

Hot Wall 법의 반복 증착에 의해 제작한 ZnS:Mn 박막 엘렉트로루미네센스의 특성

이 상 태*

Characteristics of Zns:Mn Thin Film Electroluminescences Prepared
by a Repeated Deposition of Hot Wall Method

Sang-Tae Lee*

Abstract		〈목 차〉
1. 서 론	2. 실험방법과 측정	3. 실험결과 및 고찰 4. 결 론 참고문헌

Abstract

A new technique to grow a manganese-doped zinc-sulfide(ZnS:Mn) has been proposed using the repeated deposition of the Hot Wall method. The optical characteristics and crystallinity for the ZnS and ZnS:Mn thin films deposited on a quartz glass substrate by the method were investigated. Also, The ZnS:Mn thin film elctetoluminescent devices were fabricated by the method to study luminescence characteristics. All films showed (111)-oriented cubic structure. By the repeated deposition, the deposition rates were decreased, and the optical characteristics and crystalline properties were improved, which clarifies that the method is effective to deposit the thin films with good crystallinity. Futhermore, the crystallinity was more improved by the doping of Mn. Only one peak emission at around 585nm originating from Mn luminescent center is observed in the photoluminescent and electroluminescent spectra of ZnS:Mn films and the luminance of the ZnS:Mn-based thin film electroluminescent devices was obtained below 60cd/m². The optical and crystalline properties, luminescence characteristics are discussed in terms of the effects of the repeated deposition and Mn-doping.

* 한국해양대학교 운항시스템공학부

1. 서 론

II-VI족 화합물인 ZnS는 3.5eV이상의 금지대 폭을 가짐으로써 표시장치의 형광체 재료로 널리 알려져 있다. 특히, 고부가가치의 표시장치로서 망간(Mn)을 첨가한 황화아연(ZnS) 박막 electroluminescence(TFEL)가 실용화되었으며[1], 이 후 박막의 특성을 개선하기 위하여 다양한 방법의 제조기술에 의하여 제작·연구되고 있다[2, 3].

Hot Wall(HW)법은 증발관의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하게 하고 이것이 응집되어 막으로 성장하는 방법으로, 열역학적으로 평형상태에 가까운 조건하에서 성장시킴으로써 양질의 박막을 얻을 수 있다[4].

본 연구에서는 HW 증착장치에 의해 외부로부터 Sulfur(S)를 공급하면서 기판 이동기구를 사용하여 성장과 중단을 반복하는 방법(반복 성장)에 의해 석영 기판 위에 ZnS 박막을 제작하였다. 이 방법에 의해 박막을 성장시킴으로써 원자의 퇴적과정에서 S의 결손을 포함한 불안정한 원자의 결합이 중단과정에서 해소됨으로써 보다 완전한 결정성장이 기대된다. 이 방법으로 성장시킨 ZnS 박막과 ZnS 박막의 성장과정 중 Mn을 첨가한 ZnS:Mn 박막에 대하여 기판이동의 유무에 따른 박막의 물리적·광학적 특성을 측정함으로써 반복 성장이 박막의 물성에 미치는 영향을 분석·검토하였다. 또 이 방법에 의해 발광층인 ZnS:Mn을 증착한 박막 EL을 제작하고 Mn 첨가 온도와 Mn 첨가 시간의 변화에 따른 발광특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법과 측정

본 실험에서는 1×10^{-4} Pa의 초기 진공도를 가질 수 있는 고진공 저항 가열식 HW 증착장치를 사용하였다. HW 증착장치에 관한 일반적인 사항은 이미 보고되었다[4]. 진공 증착실에는 4개의 증발관과 기판 훌더를 가지고 있다. 기판 훌더는 외부의 컴퓨터에 의해 제어되는 펄스 모터에 의해 회전되도록 되었다. Fig. 1은 증착실의 상부에서 본 기판의 이동경로를 나타내고 있다. 4개의 증발관 중 본

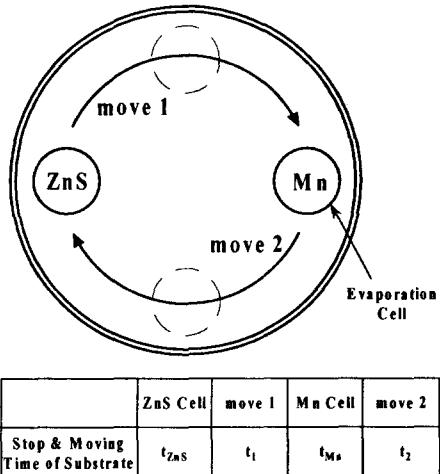


Fig. 1. The diagram of movement of substrate. The time chart of stopping and moving of substrate is also shown.

실험에서는 그림과 같이 ZnS의 증발관과 Mn 증발관 등 2개를 사용했으며, ZnS 박막의 제작시는 ZnS 증발관만을 사용했다. 기판으로 석영 유리 기판을 사용했으며, Fig. 1과 같이 회전시킴으로써 증착과 중단을 반복했다. ZnS의 증착은 Mn 증발관을 비우고 연속 회전시키는 시간이 중단시간으로 된다.

박막재료는 5N의 ZnS 분말과 4N의 Mn 분말을 이용했다. 또한 ZnS 증발관 위에는 S를 보충하기 위하여 S의 공급관이 설치되어 있다. 이 공급관은 외부에 있는 저항 가열방식의 S 탱크와 연결되어 있으며, 증기 상태의 S가 증착실로 공급되도록 되었다. 증착시의 진공도는 S 공급관에 설치된 밸브에 의해 조절했으며 본 실험의 경우 진공도는 2×10^{-2} Pa로 일정하게 유지했다. 증착시의 기판온도는 450°C, ZnS 증발관 온도는 800°C로 일정하게 하고, Mn 증발관의 온도는 600 및 650°C로 하였다. 장입하는 분말은 분말중에 포함되어 있는 가스의 배출 및 증발량의 안정화를 위해 증착시의 온도보다 높은 850°C의 온도로 1시간동안 증발관에서 예가열을 행했다.

ZnS:Mn 박막의 제작시 Mn 농도의 제어는 (a) Mn 첨가시간을 일정하게 하고 Mn 온도를 변화시키는 즉, Fig. 1에서 ZnS 10초 증착-회전 3.5초

-Mn 3초 증착-회전 3.5초를 반복하면서 Mn 증발관의 온도를 600 및 650°C로 하는 방법과 (b) Mn 첨가온도를 650°C로 일정하게 하고 Mn 첨가시간을 2, 3, 5, 10초로 변화시키는 방법을 이용했다.

TFEL 소자는 기판위에 sputtering에 의해 투명 전극 및 Al_2O_3 절연층을 제작하고 형광층을 이 방법에 의해 제작한 후 다시 Al_2O_3 절연층 및 저항 가열방식에 의해 Al전극을 제작한 전형적인 2중 절연구조로 하였다.

제작된 박막은 He-Ne 레이저광($\lambda=3136\text{\AA}$)을 이용한 반사간섭법(Multiple Beam Interferometry)으로 두께를 측정했으며, 광학적 특성을 평가하기 위해서 UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 투과 스펙트럼을 측정했다. 박막의 배향성과 결정성을 평가하기 위하여 X선 회절(XRD)을 측정했다. 본 실험에 사용한 X선 회절장치는 2-Axis Diffractometer로 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ ($\lambda=1.5405\text{\AA}$)의 파장을 이용했으며 측정범위 2θ 는 $20\sim60^\circ$ 로 했다. photoluminescent(PL) 스펙트럼은 325nm의 발광 피크를 갖는 He-Cd 레이저로 여기하여 측정했으며 EL 스펙트럼 및 휘도, 이동전하밀도-인가전압 특성에는 5kHz의 pulse파 전원을 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성장특성

Fig. 2에 기판이동이 ZnS 박막의 증착속도에 미치는 영향에 대하여 나타낸다. 증착시간은 120분으로, 기판 이동횟수는 0회 즉 기판의 이동이 없이 연속해서 120분 증착한 경우와, 1회의 증착시간을 각각 50초, 25초 및 10초로하고 기판의 이동시간을 5초로 일정하게 할 때 기판을 ZnS 증발관 위로 이동시키는 횟수이다.

기판 이동횟수를 증가시킴에 따라서 증착속도는 작게된다. 그러나 증착속도의 변화는 지수 함수적으로 증감을 나타내는 ZnS 증발관의 온도나 기판 온도의 변화에 의한 것보다는 대단히 작았다[5]. 이것은 성장중단을 행함으로써 성장중의 박막표면의 불안정한 부분이 기판표면의 압력변화에 의해 재

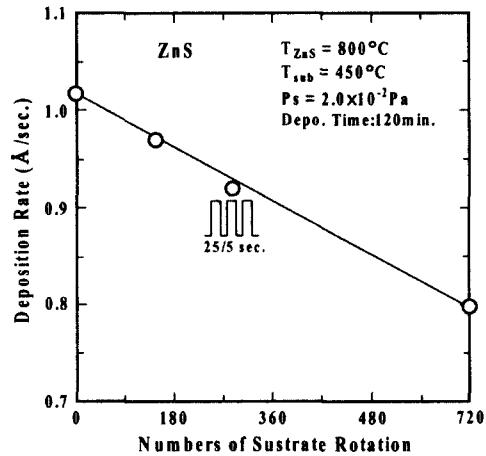


Fig. 2. The dependence of growth rate on numbers of substrate rotation.

증발하기 때문이라고 사료된다.

Fig. 3은 무첨가의 ZnS 박막과 Mn을 첨가한 ZnS:Mn 박막의 증착속도를 나타낸다. Mn 첨가온도를 일정하게 하고 ZnS 10초 증착-회전 3.5초-Mn 2, 3, 5, 10초 증착-회전 3.5초를 반복하면서 첨가시간을 변화시킨 경우의 증착속도이다. 또한 Mn의 증착시간을 3초로하고 Mn의 가열온도를 변

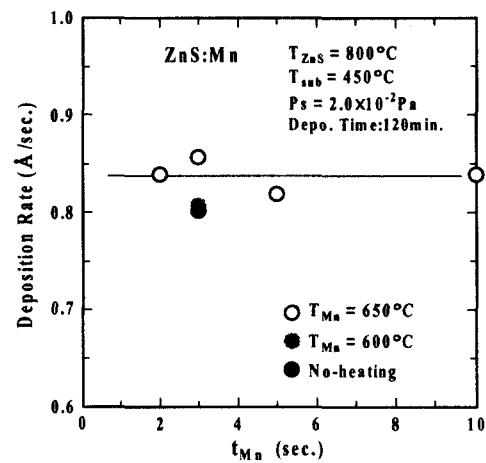


Fig. 3. The dependence of growth rates on Mn-doping time. The variation of growth rates on Mn cell temperature is also shown.

화시킬 경우의 값도 나타낸다. Mn의 첨가시간을 변화 또는 Mn의 가열온도를 증가하여도 증착속도에는 거의 변화가 없다. 이것은 기판에 도달하는 Mn이 불안정한 결합을 하고 있는 Zn를 치환하거나 또는 결합으로 되어 있는 자리에만 증착될 뿐 S의 공급이 없기 때문에 MnS와 같은 새로운 박막의 퇴적은 이루어지지 않기 때문이라고 사료된다.

3.2 광학적 특성

ZnS 박막의 광학적 특성에 성장중단이 미치는 영향에 대하여 조사하기 위하여 기판이동을 행한 경우와 행하지 않은 경우 및 Mn 증발관의 온도를 변화시키면서 제작한 ZnS 박막의 투과 스펙트럼을 Fig. 4에 나타낸다. 스펙트럼의 상승 부분의 기울기는 기판 이동을 행한 경우가 약간 급격해지며 또한 Mn의 첨가에 의해 기울기는 수직에 가까워짐을 알 수 있다. 또한 가열온도가 높은 경우 가장 급격한 상승 스펙트럼을 나타내어 광학적 특성이 양호함을 시사하고 있다.

Fig. 5는 투과 스펙트럼의 흡수단에서 계산한 박막의 금지대 폭(energy gap, Eg)을 나타낸다. 파선은 동일조건에서 기판을 회전시키지 않고 성장시킨 ZnS 박막의 Eg이다. ZnS의 Eg는 실온에서 3.54eV로 보고[6]되고 있으나 본 연구의 경우 전체적으로 이 값보다 약간 작거나 거의 이론 값에 접근하고 있음을 알 수 있다. 이것은 기판 회전 즉, 성장중 일정시간 정지시키는 시간동안 구성 원자는 박막 표면에서 확산을 통하여 불완전한 결합을 하고 있던 부분이 해소됨으로써 상당 부분의 결합이 해소되기 때문이라고 사료된다. 이 결과는 Fig. 2에서 증착속도가 기판의 회전에 의해 낮아지고 있는 것과 잘 일치하고 있다. 또한, Mn의 가열온도의 증가에 의해 Eg는 증가하여 박막중의 결합이 다소 개선되고 있음을 시사하고 있다. 그러나 Mn의 첨가시간에 의한 Eg의 변화는 2초와 3초의 경우는 변화가 없으나 5초부터는 Mn의 증착시간이 증가하면 미미하게 감소하였다. 이것은 기판이 어느 시간 이상 Mn의 증기압에서 머무르게 되면 Mn의 확산에 의해 Zn가 Mn으로 치환됨으로써 나타나는 것으로 사료된다.

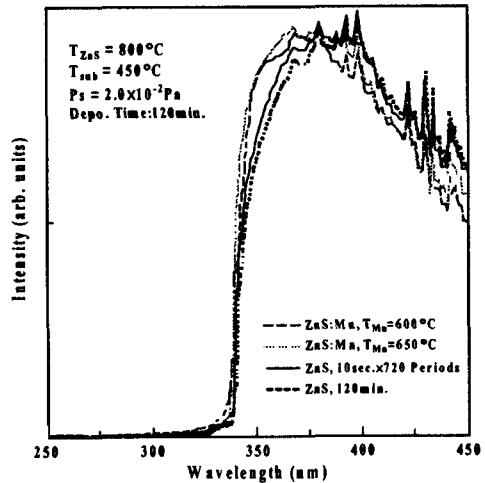


Fig. 4. Transmittance spectra of ZnS and ZnS:Mn thin films.

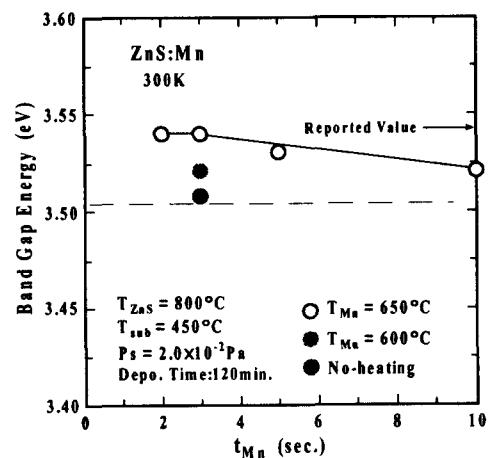


Fig. 5. The dependence of energy band gap on Mn-doping time and Mn cell temperature. The dotted line indicates the Eg of ZnS film prepared without stopping.

3.3 결정구조와 결정성

제작한 박막의 결정구조 및 결정성을 평가하기 위하여 X선 회절을 측정했다. ZnS 박막은 350°C 정도의 온도에서 제작하는 경우 입방체 구조로 되며, 500°C 정도의 고온에서 제작하는 경우 육방정계 구

조를 취하는 것으로 알려져 있으나[7], 450°C의 온도에서 제작한 본 연구에서는 모두 입방체인 (111)면에 주 배향하는 zincblende 구조로 되었다. Fig. 6은 ZnS 박막과 ZnS:Mn 박막의 XRD 패턴에서 구한 (111)면의 피크 강도의 비와 반치폭(FWHM: full width at half maximum)을 나타낸다. 강도비는 20~60°의 회절 각에서 보여지는 (111), (200), (220) 및 (311) 회절 피크 강도와 주 배향면 (111) 회절피크 강도와의 비를 나타낸 것이다. 점선은 기판을 회전시키지 않고 성장한 ZnS 박막의 값이다. 본 실험에서 중단없이 제작한 ZnS 박막을 포함하여 전체적으로 상당히 양호한 박막이 제작되었음을 알 수 있다. 더욱이 주 배향성 및 FWHM은 기판 이동을 행하면서 제작한 박막의 쪽이, 그리고 Mn 가열온도를 증가할수록 양호하다. 또한 성장시간에 따른 변화는 10초의 경우 반치폭이 0.15°로 가장 양호하고 5초의 경우가 악화되었음을 알 수 있다. Zn과 Mn의 이온 반경이 8%정도인 점을 고려하면 10초의 경우 Mn이 격자간에 위치하는 불순물이 아니라 Zn 위치에 치환됨으로써 Fig. 5에서 Eg가 작아지더라고 결정성에는 별로 영향을 미치지 못하고 있음을 의미한다. 5초의 경우는 이와는 반대의 현상이 관찰되는 데, 이것은 투과 스펙트럼의 기울기가 완만하게 나타나고 있는 것으로 판단하여 Mn의 일부가 격자간의 불순물로써 존재함으로써 나타나는 결과로 추론되나, 이 부분에 대하여는 투과 현미경 등에 의한 정밀 분석이 필요하다고 사료된다.

3.4 PL/EL 발광 특성

ZnS:Mn 박막의 발광 특성을 고찰하기 위하여 PL과 EL 스펙트럼을 측정했다. Fig. 7은 325nm의 발광 피크를 갖는 He-Cd 레이저로 여기하여 실온에서 측정한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이며, Fig. 8은 5kHz의 pulse와 전원으로 구동한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다.

박막 EL에서 ZnS에 첨가된 Mn²⁺이온은 3d⁵의 내각전자의 천이에 따른 주황색의 발광이다. Mn²⁺의 3d⁵ 에너지 준위의 배열은 ⁶S(⁶A₁)의 기저상태와 ⁴G(⁴T₁)의 첫 여기상태를 갖는다. 따라서 입방체

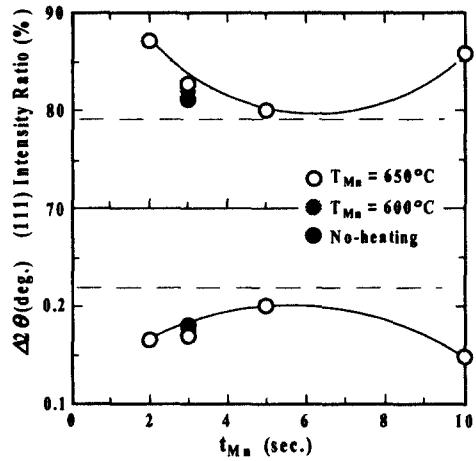


Fig. 6. The dependence of (111) intensity ratio and FWHM on Mn-doping time and Mn cell temperature. The dotted line indicates those of ZnS film prepared without stopping.

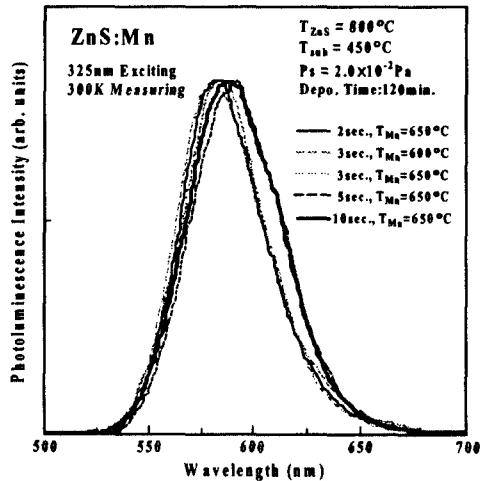


Fig. 7. The dependence of photoluminescent spectra on Mn-doping time and Mn cell temperature.

및 육방정계 ZnS:Mn에 있어서 각각 585 및 580nm 부근의 피크를 갖는 발광은 ⁴G(⁴T₁)에서 ⁶S(⁶A₁)으로의 천이에 기인한다[8].

그럼에서 PL 및 EL 스펙트럼은 박막에 따라 약간의 파장의 이동이 있으나 대체로 581~588nm에

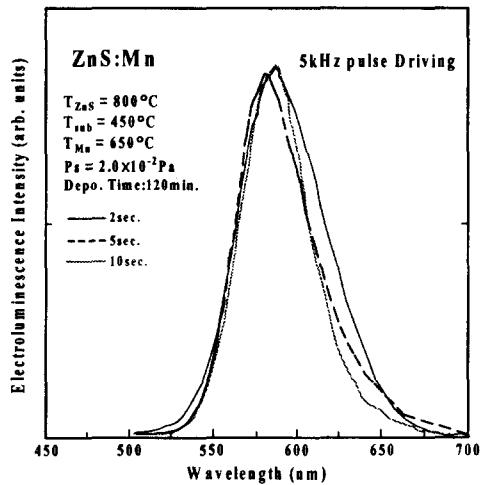


Fig. 8. The dependence of electroluminescent spectra on Mn-doping time.

서 피크가 관측됨으로써 입방체 구조의 박막임을 알 수 있다. 또한 어느 박막에서나 단일 피크만이 관찰됨으로써 Mn의 단일 발광, 즉 Mn-Mn 쌍(pair) 또는 결합 등에 의한 발광이 없음을 시사하고 있다.

Fig. 9는 5kHz의 pulse파 전원으로 구동한 ZnS 및 ZnS:Mn 소자의 휘도 및 이동전하밀도-인가전 압특성을 나타낸다. ZnS의 경우 이동전하가 흐름과 동시에 휘도가 관측되고 있으나 ZnS:Mn 소자에서는 종축의 단위를 고려하면 이동전하가 흐르기 시작하는 전압과 휘도의 상승은 약간 다르게 나타나고 있다. 따라서 박막 EL 소자는 발광중심으로 첨가한 전이원소의 발광이 관측되는 전압보다도 낮은 전압에서 이동전하가 흘러 모체의 발광이 일어나는 것으로 사료된다. 또한, 무첨가 EL 소자에 비하여 ZnS:Mn 소자의 경우 임계전압이 약 40V정도 낮으며, 휘도는 10배정도 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 이 휘도는 보고된 값[3, 9]보다도 현저히 낮은 값이다. 조건을 달리한 소자에서도 Fig. 9와 대등한 결과를 나타냈다.

ZnS:Mn 박막에 있어서 휘도는 모체의 결정성뿐 아니라 특히 Mn의 농도에 직접적으로 좌우되고 있으며, 최적 Mn 농도는 0.5at%로 알려지고 있다 [9]. 즉, 이 이하의 농도에서는 농도의 증가에 따라

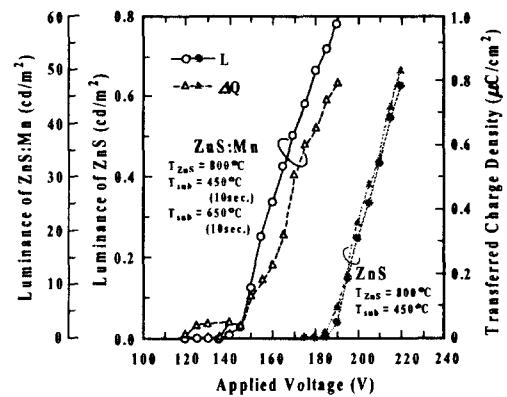


Fig. 9. Luminance, transferred charge density versus applied voltage characteristics for ZnS and ZnS:Mn TFEL devices.

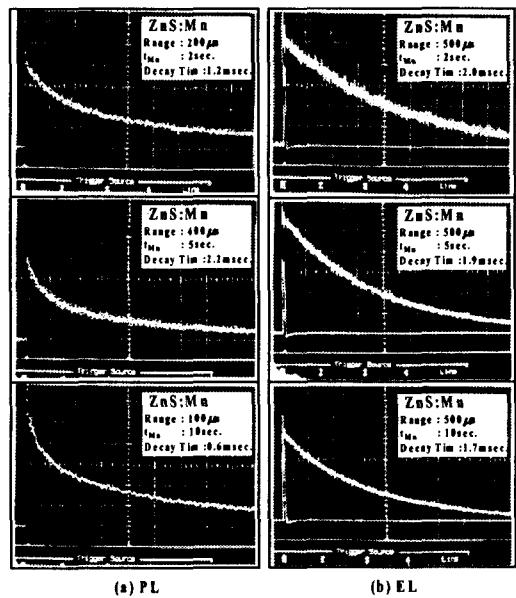


Fig. 10. PL and EL decay waveform for ZnS:Mn thin films prepared at $T_{sub}=450^{\circ}\text{C}$, $T_{ZnS}=800^{\circ}\text{C}$ (10sec.) and $T_{Mn}=650^{\circ}\text{C}$ (t_{Mn} sec.).

휘도는 급격히 증가하나 이 이상에서는 Mn-Mn 쌍에 의해 휘도는 감소한다. 또한 일반적으로 박막 EL 소자에서 고휘도 발광을 나타내는 Mn 농도가 0.5at%인 ZnS:Mn 박막의 PL 발광 감쇠시간은 약

0.4ms 정도이며, Mn의 농도가 낮으면 감쇠시간이 길게 된다[10].

따라서, 본 실험에서의 박막의 Mn 농도를 조사하기 위하여 발광 감쇠파형을 고찰하였다. Fig. 9(a)와 (b)에 50Hz의 펄스파로 구동한 각 소자의 PL 및 EL의 발광 감쇠파형을 나타낸다. PL의 경우 0.6~2.2ms, EL의 경우 1.7~2.0ms의 감쇠시간을 나타내고 있으며, 이러한 감쇠시간은 고 휘도를 나타내는 박막의 경우와 비교하여 상당히 긴 시간임을 알 수 있다. Mn의 첨가시간이 10초인 경우가 PL 및 EL의 감쇠시간이 각각 0.6ms와 1.7ms로 가장 짧았으며 이 박막이 본 실험에서의 박막중에서 가장 휘도가 높게 나타내는 것은 감쇠시간과 Mn의 농도와의 관계를 잘 설명하고 있다. 또한 Mn 농도가 0.7at% 이상이 되면 Mn-Mn쌍에 의한 단파장에서의 PL 발광이 나타난다고 보고되고 있다 [3]. Fig. 7에서 언급했듯이 단일 피크의 발광만이 관측됨으로써 본 실험에서 얻은 ZnS:Mn 박막은 박막중의 Mn 농도가 어느 것이나 대단히 낮은 것으로 사료된다. 따라서, 본 실험에서의 Mn의 농도는 감쇠시간으로부터 계산하면 최적 Mn 농도보다 현저하게 낮은 0.1at%정도로 추정되며, 박막의 결정성의 향상에도 불구하고 이러한 저 Mn 농도로 인하여 저 휘도의 결과를 가져왔을 것으로 사료된다. 이 부분에 대하여는 앞으로 정확한 박막중의 Mn 농도의 측정이 요구되며, 또한 본 실험 방법에 의한 박막의 제작시 최적의 Mn을 첨가하는 방법에 대하여 연구가 필요하리라 본다.

4. 결 론

본 연구에서 기판 이동에 따른 ZnS 박막 및 ZnS 박막을 성장시키는 도중에 기판 이동을 행하여 Mn을 첨가한 ZnS:Mn 박막을 증착하여 이들 박막의 특성에 대하여 고찰하고, ZnS:Mn TFEL 소자를 제작하여 발광특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판이동 즉, 성장중에 박막의 형성을 중단함으로써 양질의 박막을 제작하는 수단으로 유효함을 확인하였다.

2. 기판이동에 따라 증착속도는 감소하였다.
3. 광학적 특성 및 결정성은 기판의 이동에 의해, 그리고 Mn의 첨가에 따라 개선되었다.
4. Mn의 첨가시간 및 가열온도에 따른 PL 및 EL 스펙트럼은 대등한 경향을 나타내어 585nm 부근의 단일 피크를 보였다.
5. EL 소자의 휘도는 현저히 낮은 최대 $60\text{cd}/\text{m}^2$ 를 나타냈으며, 이것은 Mn 농도가 낮았기 때문이라 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) M. Takeda, Y. Kanatani, H. Kishishita, T. Inoguchi, K. Okano, "Practical Application Technologies of Thin-film Electroluminescent Panels", Digest of 1981 SID International Symposium, (1981), pp57-62.
- 2) R.O. Tornqvist, J. Antson, J. Skarp, V.P. Tanninen, "How the ZnS-Mn Layer Thickness Contributes to the Performance Of Ac-thin-film EL Devices Grown by Atomic Layer E", Digest of 1983 SID International Symposium, (1983), pp128-132.
- 3) A. Mikami, K. Terada, K. Okabayashi, K. Tanaka, M. Yoshida, S. Nakajima, "Chemical vapor deposition of ZnS:Mn electroluminescent films in a low-pressure halogen transport system", j. Crystal Growth, 110, (1991), pp.381-394.
- 4) 허성곤, "Hot Wall법에 의한 ZnS 박막의 제작과 특성에 관한 연구", 석사학위논문, (2000).
- 5) K. Ohmi, Y. Yamano, S.T. Lee, T. Ueda, S. Tanaka, H. Kobayashi, "Growth and characterization of SrS/ZnS multilayered electroluminescent thin films grown by hot wall technique", J. Crystal Growth, 138, (1994), pp.1061-1065.
- 6) R. C. Dorf, "The Electrical Engineering Handbook", CRC Press, Inc., p.2534, 1993.
- 7) Y.A. Ono, "Electroluminescent Display", World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd., (1995), pp.70-81.

- 8) Y.R. Lee, A.K. Ramdas, R.L. Aggarwal, "Origin of the Mn²⁺ optical transition in Mn-based II-VI dilute magnetic semiconductor", Physical Review, 33, (1986), pp.7383-7385.
- 9) 猪口敏夫, "エレクトロルミネセンスディスプレイ", 産業図書, (1991), pp.50-53.
- 10) J. Benoit, P. Benalloul, A. Geoffroy, C. Barthou, "Decay of the yellow emission of Mn²⁺ in AC thin film electroluminescent devices", Physical Review, 33, (1986), pp.7383-7385.