

# Hot Wall법에 의한 SrS/ZnS 다층박막 엘렉트로루미네센트 디바이스의 제작

이 상 태\* · 조 권 회\*\*

## Characterization of SrS/ZnS multilayered thin film electroluminescent devices grown by hot wall technique

*Sang-Tae Lee · Kwon-Hae Cho*

### < 목 차 >

Abstract	3.2SrS/ZnS 다층박막의 성장
1. 서 론	3.3SrS/ZnS 다층박막 엘렉트로루 미네센트 디바이스
2. 실험 및 측정	4. 결 론
3. 실험결과 및 검토	참고문헌
3.1SrS와 ZnS박막의 성장	

### Abstract

Thin films of ZnS and SrS were deposited by the hot wall evaporation technique. By supplying additional sulfur (S) vapor, the deposition rate of ZnS was increased, allowing ZnS films to be grown at substrate temperatures over 400°C. SrS thin films were grown through the chemical reaction of Sr and S vapor with the substrate temperature in the region of 350-500°C. SrS/ZnS multilayered thin films were grown by the sequential deposition of the SrS and ZnS films. The (SrS/ZnS)<sub>n</sub> multilayered thin films showed x-ray diffraction lines from both ZnS and SrS layers, even when the thickness of each SrS and ZnS layer is 20 nm. The electroluminescent devices with SrS:Ce/ZnS multilayered thin films showed a greenish blue EL emission.

### 1. 서 론

근년, 과학기술의 눈부신 발전과 더불어 선박도 자동화·무인화선으로 급속히 바뀌어 가고 있다. 무인화선에 있어서 기관 모니터링시스템을 비롯한 각종 기기와 인간간의 양질의 정보 전달 디바이

\* 해사대학 운항시스템공학부 부교수  
\*\* 해사대학 기관공학부 전임강사

스는 선박의 안전성 확보라는 관점에서 뿐만 아니라 인간공학의 측면에서 중요한 요소로 대두되고 있다. 현재 정보의 화면 표시장치로써 음극선관(CRT: Cathode Ray Tube)과 소형의 문자 표시장치로써 발광 다이오드가 선박에서 폭넓게 사용되고 있으며, 또한 소형 컴퓨터 등의 평면형 표시장치로 액정 디스플레이가 주종을 이루고 있다. 그러나 음극선관은 과다한 크기와 무게로 인한 협소한 장소에서의 설치 곤란 및 휴대가 불가능하며 액정 디스플레이는 시야각의 협소와 대면적화의 곤란 그리고 발광 다이오드의 경우 다량의 정보 표시 불가능 등의 문제점을 내포하고 있다. 이러한 문제점에 대처하기 위한 새로운 형태의 디스플레이, 즉 플라즈마 디스플레이(PDP: Plasma Display Panel) 및 엘렉트로루미네센트 디스플레이(ELD: Electroluminescent Display)에 대한 개발·연구가 활발하게 수행되고 있다. 특히, 선박, 비행기 등의 계기 표시장치에 있어서는 기기의 진동이나 충격에 영향을 받지 않는 視認性이 뛰어난 디스플레이가 요구된다는 관점에서 음극선관과 액정 디스플레이는 절대적인 단점을 안고 있다. 고전장 발광현상을 이용한 엘렉트로루미네센트 디스플레이는 자동차, 선박, 비행기 등과 같은 동적장치에 있어서는 디스플레이로써 최적이라 할 수 있다.

박막형 ELD(TFELD: Thin Film ELD)의 경우, 발광부의 두께가 1 $\mu$ m 이하의 완전확산면에 가깝기 때문에 시각 의존성이 없으며, 여기 발광과정이 전자상호작용에 의한 것이기 때문에 응답속도가 빠르다. 또한, 고체박막이므로 진동이나 충격에 강하고 자발광 디스플레이 중에서도 낮은 소비전력, 장수명 및 넓은 동작 온도 범위 등의 특징을 가짐으로써, 視認性이 높은 디스플레이로서 FA 기기, work-station, 계측기, 차량 또는 군야전용 표시기기 등의 넓은 분야에 이용되고 있다.

그러나, 이러한 장점에도 불구하고 풀칼라(full-color)화의 불충분, 생산의 고코스트 등의 문제점을 남김으로써 시장점유율은 미미한 상황에 불가하다. 특히, 칼라화에 대해서는 Fig. 1<sup>1)</sup>에 나타내듯이 녹색과 적색에 있어서는 이미 실용화 되고 있으나, 청색은 휘도와 효율이 현재 초기단계에 머무르고 있는 실정므로 고휘도의 청색용 발광재료 개발이 시급한 실정이다.

ZnS와 SrS 박막은 TFELD의 유망한 재료로 알려져 있다<sup>2, 3)</sup>. 특히, 청색의 EL 소자로써 SrS:Ce

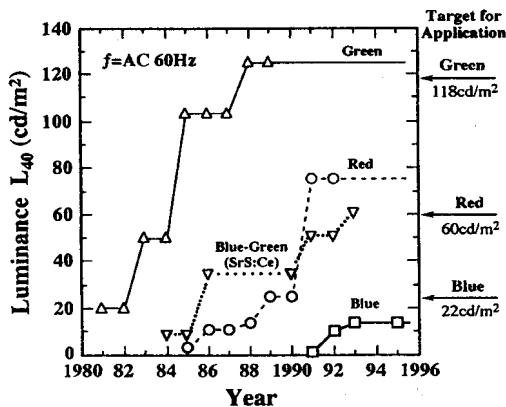


Fig. 1 Highest reported luminance of red, green, blue-green and blue EL devices at AC 60Hz driving frequency at about 40V above the threshold voltage.

박막과 SrS:Ce/ZnS 다층박막에 대한 광범위한 연구가 수행되고 있다<sup>4, 6)</sup>. SrS/ZnS 다층박막은 반응성 증발법 (reactive evaporation)과 전자빔 증발방식 (electron beam evaporation)에 의해 주로 제작되고 있다. 이러한 방법에 있어서는, ZnS와 SrS 박막을 성장하기 위한 최적 기판온도가 다르다<sup>5)</sup>. 즉, 양질의 결정성을 갖는 ZnS 박막을 얻기 위해서는 200-300℃의 비교적 낮은 기판온도의 유지가 필요하나, SrS 박막의 경우, 500-600℃의 높은 기판온도가 필수적이다<sup>3, 5)</sup>. 이러한 이유로 동일한 기판온도에서 양질의 SrS/ZnS 다층박막의 성

Hot Wall법은 분자선 에피택시 (MBE: Molecular Beam Epitaxy)

Molecular Beam Epitaxy)법과 더불어 II-VI화합물 반도체의 제작에 널리 사용되고 있는 저가열 방식으로, 기관부근의 증기압이 반응성 증발법이나 전자빔 증발법과 비교해서 상당히 높기 때문에 넓은 기관온도 범위에서 ZnS와 SrS박막을 성장시킬 수 있다.

본 연구에서는 박막형 풀칼라 선택로루미네센트 디스플레이의 개발을 목적으로 Hot Wall법에 의해 청색용 발광재료로서 SrS/ZnS 다층박막을 성장시켜 결정구조, 광학적 특성 등의 기초적 물성을 규명하고, SrS/ZnS 다층박막을 이용한 선택로루미네센트 디바이스를 제작하여 발광특성을 연구했다.

## 2. 실험 및 측정

Fig. 2는 본 실험에 사용된 Hot Wall장치의 개략도이다. 이 장치의 내부에는 SrS와 ZnS 박막성장을 위한 석영으로 만들어진 두 개의 Wall이 있다. Wall과 기관과의 간격은 약 1.5 mm이다. ZnS박막은 분말을 넣은 Wall을 700-850℃로 가열함으로써 발생하는 ZnS 증기와, 성장실 외부에 설치한 유황(S) 탱크를 200-300℃로 가열하여 발생하는 S증기를 동시에 공급하여 성장시켰다. 이 때 가열로

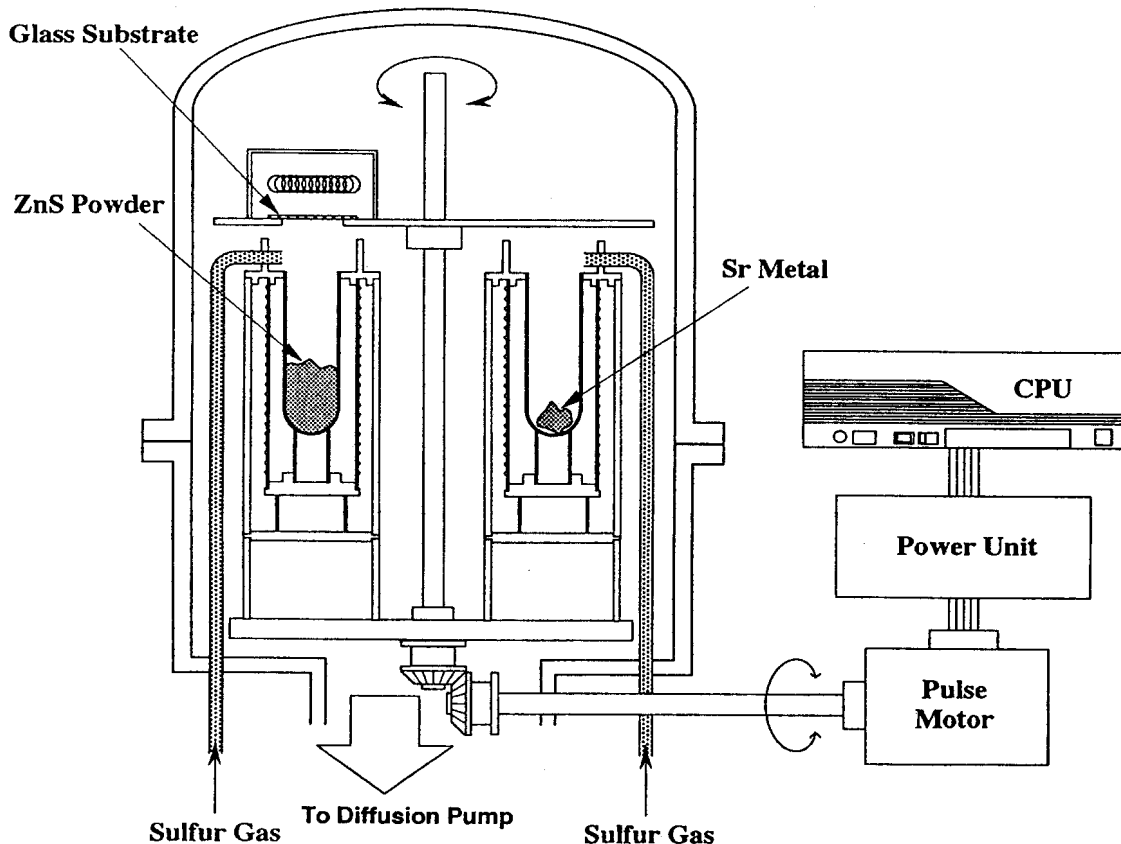


Fig. 2 Schematic diagram of hot wall equipment.

발생하는 S 증기압은 700 - 10000 Pa이나 벨로우즈 밸브에 의해 0.01 - 0.1 Pa로 감압시켜 공급했다. SrS박막은 Sr과 S의 화학반응에 의하여 성장시켰다. Sr증기는 Sr금속을 580 - 650℃로 가열하여 얻었으며 S증기는 상기와 같은 방법으로  $(0.8 \sim 2) \times 10^{-2}$  Pa의 압력으로 공급하였다. 기판으로는 무알칼리 유리 (NA-40) 또는 석영유리 기판을 사용하였으며, 성장시의 기판온도는 200 - 550℃로 했다. SrS/ZnS 다층박막은 컴퓨터에 의해 제어되는 기판회전에 의해 SrS와 ZnS박막을 순차 연속적 성장에 의해 제작했다. EL 디바이스에 있어서 투명전극 (ITO : Indium - Tin Oxide) 과 절연층은 스퍼터링에 의해, Al배면전극은 저항가열식 진공증착에 의해 제작했다.

제작한 박막의 두께는 He - Ne 레이저를 이용한 광학적 방법에 의해 측정했으며, Cu - K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) 선을 이용한 분말 X선회절 (XRD : X - ray diffraction)에 의해 결정성과 결정구조를 조사했다. 또한, EL의 발광특성은 광도계를 사용한 전형적 방법으로 측정했다.

### 3. 실험결과 및 검토

#### 3.1 SrS와 ZnS박막의 성장

Fig. 3은 기판온도에 따른 SrS와 ZnS박막의 성장속도를 나타낸다. ZnS 박막의 성장속도는 기판온도의 상승과 더불어 급속히 감소했으며, 400℃이상에서는 Wall의 온도를 850℃로 하더라도 1A/s 이하이다. 양질의 SrS박막을 얻기 위해서는 400℃이상의 높은 기판온도가 요한다고 알려져 있다<sup>9)</sup>. 그러므로 같은 기판온도에서 SrS와 ZnS박막을 성장시키기 위해서는 ZnS박막도 400℃이상에서 성장시켜야 한다. 이때 ZnS박막의 성장속도를 빠르게 하기 위하여 성장중 외부로부터 S증기를 도입했다. 이 결과, ZnS박막의 성장속도는 Fig. 3에서 보여 주듯이 S증기의 도입에 따라 상당히 증가됨을 알 수 있다. 이것은 다음과 같은 사실에 기인하리라 생각된다. ZnS박막의 성장중, 400℃이상의 기판온도에

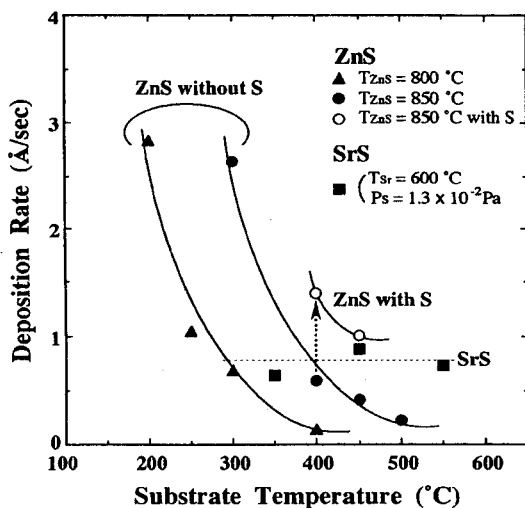


Fig. 3 Dependence of deposition rate of SrS and ZnS thin films on substrate temperature.

있어서 S의 부착률은 매우 낮으므로 이것과 결합에 의해 성장되는 Zn원자도 ZnS박막의 표면으로부터 쉽게 재증발을 일으키게 된다. 이때 외부로부터 공급된 과잉 S증기는 Zn원자와의 결합을 촉진시킴으로써 기판으로부터 Zn원자의 재증발을 억제하여 ZnS박막의 성장속도의 증가를 가져온다고 사료된다. 한편, SrS박막의 성장속도는 350 - 550℃의 기판온도 범위에서는 거의 일정하다. 이것은 Sr 원자는 본 실험의 기판온도 범위내에서는 증기압이 매우 낮으므로 재증발을 일으키기 어렵다는 것을 의미한다. 그러므로써 SrS박막의 성장속도는 기판온도에 의존하는 것이 아니라, 공급되는 Sr 원자의 량에 의존됨을 알 수 있다.

결과적으로, ZnS의 성장시 기판부근에 과잉의 S증기를 도입함으로써 400-450℃의 동일 기판온도에서 SrS와 ZnS박막을 연속적으로 성장시킬 수 있다.

### 3.2 SrS/ZnS 다층박막의 성장

Fig. 4(a)는 기판온도 450℃에서 석영유리 기판에 성막한  $(\text{SrS}/\text{ZnS})_n$  다층박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 여기서  $n$ 은 층수를 표시하며, 박막의 전체 두께는 약  $1\mu\text{m}$ 로 SrS와 ZnS의 전 두께는 거의 같은 500nm이다. 즉, 1층의 SrS와 ZnS의 두께( $d_{\text{SrS}}$ ,  $d_{\text{ZnS}}$ )는 층수  $n$ 의 증가에 따라 감소한다. 비교를 위해 같은 조건에서 성막한 SrS와 ZnS 박막의 XRD 패턴을 Fig. 4(b)와 (c)에 나타냈다.

Fig. 4(c)의 ZnS와 S증기를 동시에 공급하면서 성막시킨 ZnS박막은 섬아연광(zincblende)구조를 나타냈으며 (111)면에 강한 배향성을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 일반적으로 ZnS박막의 경우 성장속도의 증가와 더불어 결정성이 나빠진다고 알려져 있으나, Fig. 3에서 보듯이 S증기를 공급함으로써 성막속도가 2-3배 증가함에도 불구하고, S증기를 공급하면서 성막한 ZnS박막의 반치폭(FWHM : Full Width at Half Maximum)이  $0.23^\circ$ 로 동일조건에서 ZnS증기만으로 성막한 ZnS박막의 반치폭  $0.29^\circ$  보다 좁다는 것을 알 수 있다. 이것은 S증기를 공급하므로써 성막속도의 증가뿐 아니라 결정성의 향상을 가져온다는 것을 의미한다. Fig. 4(b)에서 SrS박막은 암염(NaCl)구조를 가지며, (200)면으로 강하게 배향한다는 것을 알 수 있다. 기판온도 350-550℃에서 성막한 SrS박막은 거의 동일한 패턴을 나타냈다. 이것은 상대적으로 낮은 기판온도에서도 Hot Wall 방법에 의해 양질의 결정성을 가진 SrS박막을 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 4(a)에서  $(\text{SrS}/\text{ZnS})_n$  다층박막은 SrS와 ZnS 격자에서 나오는 각각의 XRD 피크를 보여준다. SrS와 ZnS 각층의 두께가 겨우 20 nm정도인 51층의 박막에서도 이들 피크가 뚜렷하게 확인됨으로써, SrS와 ZnS박막이 각각 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한,  $(\text{SrS}/\text{ZnS})_n$  다층박막에 있어서 ZnS의 각층은 (111)방향으로 강하게 배향하고 있으며, 각각의 피크에 있어서 회절각의 변화

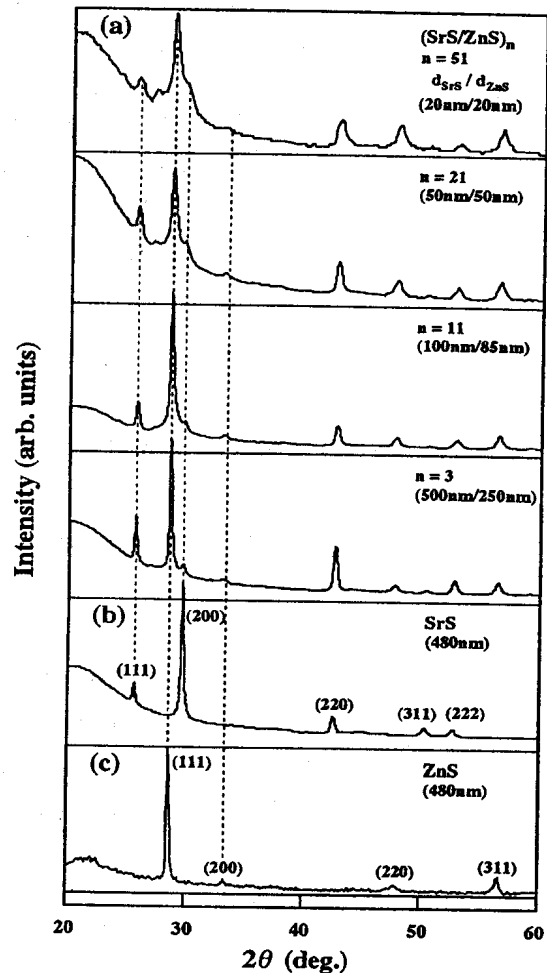


Fig. 4 X-ray diffraction(XRD) patterns of (a)  $(\text{SrS}/\text{ZnS})_n$  multilayered thin films with  $n=3, 11, 21, 51$ . (b) and (c) shows XRD patterns for SrS and ZnS thin films, respectively.

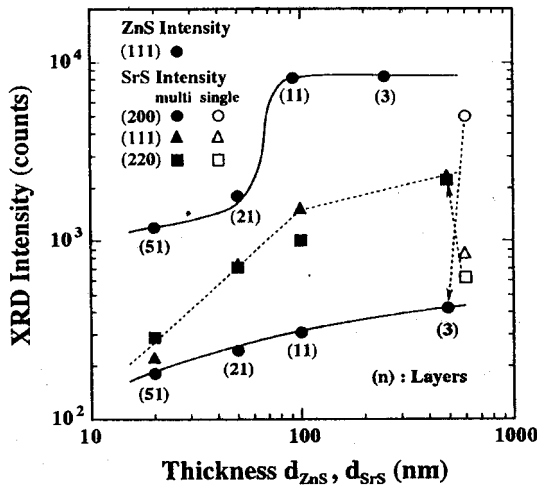


Fig. 5 Dependence of X-ray diffraction(XRD) patterns intensity from ZnS and SrS layers on each thickness ( $d_{SrS}$ ,  $d_{ZnS}$ ). Overall thickness of multilayer was kept at  $1\mu m$  ( $d_{ZnS} \times n_{ZnS}(500nm)$ , ( $d_{SrS} \times n_{SrS}(500nm)$ ). XRD intensities of 500nm thick SrS films for (200), (111) and (220) planes are also plotted.

반응성 증발방식에 의해 성장시킨 SrS/ZnS 다층박막에 있어서 SrS의 배향성은 SrS만의 박막과 동일하다고 보고<sup>4,5)</sup> 되고 있지만, Fig. 4(a)에서 보여 주듯이 본 실험에서는 다층박막중의 SrS박막의 배향성은 SrS만의 박막에 비해 상당히 변화한다. SrS박막의 두께를 동일하게 했음에도 불구하고 (SrS/ZnS)<sub>n</sub> 다층박막에 있어서 SrS의 (200) 피크강도는 SrS만의 박막의 강도보다 약하다는 것을 보여주고 있다. 반면, 다층박막의 SrS의 (111)과 (220) 피크강도는 오히려 강했다. 이 결과는 다층박막에 있어서 SrS의 배향성은 ZnS와의 계면의 영향을 강하게 받고 있음을 나타낸다. 이것은 다음과 같은 원인에 기인한다고 사료된다. 즉, 섬아연강구조를 하고 있는 ZnS는 단지 Zn과 S원자만을 가지고 있다. SrS격자에 있어서, (200)와 (220)면은 Sr과 S원자를 동시에 가지고 있는 면인데 반해, (111)면은 Sr 또는 S만의 표면으로 되었다. 따라서, (111)로 배향하는 ZnS표면에 성장시킨 SrS박막은 (100) 또는 (110)방향보다 (111)방향으로 성장하려고 하는 경향이 있다. 다층박막에 있어서 SrS박막의 각 피크의 강도는  $d_{SrS}$ 의 감소와 더불어 감소했다. 이것은 ZnS(111)의 경우와 같이 dead layer의 증가에 기인한다.

### 3.3 SrS/ZnS 다층박막 엘렉트로루미네센트 디바이스

(SrS/ZnS)<sub>n</sub> 다층박막 ( $n=3-11$ ) 을 이용한 엘렉트로루미네센트 디바이스를 Hot Wall법에 의해 제작했다. 발광중심으로 세리움(Ce) 을 사용하였으며 이것은 CeCl<sub>3</sub>을 600℃로 가열하여 첨가하였다. 디바이스는 Fig. 6의 삽입된 그림과 같이 전형적인 2중 절연구조로 하였으며 기판으로 무알칼리 유리기판을 사용하였다. Fig. 6은 (SrS/ZnS)<sub>3</sub> 다층박막을 가진 디바이스를 1 KHz로 구동시킨 경우

(shift)는 관측되지 않았다. 이러한 결과로부터 450℃의 높은 기판온도에서도 SrS와 ZnS의 상호 확산이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다.

각층의 두께( $d_{SrS}$ ,  $d_{ZnS}$ )에 대한 ZnS박막의 (111) 피크 및 SrS의 (200), (111), (220) 피크의 강도를 Fig. 5에 나타낸다. 비교를 위하여 500nm의 두께를 가진 SrS박막의 XRD강도도 표시했다. ZnS박막의 (111) 피크는 약 100nm에서 급격히 감소한다. 이것은 SrS와 ZnS층 사이의 계면에서의 dead layer에 기인하는 것으로 사료된다. SrS와 ZnS의 격자상수가 각각 6.019와 5.409Å이므로 격자상수 불일치는 약 10%로 매우 크다. 그러므로, ZnS박막위에 SrS의 성장 또는 SrS박막위에 ZnS의 단결정 성장(epitaxial growth)은 어려운 것으로 생각되며 따라서 100~200nm 두께의 ZnS박막의 성장은 좋은 결정성을 기대하기 힘들 것으로 사료된다<sup>7)</sup>.

의 EL 스펙트럼을 나타낸 것으로 490nm 부근에서 발광 피크를 가진 청녹색 발광을 나타냈다. 430nm에서 650nm에 걸친 넓은 발광범위는  $Ce^{3+}$  발광중심의 5d-4f 전이<sup>8)</sup>에 기인한 것이다.

$(SrS/ZnS)_{11}$  다층박막의 전압-휘도특성을 Fig. 7에 나타낸다. 휘도는 180V의 전압에서 급격히 상승한다. 그러나 본 실험에서 얻은 휘도는  $10 \text{ cd/m}^2$ 로 전자빔 방식에 의해 제작된 동일 박막의 보고<sup>6)</sup>된  $500 - 1000 \text{ cd/m}^2$ 의 휘도에 비해 상당히 낮음을 알 수 있다. 휘도를 향상시키기 위해서는 기판온도, Ce농도, 박막의 두께 등의 성막조건의 최적화가 향후 필요하리라 본다.

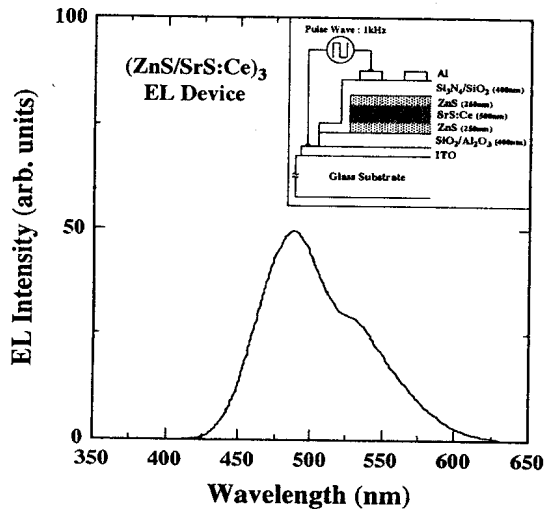


Fig. 6 EL spectrum of the  $(SrS/ZnS)_{11}$  multilayered thin film EL device.

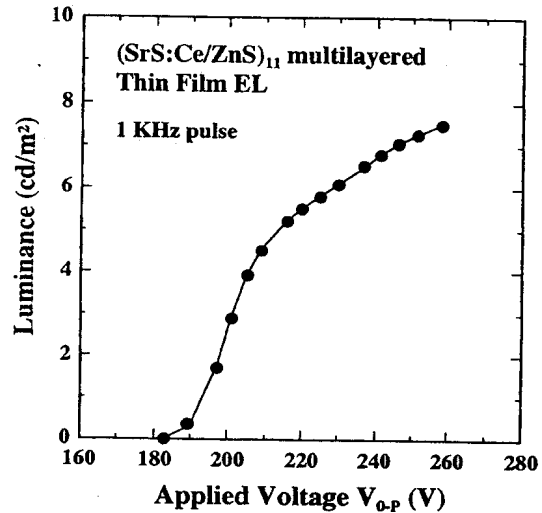


Fig. 7 Luminance-applied voltage characteristics of the  $(SrS/ZnS)_{11}$  multilayered thin film EL device.

#### 4. 결 론

박막형 풀칼라 엘렉트로루미네센트 디스플레이의 개발을 목적으로, 본 연구에서 청색용 발광재료로서 SrS/ZnS 다층박막을 외부로부터 유황을 도입한 Hot Wall법에 의해 성장시켜 성막특성, 결정구조 등의 기초적 물성을 규명하고 SrS/ZnS 다층박막을 이용한 엘렉트로루미네센트 디바이스를 제작하여 발광특성을 연구했다. 외부로부터 S의 공급에 의해 ZnS의 성막속도를 증가시킴으로써  $400^\circ\text{C}$  이상의 높은 기판온도에서도 ZnS박막을 성장시킬 수 있었으며, 동시에  $350 - 500^\circ\text{C}$ 의 기판온도에서 Sr과 S의 화학반응에 의해 양질의 SrS박막의 성장을 가능케 함으로써 SrS/ZnS 다층박막을 동일한 기판온도에서 성장시킬 수 있었다. SrS:Ce/ZnS 다층박막을 가진 EL 디바이스는 청록색 발광을 나타냈다.

휘도는 전자빔 방식에 의해 제작된 디바이스보다 낮음으로써 성막조건의 최적화가 요구됨과 동시에 청색의 순도가 뛰어난 새로운 발광재료에 대한 연구가 향후 시급한 과제이다.

참 고 문 헌

- 1) A. Mikami, *Display and Imaging*, 3 (1994), p 147
- 2) H. Kobayashi and S. Tanaka, 5th International Workshop on Electroluminescence, Helsinki, 1990, *Acta Polytech. Scand., Appl. Phys. Ser. No. 170* (1990), p 69
- 3) S. Tanaka, *J. Crystal Growth*, 101 (1990), p 958
- 4) H. Yoshiyama, S.H. Sohn, S. Tanaka and H. Kobayashi, *Springer Proc. in Phys.*, 38, *Electroluminescence*, (1989), p 181
- 5) R.H. Mauch, K.O. Velthaus, H.W. Schock, S. Tanaka and H. Kobayashi, 1992 SID International Symp. (1992), p 178
- 6) R.H. Mauch, K.O. Velthaus, B. Hüttel and H.W. Schock, 1993 SID International Symp. (1993), p 769
- 7) H. Venghaus, D. Theis, H. Oppolzer and S. Schild, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) p 4146
- 8) S.T. Lee, M. Kitagawa, K. Ichino and H. Kobayashi, *Japaness J. Appl. Phys.* 36 (1997), p 1736