

청색발광 EL소자용 SrS:Ce박막의 제작과 기초적 물성연구

이상태*

Growth and characterization of SrS:Ce thin films for blue EL devices

Sang-Tae Lee*

Abstract : SrS:Ce thin films for blue EL devices are prepared by Hot Wall Method and their crystallographic and optical characteristics are investigated by various methods. Deposition rates are decreased with substrate temperature, but increased with SrS cell temperature. The crystallographic characteristics are strongly affected by deposition rates. The peak of photoluminescence are found at 470 and 540nm.

Key words : Electroluminescence, SrS:Ce, Thin film, Hot Wall Method

1. 서론

EL(Electroluminescence)은 반도체의 고전계 발광현상을 이용한 소자로 다른 평판형 디스플레이 디바이스에 비하여 발광부의 두께가 1 μ m의 완전확산면에 가깝기 때문에 시야각 의존성이 없으며, 여기발광과정이 전자상호작용에 의해 이루어지기 때문에 응답속도가 빠르다는 장점 외에도 高精細度, 自發光, 長壽命, 넓은 동작 온도범위, 탁월한 내충격·내구성 등의 특징을 가짐으로써 고 신뢰성의 표시장치에 널리 이용되고 있다.

그러나, 구동전압이 높다는 것과 多靑素 대형 표시를 위한 휘도 및 효율 등에 문제점이 있으며, 특히, 청색발광의 불충분으로 Full-color ELD(EL Display)의 상용화에는 이르지 못하고 있는 실정이다.

청색 발광용 EL 재료로서 초기에 ZnS:Tm^[1]이 연구되어 왔으나 휘도의 부족으로 실현되지 않았다. 그 후 SrS:Ce^[2]가 고 휘도화를 위한 재료로 각광받았으나 청색발광의 순도가 떨어지는 단점을 나타내고 있다. 최근 MGa₂S₄(M:Ca,

Sr, Ba)^[3]가 다양한 방법에 의해 제작·연구되고 있으나 현재까지 12cd/m²(실용수준:22cd/m²) 정도로 만족할 만한 성과를 얻지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 실용수준의 청색 EL의 개발을 위해서는 상기 재료를 포함하여 새로운 관점에서 발광재료의 재검토가 필요함과 아울러 최적의 박막을 얻기 위한 박막성장법을 고려해야 한다.

본 연구에서는 열평형상태에 가까운 제조법으로 알려진 Hot Wall법을 이용하여 청색발광 EL소자용 SrS:Ce박막을 다양한 성장조건하에서 제작하여 Spectrophotometer, X선 회절(XRD: X-ray diffraction), Photoluminescence(PL) 등에 의한 분석을 통해 결정구조적 특성과 발광특성 등의 기초적 물성을 분석·검토하였다.

2. 실험방법과 평가

본 실험에서 박막의 제조는 일반적인 Hot Wall 증착장치^[4]를, 시료는 각각 순도 99.9%인 SrS와 CeCl₃분말을 이용했다.

Fig.1은 Hot Wall 증착장치의 증발관을 나타낸 것으로 SrS 분말은 증발관 윗쪽에, 발광중심

* 한국해양대학교 운항시스템공학부

으로 사용한 $CeCl_3$ 은 아랫부분에 넣고, SrS의 경우 550-620°C, $CeCl_3$ 은 650-750°C 온도에서 증착하였다. SrS 분말 표면의 불순물을 제거하기 위해서 SrS는 증착온도와 관계없이 650°C까지 가열하여 10분간 탈 가스 후 약 10분간에 걸쳐서 SrS 증착온도로 조정하여 증기압이 안정된 후 증착을 행했다.

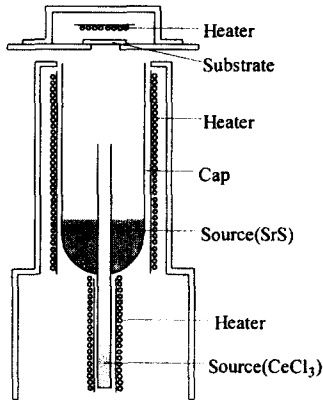


Fig. 1 Evaporation Cell.

기판으로 무알칼리 유리(NA-40)를 사용했으며, 세정 처리 후 기판 홀더에 장착했다. 본 실험에서의 기판온도는 350-550°C로 하였다. 제작된 박막은 반사간섭법으로 두께를 측정했으며, 광학적 특성 및 결정성을 평가하기 위해서 UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 투과 스펙트럼을 측정했다. 박막의 배향성과 결정성을 평가하기 위하여 Cu-K α 의 $\lambda=1.5405\text{\AA}$ 의 파장을 이용한 X선 회절을 $2\theta=20\sim 60^\circ$ 범위에서 측정했다.

PL은 전형적인 방법에 위해서 실온에서 측정했으며 여기광원으로 중수소 램프(D_2)를 사용하고 여기파장을 275nm에 고정하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 증착속도

Fig. 2는 SrS의 증발온도가 증착속도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 이때 기판온도는 350°C 및 450°C, 진공도는 약 $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 이었다. 어느 경우에 있어서나 SrS의 증발관의 온도를 상승시킴에 따라서 증발속도가 지수함수적으로

증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 증발온도의 상승으로 기판에 도달하는 Sr과 S원자가 증가하기 때문이라고 사료된다.

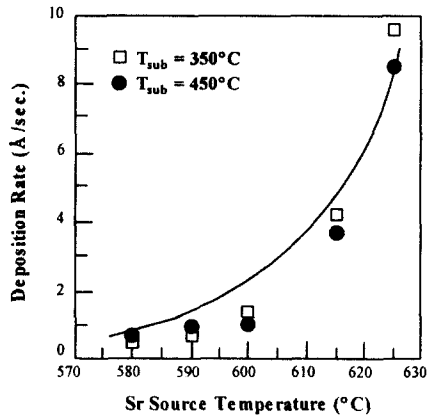


Fig. 2 Dependence of the deposition rate on SrS evaporation cell temperature.

Fig. 3은 SrS 증발관의 온도를 590°C로 하였을 경우 증착속도의 기판온도 의존성을 나타내고 있다. 증착속도는 본 실험의 기판온도 범위에서는 약 0.75Å/sec로 기판온도의 영향을 거의 받지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 Sr의 증기압이 낮기 때문에 기판온도에 의한 재증발이 거의 일어나지 않고 있다는 것을 의미한다.

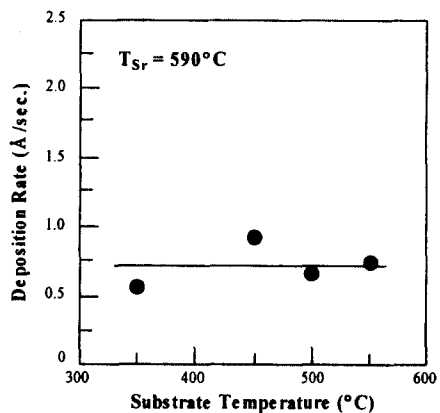


Fig. 3 Dependence of the deposition rate on substrate temperature.

이상의 증착속도에서 SrS 박막의 경우 증착

속도는 기관의 온도변화보다도 SrS 증발관의 온도변화에 상당한 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

3.2 투과 스펙트럼의 평가

SrS박막의 광학적 특성을 투과 스펙트럼에 의해 측정했다. Fig. 4는 기관온도를 450°C로 하고 SrS 증발관의 온도를 변화시킬 때의 투과 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 전체적인 경향은 동일하나 SrS 증발관의 온도가 낮을수록 투과시의 상승단이 단파장쪽으로 이동하고, 상승의 기울기도 급격함을 알 수 있다. 이것은 증발관의 온도가 낮을 경우 기관에 도달한 각각의 원자가 규칙적으로 배열되고 있음을 의미하며 이 사실은 X선 회절 측정에서도 알 수 있다. 그러나 박막 두께의 균일함을 나타내는 장파장에서의 투과광에 의한 간섭 현상은 기관온도의 상승과 더불어 명확하게 관찰되고 있다. 이러한 상반된 결과에 대하여는 TEM 등에 의해 결정구조적 관점에서 자세한 검토가 되어야 할 것으로 사료된다.

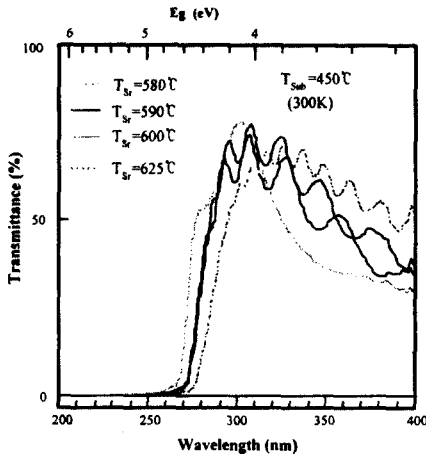


Fig. 4 Dependence of the UV-visible transmission spectra on SrS evaporation cell temperature.

Fig. 5는 투과 스펙트럼으로부터 구한 SrS박막의 광학적 금지대 폭을 나타낸 것으로 $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ 에 의해서 구하였다^[5, 6]. SrS 증발관의 온도가 낮을수록 금지대 폭은 단파장쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

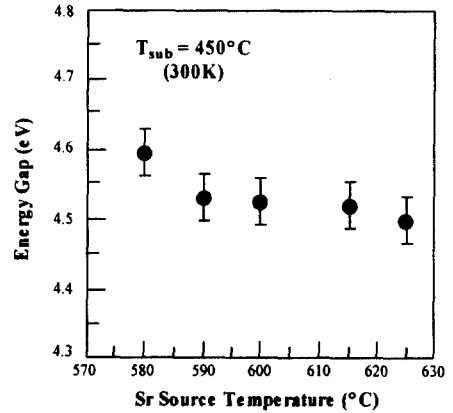


Fig. 5 Dependence of the energy gap on SrS evaporation cell temperature.

Fig. 6은 SrS 증발관의 온도를 590°C로 하고 기관온도를 변화시키면서 제작한 SrS 박막의 금지대 폭을 나타낸 것이다. 금지대 폭은 기관온도에 거의 의존하고 있지 않고 약 4.5eV에서 관측되고 있다.

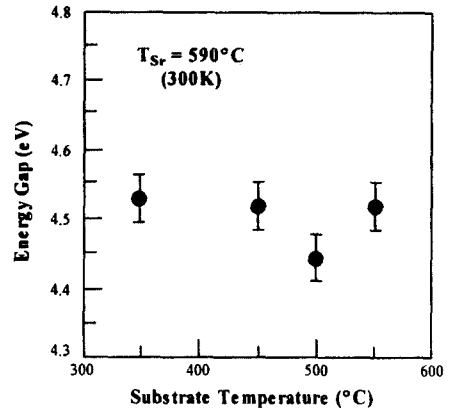


Fig. 6 Dependence of the energy gap on substrate temperature.

3.3 X선 회절

Fig. 7은 SrS 증발관의 온도를 590°C로 하고 기관온도 350°C 및 550°C로 제작한 SrS박막과 SrS 분말의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다.

어느 경우나 SrS 박막은 NaCl구조의 (200)주배향을 나타내고 있으며 분말에서의 전 피크

를 보여주고 있으나 (200)의 피크 외에는 강도가 미미함을 알 수 있다. 또한 기판온도 550°C의 경우가 회절 피크의 강도가 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 박막의 두께가 1μm 정도로 비슷하다는 것을 고려하면 기판온도 550°C의 경우가 양질의 박막이라 사료된다.

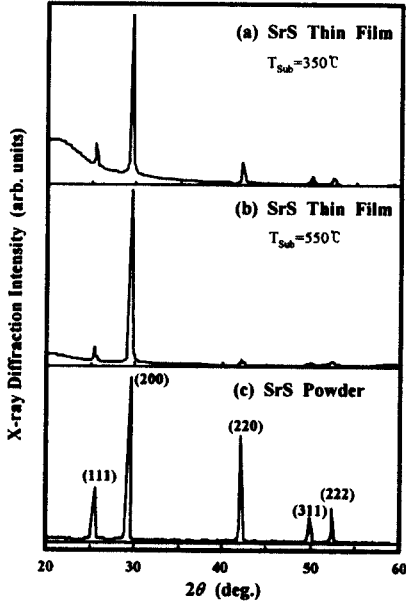


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the SrS thin films grown at $T_{sub}=350, 550^{\circ}\text{C}$ and SrS powder used as starting materials.

Fig. 8은 SrS 박막의 X선 회절에 대한 SrS 증발관의 온도의존성을 나타내고 있다. 반치폭 (FWHM: Full Width Half Maximum)은 0.22~0.32°를 나타내는데 이 값은 분말의 0.18°와 비교하면 전체적으로 박막의 결정성이 떨어지고 있음을 의미하고 있다. 또한 SrS 증발관의 온도가 상승함에 따라서 반치폭과 주배향인 (200)의 강도비는 약간 감소함을 알 수 있다. 기판에 도착하는 부착 분자 또는 원자는 표면 확산운동에 의해 박막이 성장하는 과정이나 형성되는 박막의 구조에 다양한 차이를 가져오게 된다^[7]. Fig. 8의 결과는 Fig. 2에서 보듯이 SrS 증발관의 온도가 상승하면 과도하게 기판에 도달한 증기가 충분한 표면확산과정을 거치지 못하고 기판에 부착함으로써 증착속도가 빨라지

게 되며 또한 충분한 결정립을 이루지 못함으로써 증착 박막의 결정성은 어느 정도 나빠지고 있다는 것을 의미하고 있다.

한편 기판온도에 따른 회절강도와 반치폭을 조사한 결과 규칙적인 변화는 확인할 수 없었다. 즉 박막의 결정성은 기판온도의 영향보다는 증착속도에 의해 좌우되고 있음을 알 수 있다.

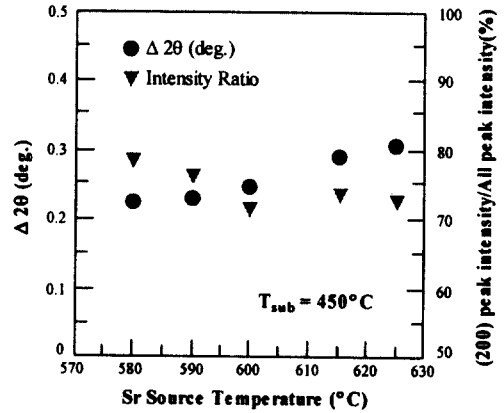


Fig. 8 Dependence of the FWHM and intensity ratio on SrS evaporation cell temperature.

3.4 Photoluminescence 스펙트럼

Ce의 발광특성을 알아보기 위하여 SrS:Ce 박막의 PL을 측정하였다. SrS 박막의 제작은 증발관의 온도를 590°C, 기판의 온도를 450°C로 고정하고 CeCl₃ 증발관의 온도를 600°C, 650°C 및 700°C로 하여 제작하였다. 제작 후 먼저 박막중의 Ce농도를 EDAX (Energy Dispersive Analysis by X-ray)에 의해 확인한 결과 CeCl₃의 증발관 온도에 따라 박막중의 Ce 농도는 0.08at%에서 0.1at%정도로 약간 증가했으나 PL을 측정한 결과는 거의 동일한 스펙트럼과 발광강도를 나타내었다.

Fig. 9는 CeCl₃ 증발관 온도가 650°C의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 또한 475nm의 발광에서 측정한 PL 여기 스펙트럼을 삽입했다. 여기 스펙트럼은 SrS 모체로부터의 여기에 의한 200~270nm의 강한 스펙트럼과 입방결정에 있어서 Ce³⁺의 4f→5d천이에 상당하는 430nm 부근의 약한 스펙트럼이 관측되고 있다. 이 결과는 모체결정으로부터 발광중심으로서의 에너지 전달

이 Ce^{3+} 의 직접여기보다 우세하다는 것을 의미하고 있다^[8].

PL 스펙트럼은 475nm와 540nm 부근에 피크를 가지는 완만한 곡선의 발광을 나타내고 있다. 이들은 각각 Ce^{3+} 발광중심의 $^2D(5d) - ^2F_{5/2}(4f)$ 천이와 $^2D(5d) - ^2F_{7/2}(4f)$ 천이에 기인한 것이다^[9].

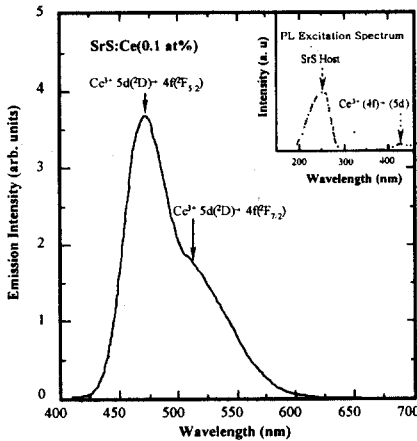


Fig. 9 PL spectrum of the SrS thin films grown at $T_{sub}=450^{\circ}C$ and $T_{sr}=590^{\circ}C$. The PLE spectrum of the SrS thin films is also shown in the inset.

4. 결론

본 연구에서는 Hot Wall 법에 의해 SrS:Ce 박막을 제작하여 다양한 평가를 행함으로써 이 박막의 기초적 물성 및 발광특성의 도출에 중점을 두었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 박막의 증착속도는 SrS 증발관의 온도의 상승에 따라 급속하게 상승했으나 기판 온도에 거의 영향을 받지 않았다.
- 2) SrS 박막의 광학적 특성 및 결정성은 증착속도와 밀접한 관계가 있으며 증착속도가 늦을수록 양질의 박막을 얻었다.
- 3) SrS:Ce 박막의 PL은 475nm와 540nm 부근에서 피크를 갖는 발광특성을 나타내었다.

본 연구는 실험장치를 셀링하고 실시한 초기 실험에 불과했다. 보다 많은 실험에 의해 데이터를 축적함으로써 박막 제작의 최적조건의 도

출이 필요함과 아울러 이러한 조건에 의한 EL 소자의 제작이 향후 과제로 남아 있다.

참고문헌

- [1] R. E. Schrader, S. Larach and P. N. Yokom, J. Appl. Phys. 42, (1971) 4529.
- [2] S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, H. Deguchi and H. Kobayashi, SID 85 Digest, (1985) 218
- [3] W. A. Barrow, R. E. Coovert, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. C. Wentross and J. Kane, SID 93 Digest, (1993) 761
- [4] A. Lopez-Otero, J. Appl. Phys. 48, (1977) 446.
- [5] M. W. Scott, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4077.
- [6] J. Chu, Z. Mi and D. Tang, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3955.
- [7] 일본응용물리학회/박막·표면물리분과회편, 薄膜製作ハンドブック(1991) pp. 59-69.
- [8] H. Yoshiyama, S.H. Shon, S. Tanaka and H. Kobayashi, Springer Proceedings in Physics, 38, Electroluminescence, (Springer, Heidelberg, 1989) 48.
- [9] S. Yokone, T. Abe and T. Hoshina, J. Phys. Soc., Japan 46 (1979) 351.