

II-VI족화합물반도체 EL 소자의 발광특성

Electroluminescence of II-VI Thin Film EL Device

이 철 준

원자력과

Abstract

In this study, Emphasis is given to II-VI thin film material such as ZnS:Mn, Zn(S,Se):Mn, (Zn,Cd)S:Mn, ZnS:TbF₃, ZnS:SmF₃, SrS:Ce,Cl ZnS:Mn, ZnS:TbF₃ and SrS:Ce, were investigated their EL characteristics. The ZnS EL device with Mn concentration of 0.5wt% and TbF₃ concentration of 2.0wt% shows strongest emission intensity. It is considered the most effective luminescent center is obtained at an SmF₃ concentration of 1wt%. And the SrS:Ce,Cl with ZnS buffer layers has a maximum brightness and luminescent efficiency.

I. 서 론

Electroluminescence(EL)현상은 1936년 Destriau가 처음 발견하였으며 1968년에 D. Khang은 희토류 원소를 첨가한 LUMOCEN(Luminescence of Molecular Center)이라는 EL 소자를 만들어 활성제의 종류에 따른 빛의 다색화를 시도하였다[1,2]. 1974년 일본의 Sharp연구소에서는 활성층인 ZnS:Mn을 절연층으로 sandwich한 이중절연층 구조 AC 박막 EL소자를 제작하여 황등색 EL소자의 실용화에 성공하였다[3,4]. 이를 계기로 Full color EL 소자에 대한 요구가 대두되면서 희토류 원소를 활성제로 첨가한 여러 가지 EL 소자가 연구되었으나 아직 ZnS:Mn EL 소자 이외에는 밝기와 수명이 실용화 수준에 도달치 못하고 있다. 적색발광체로는 CaS:Eu, ZnS:Sm 등의 형광체가 주로 이용되고 있다. CaS:Eu 형광체의 박막은 고온의 기판온도에서 S를 동시에 증착하여야 되는 등 제작조건이 복잡할 뿐 아니라 Eu가 결정격자 내에서 받는 결정장의

영향으로 제작조건에 따라 발광 스펙트럼이 변하는 등의 어려움이 있다. 이에 반하여 ZnS:Sm 형광체는 비교적 낮은 기판온도에서 증착 하여도 좋은 결정막을 얻을 수 있고 발광휘도가 좋은 것으로 알려져 있다. 표 1.은 미래 칼라 디스플레이 소자로 연구 개발되고 있는 II-VI 박막형 EL 소자를 표시한다[5].

본 연구에서는 II-VI족 화합물인 ZnS:Mn, Zn(S,Se):Mn, (Zn,Cd)S:Mn, ZnS:TbF₃, ZnS:Sm,F, SrS:Ce,Cl 박막 EL 소자를 전자선 가열 증착기법으로 제작하였다. 활성층과 절연층 박막을 만들 때 기판온도, 활성층과 절연층의 두께, 열처리조건 및 발광 중심의 농도등을 달리하면서 여러 가지 sample을 제작하여 EL 특성을 조사하였다.

Table 1. Inorganic light emitting materials for II-VI EL devices.

Material	Emission colour
ZnS:Mn	yellowish red
ZnS:TbF ₃	green
SrS:Ce	bluish green
CaS:Eu	red
SrS:Pr	white
SrS:Ce, Pr	bluish white
(Ca, Sr)Ga ₂ S ₄ :Ce	blue
Zn _{1-x} MgxS:Mn/ZnS:Mn	broadband yellow
ZnS:Mn/SrS:Ce	yellowish white
CaS:Eu/SrS:Ce	white
SrS:Ce, Eu	white

II. 실험

제작된 박막 EL소자의 구조는 그림 1과 같다. 증착기판은 ITO(10Ω/□)막이 입혀진 Corning 7059유리를 기판으로 사용하여 절연층(Y₂O₃)/활성층/절연층(Y₂O₃)/전극(Al)의 순서로 연속 증착하였다. 투명전극 ITO 위에 절연층(Y₂O₃)증착시 기판온도는 200°C로 하여 1.0X10⁻⁶ Torr의 진공도를 유지하면서 300nm 두께의 막을 만들었다.

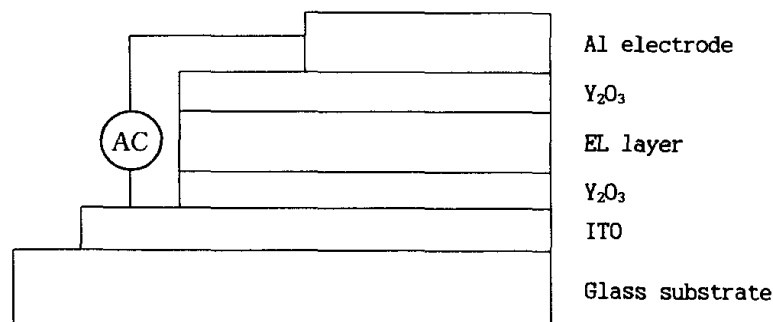


Figure 1. Structure of the AC thinfilm EL devices.

활성층은 ZnS(99,999%)에 활성제를 여러비율(0.1wt%-5wt%)로 혼합하여 1.0×10^{-2} Torr 의 진공조건에서 1100°C로 5시간동안 소성한 pellet을 증발원으로 사용하였으며 기판온도는 100°C에서 400°C까지 변화시키면서 25-30 nm/min의 증착율로 증착 하였다. 제작된 소자들의 형광층의 두께는 모두 800 nm 정도이며 이들의 결정성을 향상시키기 위해 증착후 진공중에서 500°C로 1시간동안 열처리하였다. 그 위에 또다시 절연층으로 Y₂O₃를 처음과 같은 조건으로 연속 증착 하였으며 이들은 모두 전자선으로 증착하였다. 배면전극으로는 알루미늄을 저항가열법으로 증착하여 사용하였다. 제작된 소자의 결정성은 Philip사 PW 1700 x-ray diffractometer로 조사 하였으며 사용된 x-ray 파장은 1.54Å의 CuK_α선이다. 발광특성은 Jarrel-Ash사 1/4 monochromator, Princeton Applied Research사 Model 1140A Quantum photometer, Keithley사 Model 616 electrometer 등으로 조사하였으며 측정장치는 그림 2.와 같다.

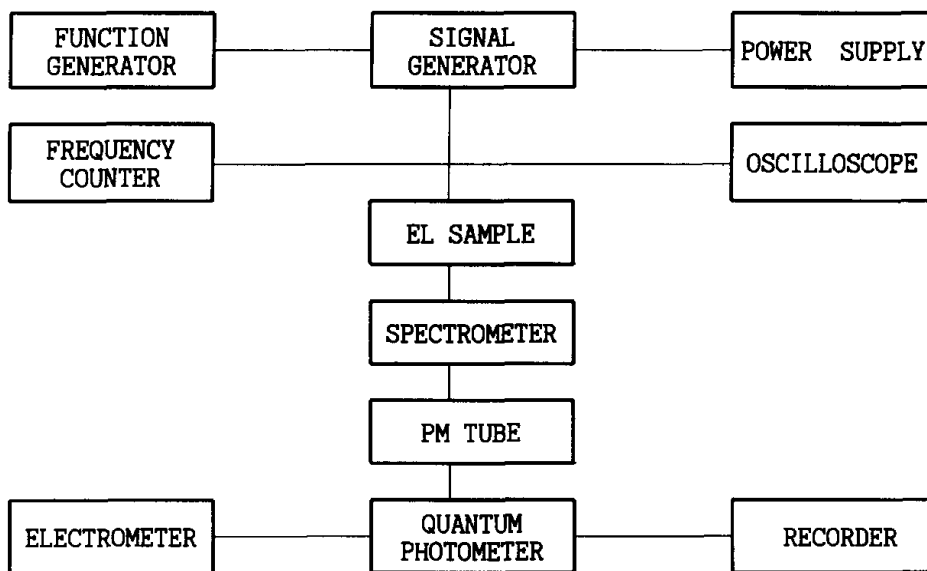


Figure 2. Blockdiagram of EL measurement system.

III. 실험결과 및 논의

ZnS:Mn막과 ZnS:TbF₃막의 x선 회절무늬분석 결과에서 cubic구조로 생각되는 (111)면 peak만이 나타나는 것으로 보아 결정면(111)면이 기판에 평행하게 자라고 있음을 알 수 있다 (그림 3.과 그림 4.). 또 ZnS(S, Se):막은 ZnS에 대한 ZnSe의 함량이 증가함에 따라 (111)면에 의한 peak 위치 $2\theta = 28.6^\circ$ 에서 ZnSe(111)면의 peak 위치가 $2\theta = 27.3^\circ$ 로 이동하며, (Zn,Cd)S:Mn막은 (111)면에 의한 peak가 ZnS(111) 면에 의한 peak가 ZnS(111)면에 의한 peak 위치 $2\theta = 28.6^\circ$ 에서 CdS(111)면에 의한 peak 위치 2θ

=26.7°로 이동한다(그림 5.와 그림 6.). 함량에 따른 회절 각의 변화를 조사해서 Zn(S,Se):Mn, Zn(S,Cd):Mn 활성층은 Vegard 의 법칙이 잘 적용한다는 것을 확인하였다. 이 결과로부터 이들 혼합물로 제작된 활성층 박막은 함량에 관계없이 mixed crystal이 잘 생성됨을 알 수 있다. 그림 7.과 같이 ZnS:SmF₃막의 경우에도 입방정구조의 다결정으로 증착되었으며 그림(111)면이 기판에 평행하게 성장되었다.

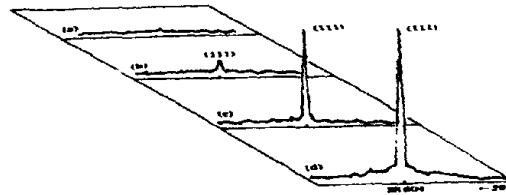


Figure 3. X-ray diffraction patterns of ZnS:Mn films : (a)100nm; (b)400nm; (c)600nm;(d)800nm.

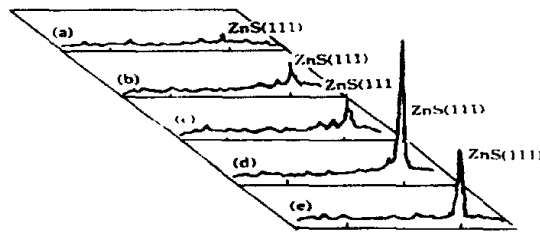


Figure 4. X-ray diffraction patterns of ZnS:TbF₃ films : (a)100nm; (b)200nm ; (c)400nm; (d)700nm; (e) 700nm, as deposited.

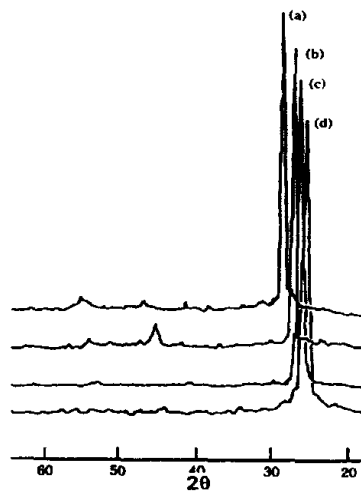


Figure 5. X-ray diffraction patterns of Zn(S,Se):Mn films : Mole ratio of ZnS:ZnSe. (a)10:0; (b)6:4; (c)4:6nm; (d)0:10.

SrS:Ce,Cl 형광층은 그림 8에서와 같이 2θ 가 25.9° , 30.5° , 42.6° , 50.4° , 53.0° 에서 peak를 갖고 있어, ASTM카드의 결과와 비교하면 증착막은 SrS의 cubic(NaCl구조)의 (111), (200), (220), (311), (222)면이다.

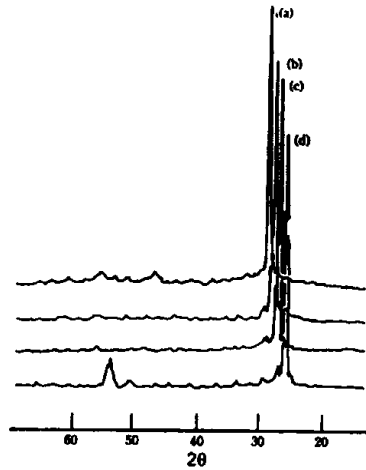


Figure 6. X-ray diffraction patterns of Zn(S,Cd):Mn films : Mole ratio of ZnS:ZnSe. (a)8:2; (b)6:4; (c)4:6; (d)2:8.

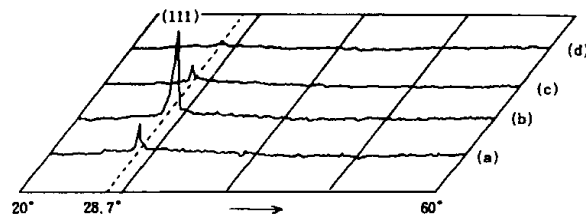


Figure 7. X-ray diffraction pattern of ZnS:SmTbF₃ films : (a)100nm; (b)200nm ; (c)400nm; (d)700nm; (e) 700nm, as deposited.

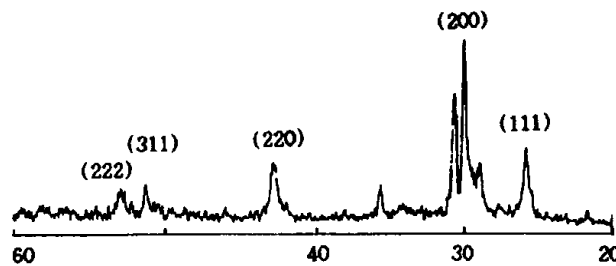


Figure 8. X-ray diffraction pattern of ZnS:SmTbF₃ films : (a)100nm; (b)200nm ; (c)400nm; (d)700nm; (e) 700nm, as deposited.

활성층은 열처리를 하지 않으면 EL 발광이 일어나지 않았으며 500°C 의 온도에서 1 시간동안 annealing 하여 발광효율이 좋은 박막소자를 얻을 수 있었다. 그림 9는

(Zn,Cd)S:Mn, Zn(S,Se):Mn, SrS:Ce,Cl, ZnS:SmF₃ 막의 Scanning Electron Microscope(SEM)사진이다. Annealing 효과는 x 선 회절무늬나 SEM을 이용한 막표면의 관측에서 보듯이 활성층의 결정성 향상과 grain 성장을 가져온다. 또한 결정결함을 없애고 발광중심이 제자리에 위치하는데 도움을 줄 것이다.

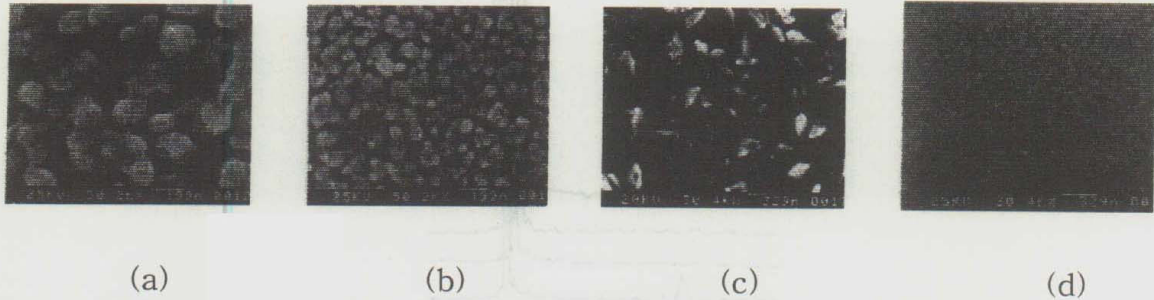


Figure 9. SEM photographs of EL thin films: (a)(Zn,Cd)S:Mn; (b)Zn(S,Se):Mn; (c)SrS:Ce,Cl; (d)ZnS:SmF₃.

발광중심을 여기 시키는 전자가 전기장 E에서 얻은 평균에너지는 활성층에서 전자의 평균자유행로를 λ 라 할 때, $eE\lambda$ 이다. 여기서 e는 전자전하이다. E는 인가전압에 따라 계속 증가하지 않고 10^6V/cm 에서 거의 일정하다[6]. 발광중심을 여기 하는데 필요한 에너지는 수 eV로서 이 정도의 에너지를 얻으려면 λ 가 500nm정도가 되어야만 한다. λ 는 grain 크기와 비슷하게 보아도 무방하다. 보통 열처리후의 grain 크기가 수백 nm 정도이고, 이를 이용한 EL 발광이 양호한 것을 보면 grain 성장이 발광에 중요한 역할을 하고 더 나아가 발광효율을 높이고 가동전압을 낮추는데 기여할 것으로 생각된다. 발광이 일어나기 시작하는 초기의 발광면을 현미경으로 관찰하면 발광은 국부적으로 일어나며, 구동전압을 차차 올리면 발광이 막 전체에 퍼진다. 이 발광부분은 좋은 조건을 갖춘 grain의 중심부분인 것으로 보여진다.

ZnS:Mn EL 소자의 발광 spectrum은 peak 파장이 584nm인 황등색 발광을 나타낸다. Mn 이온의 여기는 hot electron에 의한 발광중심의 직접 충돌로 여기된다. Mn 농도가 커지면 파장 650nm 부근에 작은 peak가 나타나는데 이것은 Mn의 복합중심에 의한 발광이다.[7]

ZnS:TbF₃의 발광 스펙트럼은 4가지 peak 군으로 분류되며 초록색 파장 영역인 545nm에서 가장 높은 이중형 peak를 나타내고 파장 480nm, 680nm, 630nm에서 작은 peak가 있다. 이 소자의 발광 mechanism도 hot electron에 의한 Tb 발광중심의 직접충돌여기로 생각된다.

일반적으로 (Zn,Cd)S:Mn 및 Zn(S,Se):Mn 떠 소자의 발광효율은 ZnS:Mn 보다 좋

지 못하다. 이와 같은 사실은 CdS나 ZnSe를 모체로하는 EL 소자는 원래 발광효율이 나쁘게 나타나고 또한 활성층 성분이 복잡해지면 격자부정이 심해 전자산란이 많아지기 때문이다. 한편 Zn(S,Se):Mn EL 소자와 (Zn,Cd)S:Mn EL 소자는 활성층의 bandgap이 감소하기 때문에 threshold 전압이 낮아진다.

교류전압을 가하면 처음 반주기 동안 전기장에 의해 가속된 전자들이 발광중심을 여기 시킨다. 대부분의 이들 전자들은 도중 붙잡히지 않고 활성층-절연층의 계면에 도달한다. 다음 반주기에는 전기장이 반대가 되고 이들 전자들은 활성층 내부에서 가속된 전자와 더불어 발광중심을 여기 시키는데 가세한다. 따라서 휘도는 계면에 축적된 전자수에 의존할 것이고 분극세기의 함수가 된다. 발광효율의 활성층 두께 의존성은 annealing 효과와 같은 면에서 고찰할 수 있다. 전자의 평균자유행로는 막의 두께보다 클 수 없으며, 따라서 막이 얇을수록 전기장(10^6V/cm 정도로 일정하다고 본다)에 의해서 가속되어 얻는 전자의 에너지는 작아진다. 발광중심을 여기 시키는데 충분한 에너지를 얻기 위해서는 막의 두께가 어떤 크기 이상이 되어야 한다. 이 크기는 400-500nm 정도로 생각되며 EL 발광을 보면 막의 두께가 500-700nm 정도에서 발광효율이 급격히 향상된다. ZnS막의 두께가 100nm일 때에는 열처리 후에도 x 선 회절무늬로 볼 때 결정성이 좋지 못하다. 이것은 ZnS와 Y_2O_3 의 격자상수가 다르기 때문이라 생각된다. 막의 두께가 증가함에 따라 cubic(111)면에 의한 x 선 회절세기가 증가하고 있으며 이것으로부터 결정성이 점차 좋아지고 EL 발광이 향상된다는 것을 알 수 있다.

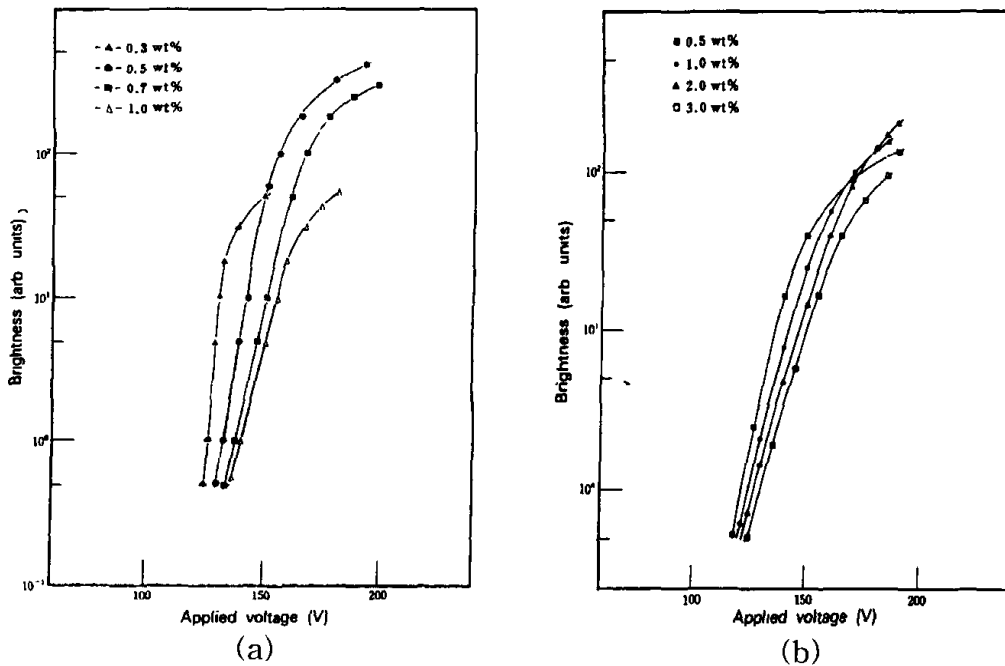


Figure 10. Dependence of emission intensity on (a) the Mn concentration of ZnS:Mn and (b) TbF_3 concentration of ZnS: TbF_3 active layer.

발광중심의 최적농도는 Mn은 0.5wt%, TbF₃는 2.0wt% 인 경우 가장 높은 휘도를 보였다(그림 10). 이 최적농도 이하의 영역에서는 발광중심의 농도증가에 따라 여기되는 발광중심이 많아져서 발광의 세기가 증가하고 최적농도 이상에서는 농도가 너무 커져서 hot electron 의 산란율이 커지거나 발광중심 사이의 상호작용으로 인한 비복사 천이가 일어나서 발광의 세기가 작아지는 것으로 생각된다. Mn과 TbF₃를 발광중심으로 하는 ZnS, ZnSe, CdS 및 이들의 혼합물인 Zn(S,Se), (Zn,Cd)S를 모체로하는 II-VI계 EL 소자에서도 비슷한 경향을 보인다. 그러나 최대 발광효율을 얻기위한 Mn 및 TbF₃의 발광중심의 농도에는 현재까지 실험결과로 보아 상당한 차이가 있는 것으로 나타났다. Tb의 농도가 Mn농도의 약 4배에서 최대 EL의 세기를 얻었는데 이 점에 대해서는 앞으로 많은 실험과 고찰이 필요하리라 생각된다.

그림 11.은 각각 ZnS:Mn(0.5wt%) EL 소자와 ZnS:TbF₃(2.0wt%) EL 소자의 활성두께를 parameter로하여 인가전압에 따른 휘도 특성을 나타낸다.

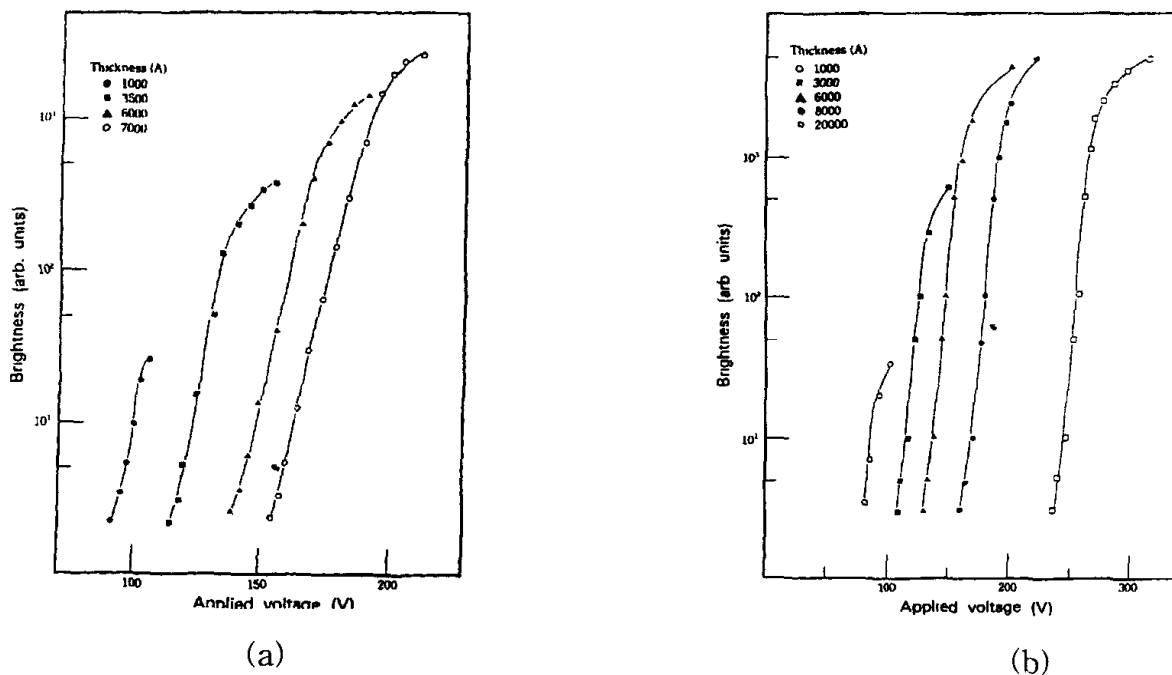


Figure 11. Emission intensity vs. applied voltage: The thickness of (a) ZnS:Mn film and (b) ZnS:TbF₃ films are taken as parameter.

ZnS:SmF₃ 박막 EL 소자는 Sm³⁺ 이온의 발광중심에 의한 발광으로 적색과장 영역인 650nm에서 최대 peak를 나타내고 600nm와 565nm에서도 작은 peak를 나타낸다. ZnS에 활성제로 첨가된 SmF₃의 농도가 1wt%인 형광체를 기판온도 200°C에서 증착하여 만든 EL 소자의 발광효율이 가장 크다. 활성제의 농도가 1wt% 보다 낮으면 격자내 형성된 발광중심의 농도가 적고 1wt% 보다 높으면 활성층의 결정성감소로 산란

확율이 증가하게 된다. 결정성은 증착시 기판온도가 200°C보다 낮거나 높으면 좋지 못하다. 이것은 증착한 형광막의 결정성과 발광중심의 농도 및 분포가 잘 이루어질 때 발광효율이 크다는 것을 말해준다. 주파수의 증가에 따라 휘도가 증가하는 것은 이동전하량의 증가에 의한 것이 아니고 carrier가 양쪽 계면을 왕복하는 횟수의 증가에 의한 것이다.

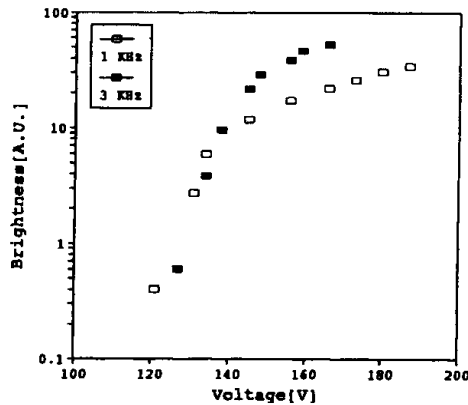


Figure 12. B-V characteristics ZnS:SmF₃ EL device for 1kHz and 3kHz ac voltage.

그림 12.는 발광의 최적조건(SmF₃ 농도 1wt%, 증착시 기판온도200°C)으로 만든 ZnS:SmF₃ 박막 EL 소자를 1kHz와 3KHz 정현파 교류로 구동할 때 인가전압에 따른 발광휘도를 나타낸다. 여기서 발광 문턱전압 V_{th} 는 B-V 특성곡선에서 휘도가 급격히 증가하는 부분을 회삽하여 전압축과 교점으로 정하였다. 소자의 문턱전압은 120V이며 휘도는 인가전압이 문턱전압을 지나면서 급격히 증가하다가 일정 전압에서부터 포화되어 가는 현상을 나타내며 발광휘도는 주파수에 의존하고 문턱전압은 주파수에 무관함을 알 수 있다.

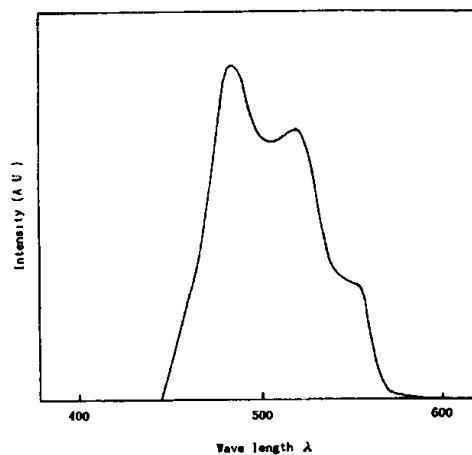


Figure 13. Emission Spectrum of SrS:Ce,Cl EL device.

그림 13은 이중 절연층구조의 SrS:Ce,Cl 박막 EL 소자의 발광 스펙트럼이다. 이소자의 발광은 Ce가 형성한 국소화된 발광중심에 의한 발광으로써 Ce^{3+} 이온의 천이에 의한 488nm와 520nm에 peak를 갖는다[7].

그림 14는 최대휘도는 ZnS 완충층을 사용하지 않은 경우 120 cd/m^2 이었으나 ZnS 완충층을 사용한 경우 450 cd/m^2 이다. 완충층은 활성층의 결정입자가 크게 성장게하 되고 결정성을 향상한다.

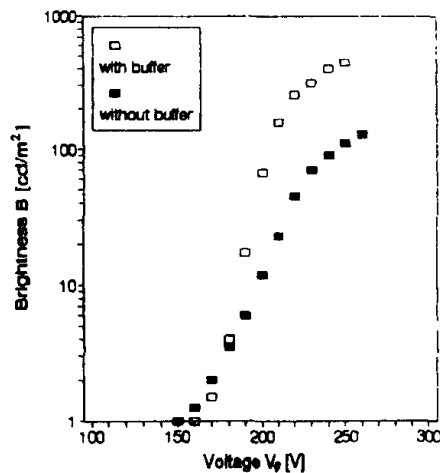


Figure 14. B-V characteristics for SrS:Ce,Cl EL devices with and without ZnS buffer layer.

2중계면(Y_2O_3/ZnS 및 $ZnS/SrS:Ce$)의 효과로 형광층에 주입되는 자유전자의 밀도가 증가되므로 발광휘도가 증가한다. 500Hz-20kHz의 주파수범위 에서 휘도는 전압 및 주파수에 비례하며, 발광효율은 전압 및 주파수에 무관하다. 발광효율은 완충층 유무에 따라 각각 0.12 lm/W , 0.06 lm/W 이었다. 이동전하밀도는 440nm 근방에 극대값을 가지며, 450nm 근방에 극대값을 갖는 PL 발광을 한다. 또한 형광체의 PL 발광에서 SrS 모체의 발광인 450nm에 peak를 갖는 발광은 관측되지 않고 Ce^{3+} 에 의한 발광이 관측되었다.

IV 결론

ZnS:Mn EL 소자는 발광중심 Mn의 농도가 0.5wt% 정도이고 활성층의 두께가 600-800nm일 때 EL 특성이 가장 우수하다. ZnS:TbF₃ EL 소자는 활성층의 두께가 600-700nm, 발광중심 TbF₃의 농도가 2.0wt%일 때 EL 특성이 가장 우수하다.

EL 스펙트럼은 ZnS:Mn EL 소자의 경우에는 황등색 영역인 파장 584 nm에서 peak가 나타나는 band spectrum이고, ZnS:TbF₃ EL소자는 초록색 영역인 파장 545nm에서 가장 강한 이중형 peak 와 3개의 subpeak를 갖는 spectrum이다.

Zn(S,Se):Mn, (Zn,Cd)S:Mn EL 소자에서 ZnS에 대한 ZnSe 또는 CdS의 조성비가 증가함에 따라 Zn(S,Se) Eh는 (Zn,Cd)S mixed crystal의 bandgap이 감소하고, EL 발광의 threshold voltage는 낮아져서 바람직한 현상이나 발광효율과 B-V hysteresis 특성은 나빠지는 경향이 있다.

ZnS:SmF₃ 박막 EL 소자는 Sm³⁺ 이온의 발광중심에 의한 발광으로 적색파장 영역인 650nm에서 최대 peak를 나타내고 600nm와 565nm에서도 작은 peak를 나타낸다. ZnS에 활성제로 첨가된 SmF₃의 농도가 1wt%인 형광체를 기판온도 200°C에서 증착하여 만든 EL 소자의 발광효율이 가장 크다. 활성제의 농도가 1wt% 보다 낮으면 격자내 형성된 발광중심의 농도가 적고 1wt% 보다 높으면 활성층의 결정성감소로 산란 확률이 증가하게 된다. 결정성은 증착시 기판온도가 200°C보다 낮거나 높으면 좋지 못하다. 이것은 증착한 형광막의 결정성과 발광중심의 농도 및 분포가 잘 이루어질 때 발광효율이 크다는 것을 말해준다. 주파수의 증가에 따라 휘도가 증가하는 것은 이동전하량의 증가에 의한 것이 아니고 carrier가 양쪽 계면을 왕복하는 횟수의 증가에 의한 것이다.

SrS:Ce,Cl 박막 EL 소자의 최대휘도는 ZnS 완충층을 사용하지 않은 경우 120 cd/m² 이었으나 ZnS 완충층을 사용한 경우 450 cd/m² 이다. 이소자의 발광은 Ce가 형성한 국소화된 발광중심에 의한 발광으로써 Ce³⁺이온의 전이에 의한 488nm와 520nm에 peak를 갖는다. 완충층은 활성층의 결정입자가 크게 성장되게하고 결정성을 향상한다. 2중계면(Y₂O₃/ZnS 및 ZnS/SrS:Ce)의 효과로 형광층에 주입되는 자유전자의 밀도가 증가되므로 발광휘도가 증가한다. 500Hz-20kHz의 주파수범위 내에서 휘도는 전압 및 주파수에 비례하며, 발광효율은 전압 및 주파수에 무관하다.

REFERENCES

- [1] D. Kahang. Appl. Phys. Lett. 15. 210(1968).
- [2] E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupk and D. Kahang, J. Appl. Phys. 40, 2515(1969)
- [3] K. Okamoto, Y. Nasu and Y. Hamakawa, IEEE Trans. Electron Devices, ED-20, 698(1981).
- [4] T. Mishima, M. Konagai and K. Takahashi, IEEE Trans. Electron. Devices,
- [5] H. Nakada and T. Thojma, in: Inorganic and Organic Electroluminescence, Eds R.H. Mauch and H. E. Gumlich, W&T Verlag, Berlin. 385(1996)
- [6] K. W. Yang, S. J Owen and D. H. Smith, IEEE Trans. Electron Devices, ED-28, 703 (1982).
- [7] R. Macha and G. O. Mueller, Phys. Stat. Sol. (a), 69, 11 (1981).

본 연구는 1998년도 교내 학술연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.