

ZnSe-ZnS : Mn 직류 박막형 전자발광 소자의 제작 및 특성조사

洪性樂 · 崔致圭* · 金斗哲** · 玄東杰***

Fabrication and Characteristics of ZnSe-ZnS : Mn
DC Thin Film Electroluminescence Device

Hong Sung-rak, Choi Chi-kyu, Kim Doo-chul, Hyun Dong-geul

Summary

A ZnSe-ZnS : Mn dc thin film electroluminescence device was fabricated using electron beam evaporation method and investigated the characteristics.

The brightness-voltage characteristics for dc operation were measured. The threshold voltage was 32V and at 60V the maximum brightness was 95fL.

The brightness depending on the layer thickness was investigated for substrate temperature during the evaporation. The brightness increased as the thickness of thin film increased and a brightness tended to saturate above 8000Å and the optimum temperature of substrate was 200-230°C.

The spectrum of this device had a maximum intensity at wavelength 585nm.

序 論

에너지를 흡수하여 여기된 전자가 안정 상태로 전이할 때 빛을 방출하는 현상이다.

전자발광(electroluminescence, EL)은 전기적

EL은 1936년에 Destriau에 의해 ZnS : Cu의 결정형 분말을 두개의 전극 사이에 넣고 교류전기장

이공대학 부교수, *이공대학 조교수, **이공대학 전임강사, ***이공대학 시간강사

을 인가하여 EL현상을 처음으로 관측하였다. (Destriau, 1936) 그후 EL에 대한 연구는 분사형 EL에 집중되었지만 1960년대에 박막 제작 기술이 발전함에 따라 박막형 EL에 대한 연구에 많은 노력이 기울어졌다. 최근에 박막형 EL이 저전력소비, 큰면적의 사용 가능성, 다색성등과 같은 특성들을 가지고 있어서 평판형 표시소자 개발을 위한 연구가 활발히 진행중에 있다. (Howard, 1981, Theis, 1981)

본 실험에서는 ZnSe를 저항층 ZnS : Mn을 형광층으로 사용하여 직류 저전압으로 구동하는 직류 박막형 EL소자를 전자선속 진공증착법으로 제작하여 그 특성을 조사하였다.

實驗 및 分析

1. EL소자의 제작

EL소자의 제작방법에는 진공증착법, sputtering, chemical vapor deposition (CVD) 방법등이 있다. (King, 1985) 본 실험에서는 전자선속 진공증착법을 이용하였으며, 이 방법은 전자총에서 발생한 전자선으로 증착물질을 증발시키는 방법으로서 전류의 조절이 용이하여 증착속도를 자유롭게 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 제작된 EL소자의 단면도는 그림1과 같다.

EL에 사용되는 형광모체가 되기 위해서는 빛의 흡수가 적어야 하고 가시영역의 빛을 방사하기에

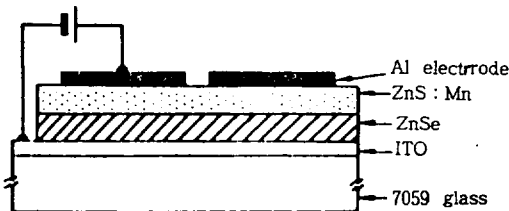


Fig. 1. Cross section structure of ZnS : Mn dc EL device.

적절한 energy band gap을 갖어야 한다. 또한 대부분의 형광체는 발광을 위하여 불순물을 첨가하여 활성화가 이루어져야 한다. 본 실험에서 형광모체는 energy band gap이 3.66eV인 ZnS에 불순물 Mn을 첨가한 ZnS : Mn을 형광체로 사용하였다. Mn의 농도는 ZnS : Mn박막형 EL소자에서 매개변수이며, Mn의 농도가 0.45wt%에서 최대 휘도를 나타낸다. (Sarakura, etc., 1981) 따라서 본 실험에서는 Mn을 0.45wt% 섞은 고순도(99.99%)의 ZnS : Mn형광 분말을 5ton의 압력을 가하여 도가니 모양의 pellet을 만들어 그림2와 같은 진공로($2-3 \times 10^{-6}$ Torr) 속에서 700°C로 1시간 동안 소성하였다. 소성한 형광체는 파장이 3659Å인 자외선 등에 의한 자극으로 photo luminescence 현상을 관측한 결과 오렌지색 발광을 관찰하였다. 그리고 실험에 사용된 기판은 Corning 7059 glass위에 투명전극인 Indium-Tin-Oxide (ITO)가 증착된 기판을 사용하였으며, 그림3은 ITO의 광 투과율을 double beam spectrometer(UV-210A, shimadzu)를 사용하여 측정된 것이다. ITO는 전 가시광선 영역에서 평균

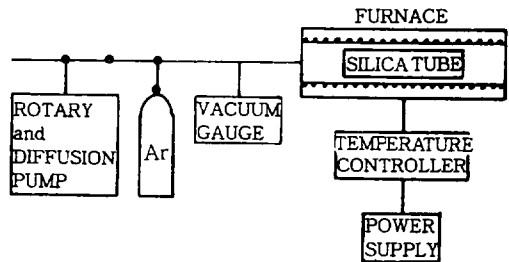


Fig. 2 The block diagram of firing system.

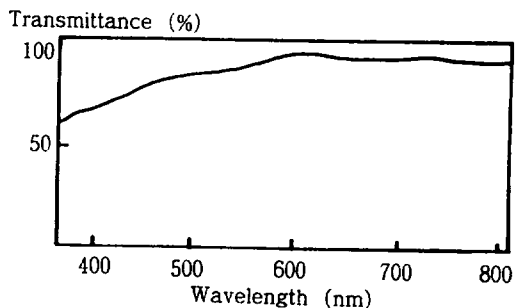


Fig. 3. Transmittance of ITO thin film.

85%이상의 광 투과율을 나타내었고, 10-20 Ω/□의 낮은 면저항을 보임으로서 본 실험에 사용하기에 적합하였다. 기판의 세척은 1) water spray(30sec) → 2) acetone ultrasonic(10min) → 3) 증류수(40℃) ultrasonic → 4) 증류수+HCL(1%) ultrasonic → 5) 증류수(40℃) ultrasonic → 6) N₂ gas → 7) dry oven(200-300℃) 건조의 순서로 행하였다.

2. EL소자의 특성

EL소자의 발광 스펙트럼 측정 장치는 그림4이며, EL소자에서 나오는 빛을 집속 lens와 chopper를 거쳐 monochromator(Spex model 82-410, 3/4M)로 분광하였다. 분광된 빛은 광전자증배관(RCA model C31034)으로 전류로 바뀌고 lock-in-amp(Itaco model 391A)로 증폭하여 X-Y 기록계로 기록하였다.

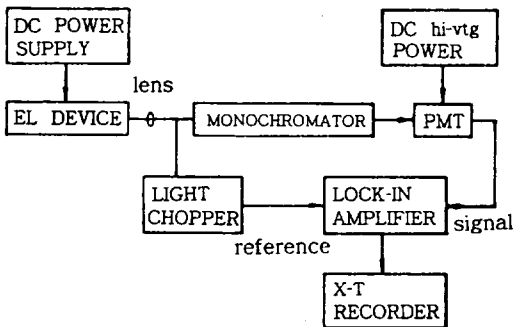


Fig. 4. The block diagram of the EL measurement system.

ZnS : Mn의 분말과 박막... r 조는 X-ray diffractometer(VD-Shimadizu)를 사용하여 회절상을 조사하였으며, 그림5가 ZnS : Mn분말의 X-ray 회절도이다. 그림5에서 나타난 peak치는 ASTM 카드와 일치하였으며, ZnS : Mn분말은 육방정계와 입방정계가 혼합되어 있음을 알 수 있다. (Uchida, 1975) 특히 입방정계인 (111), (220), (311)면에서 강한 peak를 나타내었다. 그림6은 투명 전극 ITO 위에 증착된 ZnS : Mn박막의 X-ray 회절도이

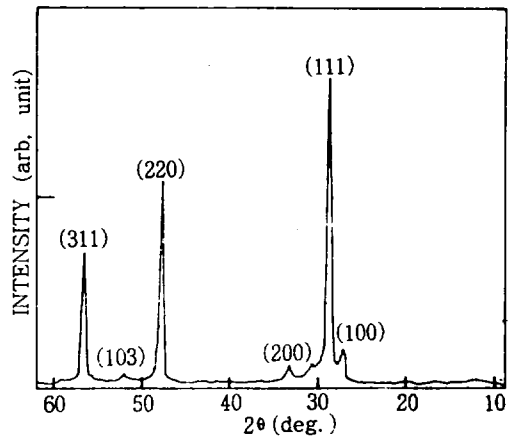


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of ZnS : Mn powder.

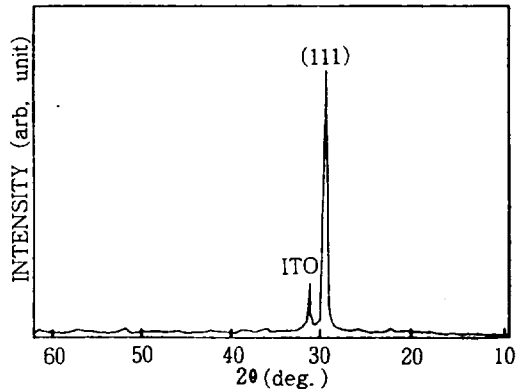


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of ZnS : Mn thin film evaporated on ITO.

며, 입방정계(111)으로 강하게 배향된 다결정막이다.

ZnS : Mn 직류 EL 소자의 휘도(B)와 인가 전압(V)과의 관계는 그림7에 나타냈으며, 발광은 배면 전극인 Al에 정 bias 전압을 인가하였을 경우만 나타났다. Al전극에 부 bias 전압을 가하는 경우는 발광이 일어나는 문턱 전압에 도달하기 전에 전압이 걸리지 않는 breakdown을 제어하는 역할을 할 수 있었다. 발광이 일어나는 문턱 전압은 32V이었고 전압이 증가됨에 따라서 휘도가 증가하여 60V에서 최대 휘도인 95fL가 관측되었으며, 그 이상의 전압에서는 발광이 관측되지 않았다.

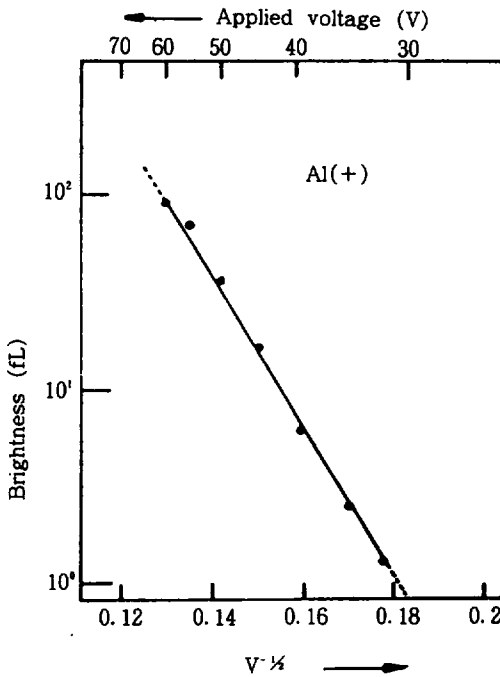


Fig. 7. Brightness vs. dc voltage characteristics

그림7은 또한 휘도(B)의 대수치를 $V^{1/2}$ 에 대한 값으로 나타내었는데 휘도의 전압의존 특성은 거의 직선으로 나타났으며, 이는 Zalm의 관계식

$$B = B_0 \exp(-b/\sqrt{V})$$

으로 나타낼 수 있다. (Zalm, 1975) 여기서 B_0 와 b 는 상수이다.

그림8은 ZnS : Mn박막의 두께에 대한 (111)면의 강도를 나타낸 것으로 두께가 증가할수록 (111)면의 강도가 증가하여 결정성이 좋아짐을 보여준다.

그림9는 ZnS : Mn박막(증착시 기관온도 200°C)의 두께에 대한 휘도의 변화를 나타낸 것이며, 휘도는 두께의 증가에 따라 증가하였으며, 8000 Å 이상에서 포화되는 경향이 있었다. 휘도의 증가는 결정성이 ZnS : Mn박막의 두께에 따라 증진될 때 ZnS : Mn 층에서 더 높은 전자에너지를 주는 보다 긴 평균 자유행로의 증가로 설명된다.

그림10은 ZnS : Mn박막의 증착중의 기관 온도에 따른 휘도의 변화를 측정된 것이다. 막의 두께는

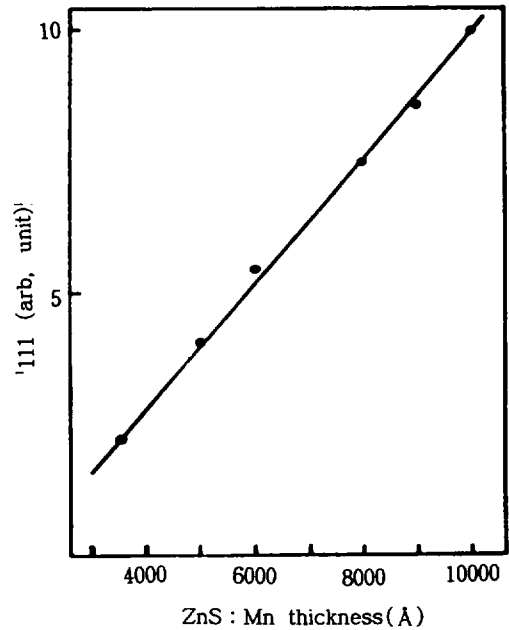


Fig. 8. The dependence on the thickness of ZnS : Mn. (I is the intensity of the (111) line)

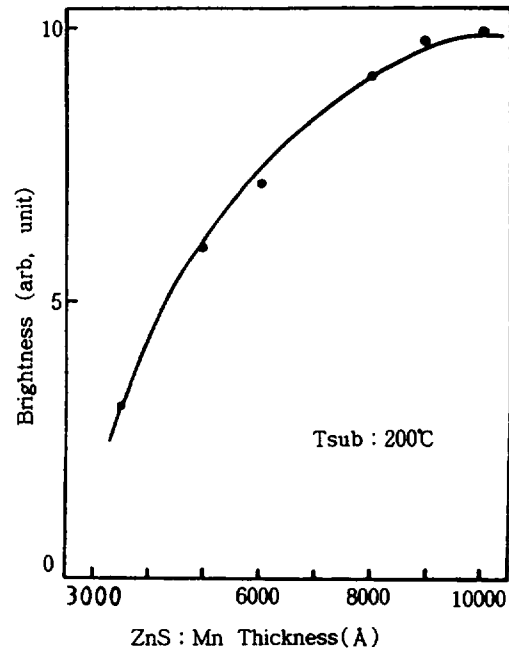


Fig. 9. The brightness dependent on the thickness of ZnS : Mn.

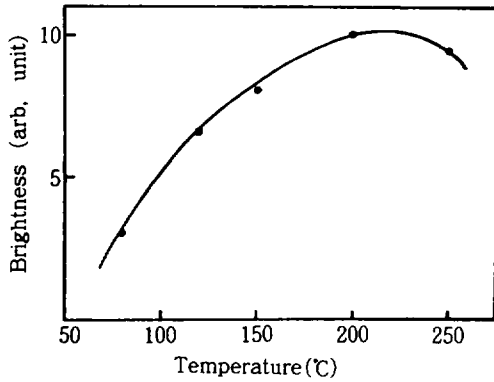


Fig.10. The brightness dependent on the substrate temperature.

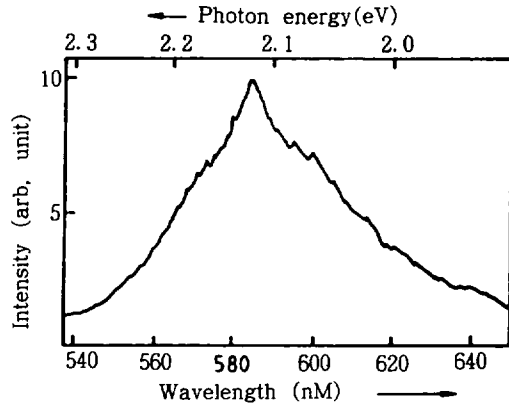


Fig.11. The spectrum of ZnS : Mn.

8000 Å로 하였다. 휘도는 기판 온도의 증가에 따라 증가하고 200-230°C가 최대 휘도를 얻는 최적 온도임을 알 수 있었다. 일반적으로 기판의 온도는 증착된 박막의 결정화에 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다. (Hirabayashi, etc., 1985)

그림 11는 EL소자의 발광 스펙트럼을 나타낸 것으로 585nm에서 최대 발광을 나타냈으며, 이때의 광자에너지는 2.12eV이었다. 이는 Mn^{2+} 이온이 제일 여기상태 ${}^6T_1({}^6G)$ 에서 기저상태 ${}^6A_1({}^6S)$ 으로의 전이에 의한 것으로 설명된다. (Goldberg, etc., 1963, Chase, etc., 1969, Tanaka, etc., 1976)

結 論

전자선속 진공 증착 방법으로 직류 저전압으로 구동하는 직류박막형 EL소자를 제작하여 그 특성을 조사하였다.

ZnSe-ZnS : Mn 직류 박막형 EL소자는 문턱전압이 32V이었고 60V에서 최대 휘도인 95fL가 관측되었다. ZnS : Mn박막의 두께가 증가할수록 결정성이 좋아지고, 휘도도 증가하였으며 8000 Å 이상에서는 포화되는 경향이 있었다. 그리고 ZnS : Mn박막의 증착중의 기판 온도는 200-230°C가 최대휘도를 얻기위한 최적 온도임을 알 수 있었다. EL소자의 발광 스펙트럼은 585nm에서 최대 peak가 나타났다.

EL소자 제작에 있어서 증착조건인 진공도, 증착율과 열처리 조건을 보완한다면 보다 높은 휘도 특성을 갖는 EL소자를 제작할 수 있으리라 기대된다.

參 考 文 獻

Chase, E. W. and Krupra, D. C., 1969, Electroluminescence of ZnS Lumocen Devices Containg Rare-Earth and Transition Metal Fluorides, J. Appl. Phys., 40, 2512-2519.

Destriau, G., 1936, Electroluminescence of Crystalline ZnS : Cu Powder AC EL Devices, J. Chem. Phys, 33, 587-625.

Goldberg, P. and Nickerson, J. W., 1963, DC Electroluminescence in Thin Films of ZnS, J.

- Appl. Phys., 34, 1601~1608.
- Hirabayashi, K. and Kogure, O., 1985, AC-Thin Film ZnS : Mn Electroluminescent Device Prepared by MOCVD, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 1484-1487.
- Howard, W. E., 1981, Thin Film Electroluminescence Displays, *J. Lumin.*, 24 835-842.
- King, C. N., 1985, Thin-Film Electroluminescent Displays, *Digest 1985 SID Int. Symp.*, 4, 1-42.
- Sarakura, H., Kobayashi, S., Mitd, J., 1981, The Dependences of Electroluminescence Characteristics of ZnS : Mn Thin Film upon Their Device Parameters, *J. Appl. Phys.*, 52 6901-6906.
- Tanak, S., Kobayashi, H., Sarakura, H., 1976, Evidence for the Direct Impact Excitation of Mn Clusters in Electroluminescent ZnS : Mn Films, 47 5391-5393.
- Theis, D., 1981, Application of thin Film Electroluminescent Devices, *J. Lumin.*, 23, 191-207.
- Uchida, W., 1975, Electroluminescence from $Cu_2S-ZnS : Mn, Cu, Cl$, Heterojunctions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 14, 361-366.
- Zalm, P., 1956, The Electroluminescence of ZnS, Type Phosphors, *Philips Res. Rep.*, 2, 353-359.