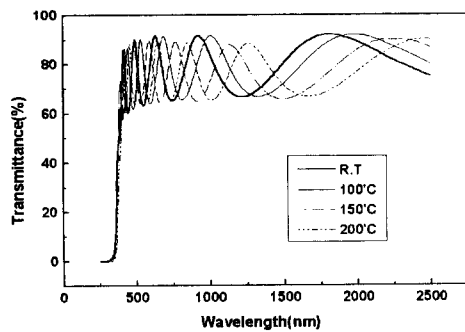


Fig. 7. Transmittance of ZnS:Mn thin films.

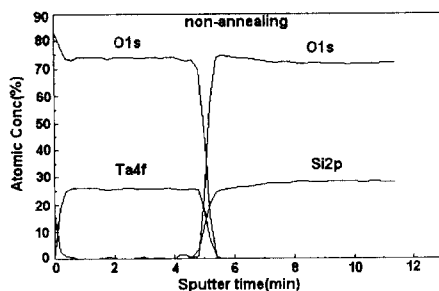


Fig. 8. AES depth profile of Ta₂O₅ thin films (non-annealing).

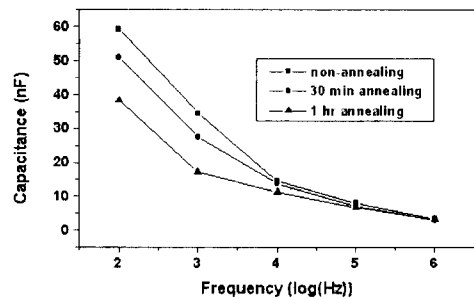


Fig. 9. The C-F measurement of Ta₂O₅ thin films.

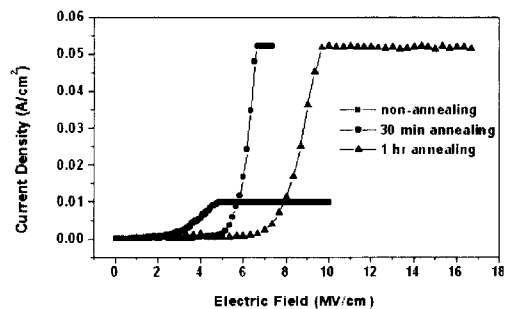


Fig. 10. The I-V measurement of Ta₂O₅ thin films.

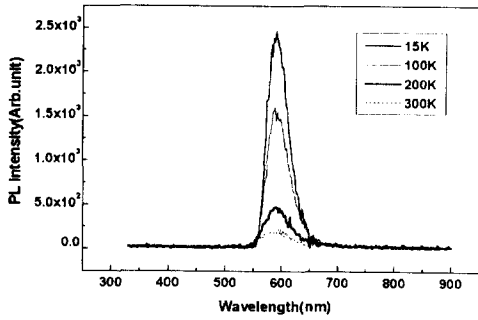


Fig. 11. PL spectra as a function of temperature. (ZnS:Mn thin films)

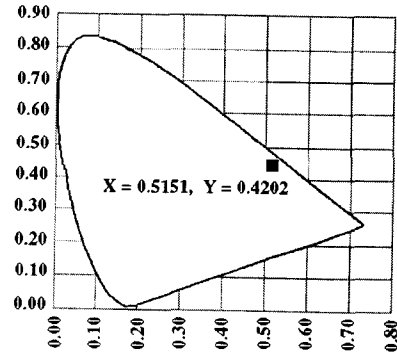


Fig. 14. CIE Color Coordinate.

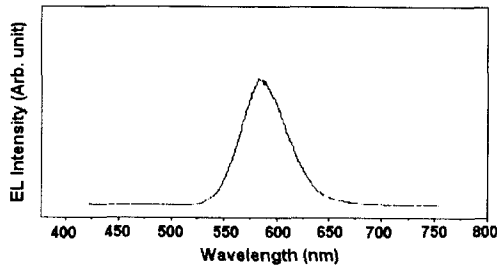


Fig. 12. EL emission spectra of ZnS:Mn EL devices.

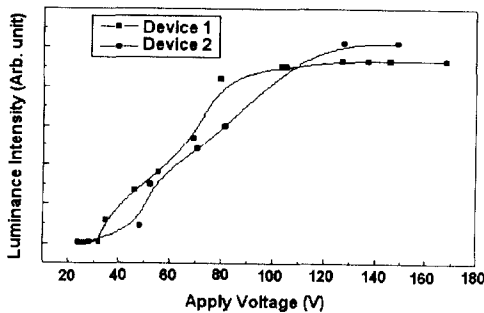


Fig. 13. Luminance-voltage(L-V) characteristics of ZnS:Mn EL devices.

행한 Ta₂O₅ 박막은 약 6.5MV/cm (DC 20V)에서 절연 파괴가 일어났으며 60분간 열처리를 수행한 Ta₂O₅ 박막은 약 9MV/cm (DC 30V)에서 절연파괴가 일어났다. Ta₂O₅ 박막은 산소분위기에서 열처리를 수행함으로써 절연파괴가 일어나는 전압이 높아짐을 나타낸다. 즉 산소분위기에서의 열처리에 따라 절연 내압이 커짐을 나타내고 있다.

그림 11은 glass/ZnS:Mn(7000 Å) 구조의 박막을 제작하여 측정온도 15K, 100K, 200K, 300K에서 측정한 광발광 (Photoluminescence) 결과를 나타낸 것이다. 저온으로 갈수록 광발광 세기(PL Intensity)는 증가하였으며 발광 파장은 550~650nm로 부드러운 가우시안형의 발광을 나타내었다. 최대 발광파장은 580nm~590nm에서 나타났

다. 그림 12는 제작한 device의 전기장발광(EL) 측정 결과이다. 광발광 측정에서와 마찬가지로 세기가 약한 550nm~650nm의 전기장 발광 파장을 가지며 측정된 전기장발광

피크는 Mn²⁺ 이온의 3d⁵ 여기준위인 ⁴T₁(⁴G)에서 3d⁵ 기저준위인 ⁶A₁(⁶S)로의 내각전자전이 피크이다. 최대여기파장은 588 nm이었다.

그림 13은 제작한 EL소자의 인가전압에 따른 발광 휘도의 변화를 나타낸 그림이다. 측정은 암실에서 수행하였으며 인가 주파수는 1kHz로 고정하였고 측정된 시료(cell)는 지름이 2.45mm인 원형 점(dot)으로 제작하였다. 휘도계는 MINOLTA사의 LS-100 모델을 사용하였으며 휘도계와 측정 시료와의 거리는 1.1m로 고정하였다. 제작한 EL 소자는 발광 시작 전압이 24~28V였으며 150~170V에서 절연파괴되었다. 그리고 그림 14는 CIE 색도좌표를 측정된 것을 나타낸다. 색도좌표값은 X=0.5151, Y=0.4202이었다.

4. 결 론

Ta₂O₅ 박막의 산소 결핍량에 따른 정전용량을 측정하기 위하여 AES와 주파수에 대한 정전용량을 측정된 결과 산소분위기에서 열처리를 수행함으로써 정전용량은 100Hz 일 때 59nF에서 37nF으로 감소하였고 산소의 결핍량은 줄어들었다. 이는 증착시 생긴 산소의 빈자리에 트랩된 전자가 절연층의 유전율을 증가시켰으며 이러한 결과를 바탕으로 산소분위기에서 열처리하지 않은 Ta₂O₅를 절연층으로 사용하여 전기장발광소자를 제작하였다. 인가전압에 따른 휘도를 측정된 결과 24~28V의 저전압에서 구동이 가능하였다. 전기장 발광 스펙트럼을 측정된 결과 550nm~650nm의 전기장발광 스펙트럼의 파장과 색좌표 X=0.5151, Y=0.4202를 나타내었다. 측정된 전기장 발광 스펙트럼의 파장은 Mn²⁺ 이온의 3d⁵ 여기준위인 ⁴T₁(⁴G)에서 3d⁵ 기저준위인 ⁶A₁(⁶S)로의 내각전자전이 피크이다. Ta₂O₅를 절연층으로 사용한 소자는 휘도는 낮지만 구동전압이 낮으므로 휘도를 개선한다면 소비전력 등의 장점이 많으므로 전기장발광소자의 실용화에 기여 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 교육부 기초과학육성연구비(1998-015-D00097)의 지원에 의한 것임. 또한 본 연구는 기초과학지원연구소 대구분소장비 및 광주분소장비를 이용하여

완성되었으므로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Destriau, J. Chem. Phys. (France) **33**, p.587 (1936).
2. H. Sasakura, H. Kobayashi, S. Tanaka, J. Mita and H. Nakayama, J. Appl. Phys. **52**, 6910 (1981).
3. V. Marrello and A. Onton, IEEE Tans. Elec. Dev. ED-27, 1767 (1980).
4. Sumu. Shibata, Thin Solid Film. **277**, 1 (1996).
5. G.S. Oehrlein et al, J. Appl. Phys. **55**, 3715 (1984).
6. V. Mikhaelashvili, Y. Betzer, I. Prudnikov, M. Orenstein, D. Ritter, and G. Eisenteln, J. Appl. Phys, Vol. 84, 6447 (1998).
7. H. Sawada and K. Kawakami, J. Appl. Phys. Vol. 86, 956 (1999).