

ITO 기판위에 증착시킨 PLT 박막의 특성 및 그 응용

배승춘*, 박성근*, 최병진**, 김기완*

Characteristics and Application of PLT Thin-Films Deposited on ITO Substrate

Seung-Choon Bae*, Sung-Kun Park*, Byung-Jin Choi**, and Ki-Wan Kim*

요 약

PLT 절연막을 평판표시소자의 재료로 사용하고자 ITO 기판위에 제조하여 그 특성을 조사하였으며 이를 전계 발광소자의 절연층으로 사용하여 그 응용가능성을 조사하였다. PLT 절연막은 기판온도 500°C, 분위기압 30mTorr에서 증착한 경우 비유전율과 전계파괴강도가 각각 120 및 3.2MV/cm였으며, 성능지수인 $E_{BD} \cdot \epsilon_r$ 값이 384로 가장 높았다. 전기저항율은 $2.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 또한 증착시 기판온도 및 분위기압에 따른 결정성장을 조사한 결과 기판온도가 400°C로 낮을 경우에는 비정질 상태였으나 450°C이상의 온도에서는 perovskite와 pyrochlore 구조의 다정질상태의 결정이 성장하였고, 분위기압이 높을수록 결정성장이 더 잘 되었다. 이 PLT 절연막과 ZnS:Mn 형광막을 이용하여 ITO/PLT/ZnS:Mn/PLT/Al 구조의 박막 EL소자를 제작한 결과 문턱전압은 35.2V_{rms}였으며, 50V_{rms}, 1kHz의 구동조건에서 EL의 휘도는 2400cd/m² 이었으며, 본 실험에서 제조된 박막 EL소자의 최대 발광효율은 0.81lm/W였다.

abstract

We fabricated PLT thin films on ITO substrate for flat pannel display and investigated the characteristics, then we applicated to electroluminescent device and investigated application possibility. When we fabricated PLT thin films with substrate temperature of 500°C, and pressure of 30 mTorr, the relative dielectric constant and breakdown electricfield of PLT thin films were 120 and 3.2MV/cm. The electric resistivity was $2.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. PLT thin films had polycrystal stucture of perovskite and pyrochlore at the higher substrate temperature than 450 °C, and had good crystallinity at higher pressure. To use PLT insulator film and ZnS:Mn phosphor, we fabricated thin film electroluminescent device of ITO/PLT/ZnS:Mn/PLT/Al structure. At the result, threshold voltage was 35.2V_{rms} and brightness was 2400cd/cm² at 50V_{rms} and 1kHz. Maximum luminescence efficiency was 0.81lm/W.

I. 序 論

* 경북대학교 전자공학과 (Dept. of electronic Engineering, Kyungpook National University)

** 신평물산(주) (Shinpyung Co., Ltd.)

<접수일자 : 1997년 8월 7일>

최근들어 전자재료분야에서 강유전체 세라믹에 대한 관심이 높아지고 있다. 강유전특성을 갖는 재료로 BaTiO₃, PbTiO₃, PLT[(Pb,La)TiO₃] 및 PZT[(Pb,Zr)TiO₃] 등이 있으며 이들 재료의 높은 유전상수, 고저항, 압전

및 초전특성들을 이용하여 반도체메모리 소자, 각종 센서, 및 표면탄성과 필터 등 매우 다양한 분야에서 연구되어지고 있다¹¹⁻¹⁴. 최근에는 이들 강유전체 재료를 사용하는 분야가 평판표시소자 분야에 까지 적용되고 있다. 특히 LCD 또는 전계발광소자와 같이 고유전율을 가지는 절연체를 필요로 하는 소자에서는 이들 재료의 개발이 매우 중요하다. 특히 전계발광소자와 같이 높은 구동전압을 요구하는 소자에서는 그 구동전압을 낮추기 위해서는 고유전율의 절연체가 필요불가결한 실정하다¹⁵⁻¹⁶. 그래서 본 연구에서는 평판표시소자에 응용하고자 ITO기판위에 강유전체박막을 제조하여 그 특성을 조사하였다.

지금까지 박막 EL소자의 절연층을 위해 다방면으로 활발히 연구되어오고 있으나 아직 만족할 만한 수준에는 이르지 못하고 있으며¹⁷⁻¹⁸, 향후 박막 EL소자의 특성개선을 위해서는 형광층의 발광특성개선과 아울러 높은 유전율과 절연과피강도가 크며 누설전류가 작은 절연막의 개발이 필수적이라 하겠다.

본 연구에서 사용한 PLT 강유전체는 PbTiO₃에 La를 첨가한 것으로 PbTiO₃박막의 유전율은 100이상으로 높으나 절연과피강도가 낮고 누설전류가 많은 단점이 있어 박막으로의 사용이 제한되어왔다. 이를 보완하고자 La를 첨가한 PLT 박막을 magnetron sputtering으로 제조하여 막의 치밀화를 통해 기계적 강도와 누설전류의 개선을 얻고자 하였다. 그리고 이 박막을 전계발광소자의 절연층으로 사용하여 소자의 발광휘도와 효율을 조사하였다.

II. 實驗 및 測定

박막 EL소자에서 절연층은 형광층에 강한 전계를 형성하고 누설전류를 방지하며, 습기로 부터 형광층을 보호하기 때문에 그 역할이 매우 중요하다. 본 연구에서는 유리기판의 변형 및 ITO 투명전극의 반응을 고려하여 비유전율이 높고 BaTiO₃ 나 PbTiO₃ 등에 비해 비교적 저온공정이 가능한 PLT를 절연층으로 사용하였다. target으로는 고온에서 Pb성분의 휘발로 인한 Pb결핍을 보상하기 위해 PbO과잉인 4" 크기의 target(미쯔비시사)을 사용하였다. 이때 타겟의 조성은 4(Pb_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.975}O₃) : 1(PbO)이었다. 이러한 조성의 타겟을 사용하여 제조된 PLT박막은 전기적 및 구조적으로 가장 안정된 특성을 가진다고 K. Iijima등¹⁴이 보고한 바 있다.

표 1은 PLT 절연막의 제조조건을 나타낸 것이다. 먼저 ITO가 증착된 유리기판을 초기 세척한 후 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. 기판온도는 PLT의 상전이 온도를 고려하여 400℃에서 550℃까지의 범위에서 변화시켰으며, 분위기압은 1mTorr에서 30mTorr까지 변화시켰다. 예비실험에서 증착시 분위기압이 40mTorr이상의 경우에는 증착막의 두께가 균일하지 못하였고 막표면이 거칠고 불투명한 것으로 관찰되었기 때문에 분위기압을 30mTorr이하로 제한하였다. 고주파(13.56MHz)출력은 1.7W/cm²로 하였으며, 분위기 가스로는 Ar과 O₂의 비율 10:1로 하였다. 기판과 타겟과의 거리는 막의 균질도, 증착율을 고려하여 5cm로 고정하였다. 이때 매 증착시 마다 10분간의 예비 스퍼터링한 후 주 스퍼터링을 하였다.

표 1. PLT 절연막의 제조조건
Table 1. Fabrication conditions of PLT insulating films.

Deposition parameter	Value
Substrate temperature	400 ~ 550 °C
Ar/O ₂	10 sccm/1 sccm
RF power density	1.7 W/cm ²
Working pressure	1 ~ 30 mTorr
Substrate-target spacing	50 mm

증착된 PLT 박막의 두께는 α -step 100(Tencor Co.)으로 측정하였으며, 증착조건에 따른 결정구조와 결정성장방향을 조사하기 위해 X선 회절분석기(XRD : Philips-XPERT)를 이용하였다. 이때 회절각 2 θ 를 20°에서70°까지 변화시키면서 X선회절강도를 측정하였으며, 타겟은 CuK α (1.5418Å)였고, 가속전압 및 전류는 각각 30kV 및 25mA였다. PLT 박막의 표면거칠기와 결정성장형태 등을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM:Jeol 5400)을 사용하였다. 이때 결정성장형태와 표면을 동시에 보기 위하여 시료를 45° 기울였다. 또한, PLT 박막의 화학적 조성비를 구하기 위해 AES(Auger electron spectroscopy:Perkin-Elmer PHI 650)를 사용하였다. 증착된 PLT 박막의 전기저항률은 기가오姆메타와 Electrometer(Kiethley 617)를 이용하여 저항을 측정후 막의 두께와 전극의 면적을 구하여 산술적으로 계산하였으며, 비유전율은 Impedance analyzer (HP4192)

로 측정하였다.

전계발광소자는 ITO/PLT/ZnS:Mn/PLT/Al 구조의 다층박막형으로 제작하여 발광휘도와 효율을 조사하였다.

III. 結果 및 考察

그림 1은 고주파 전력밀도를 $1.7W/cm^2$, 챔버내 분위기 가스비는 Ar/O₂를 10/1로 하였을 때 기판온도 및 분위기압의 변화에 따른 비유전율을 나타낸 것이다. 분위기압이 1, 10, 20mTorr 경우에는 기판온도가 400°C에서 550°C로 높아질수록 비유전율은 감소하였으나 30mTorr의 경우에는 기판온도 증가에 따라 오히려 비유전율이 증가하였다. 또한, 분위기압이 낮을수록 기판온도 증가에 따라 비유전율의 감소가 급격하였고 분위기압이 높을수록 기판온도 증가에 따른 비유전율의 감소는 작았다. 이는 분위기압이 낮을수록 기판온도 증가에 따라 증착시 Pb성분의 휘발로 결정결합이 많이 생성되기 때문으로 생각되며, 분위기압이 높을수록 기판온도가 증가함에 따라 Pb성분의 휘발보다 스퍼터 입자량이 충분하여 Pb휘발로 인한 결정결합이 줄어들었기 때문으로 생각된다. 분위기압이 30mTorr, 기판온도가 550°C일 때 비유전율이 가장 높았으며 그 값은 125이었다.

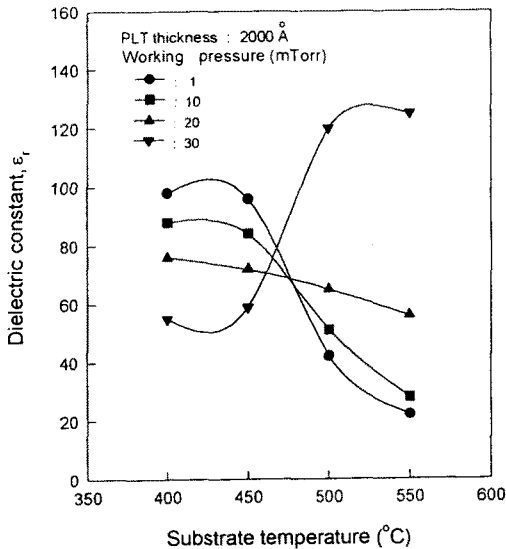


그림 1. 기판온도 및 분위기압에 따른 비유전율
Fig. 1. Dependence of dielectric constant on substrate temperature and working pressure.

그림 2는 증착시 기판온도 및 분위기압에 따른 전계 파괴강도를 나타낸 것이다. 기판온도가 낮을수록 전계 파괴강도는 높았으며, 기판온도가 높을수록 낮았다. 증착시 기판온도가 낮을 경우에는 결정이 성장하지 못하여 비정질에 가까운 상태로 되어있으나 기판온도가 높아질수록 다정질 상태의 결정성장이 일부 일어나 grain을 형성하게 되고 이 grain boundary의 결정결합으로 전계파괴강도가 낮아지게 된 것으로 생각된다. 또한, 분위기압이 높을수록 전계파괴강도가 높게 나타났는데 이는 분위기압이 높을수록 Pb성분의 휘발보다 스퍼터 입자량이 많아 분위기압이 낮은 경우에 비해 증착막의 결정성장이 고르게 되었기 때문으로 생각된다.

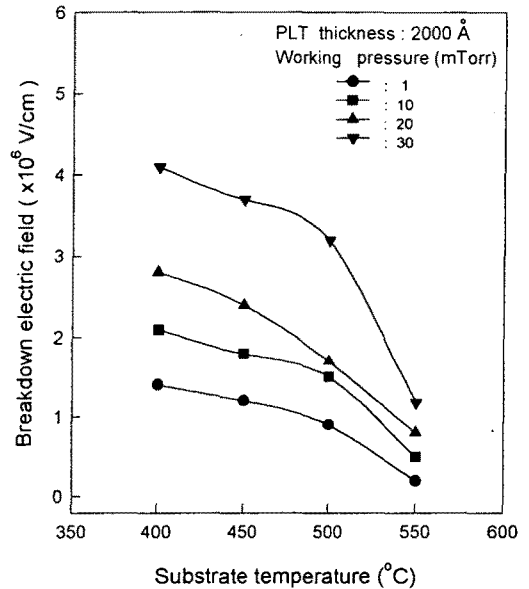


그림 2. 기판온도 및 분위기압에 따른 전계파괴강도
Fig. 2. Dependence of breakdown electric field strength on substrate temperature and working pressure.

그림 3은 PLT 박막의 전기저항을 나타낸 것이다. 400, 450 및 500°C에서 증착된 PLT막의 저항율은 $1.7 \sim 2.0 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ 정도로 높게 나타났으나 550°C의 경우에는 $3 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ 정도로 급격히 감소하였다. 이는 Pb성분의 휘발로 인한 정공발생이 많아져 전기저항율이 낮아진 것으로 생각된다.

그림 4는 분위기압 30mTorr, 기판온도 500°C에서 증착된 PLT막의 인가주파수에 따른 비유전율특성을

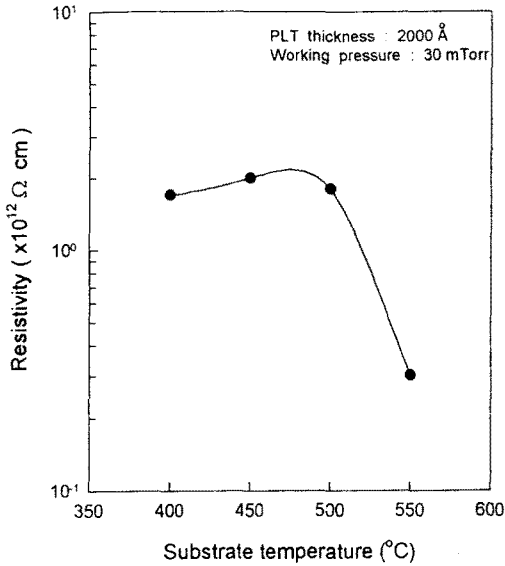


그림 3. 기판온도에 따른 PLT 박막의 전기저항을
Fig. 3. Electrical resistivity of PLT thin films vs. substrate temperature.

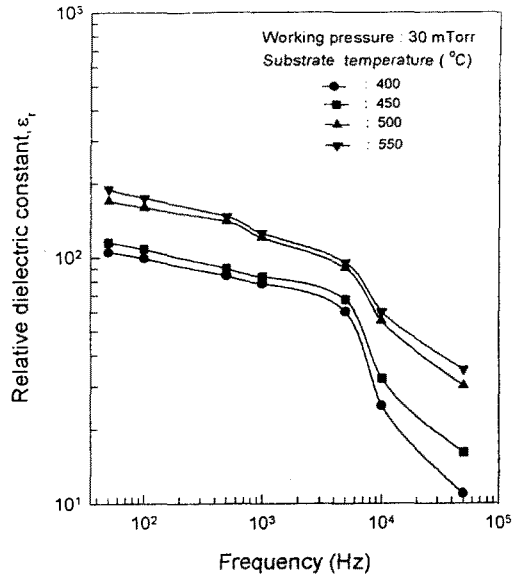


그림 4. 기판온도 및 인가주파수에 따른 비유전율
Fig. 4. Dependence of relative dielectric constant on substrate temperature and applied frequency.

나타낸 것이다. 인가주파수가 50Hz에서 50kHz로 점점 높아짐에 따라 비유전율은 감소하였으며, 5kHz이상의 인가주파수에서는 비유전율이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 EL소자의 구동주파수는 5kHz를 초과하여 사용할 경우 비유전율의 저하로 발광효율이 급격히 낮아질 것으로 생각된다. 이때 1kHz에서 비유전율은 120이었는데 이는 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 제조한 Ta₂O₅절연막의 경우 20~25정도에 비해 볼때 훨씬 높은 것이다.^[9]

그림 5는 분위기압이 30mTorr인 경우 기판온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 2θ가 20~35도 영역에서 넓고 완만한 곡선의 피크만이 나타났는데 이는 PLT의 결정성이 pyrochlore 구조일 때 나타난다고 알려져 있다.^[37] 기판온도가 400°C일 때는 30.5도 부근의 (222)면과 44도 부근의 (200)면에 해당되는 피크만이 나타났으며, 기판온도가 450, 500 및 550°C의 경우에는 2θ가 29.8도 부근의 PbO구조의 피크와, 30.5도, 37도 (111)면, 44도 및 64도 (202)면의 perovskite 구조의 피크가 성장함을 알 수 있었다. 기판온도가 증가함에 따라 29.8도 및 30.5도 부근의 피크의 크기는 점점 커졌으며, 44도 및 64도 부근 피크의 크기는 500°C의 경우가 550°C의 경우보다 컸다.

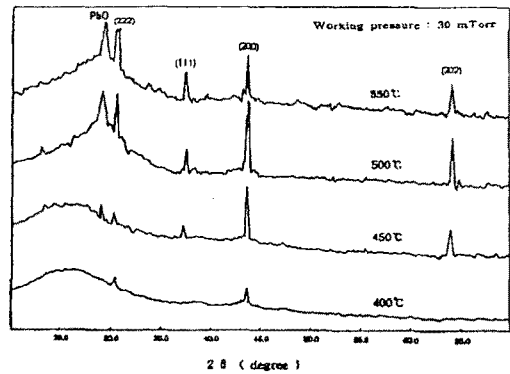


그림 5. 기판온도에 따른 X-선 회절분석도
Fig. 5. X-ray diffraction patterns vs. substrate temperature.

그림 6은 증착시 기판온도가 500°C인 경우에 분위기압에 따른 X-선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 분위기압이 1mTorr의 경우에는 29.8도 부근의 피크가 나타나지 않았으며, 분위기압이 30mTorr로 증가할수록 그 피크가 점점 크게 성장하였다. 따라서 본실험에서 제작된 PLT막은 pyrochlore 구조와 perovskite 구조가 공존 하고 있는

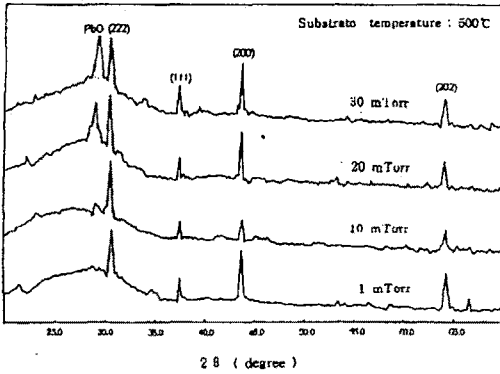


그림 6. 분위기압에 따른 X-선 회절분석도

Fig. 6. X-ray diffraction patterns vs. working pressure.

것을 알 수 있었으며, 분위기압이 높을 수록 PbO 피크가 커지는 것을 알 수 있었는데 이는 분위기압이 높을 수록 Pb성분의 휘발이 적었기 때문으로 생각된다.

Si기판이나 MgO기판위에 PLT막을 제조할 경우 perovskite 구조의 결정을 얻기 위해서는 560°C 이상의 기판온도에서 가능하다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ 그러나 본 실험에서는 ITO가 증착된 유리기판 위에서 perovskite 구조를 얻기 위한 기판온도가 450°C 정도로 Si이나 MgO기판의 경우에 비해 100°C 이상 낮은 온도에서 일어난 것을 알 수 있었다. 이것은 ITO 유리기판은 Si나 MgO 기판 보다 박막과 기판과의 반응에 의한 표면응력효과가 크고 Pb의 휘발 및 확산을 용이하게 제어하여 상전이의 증진에 의한 것으로 생각된다. 이는 EL제조공정에 있어 ITO 투명전극이나 ZnS 형광체의 특성 저하를 유발하는 550°C 이상의 고온공정을 피할 수 있게 한다고 생각된다.

그림 7은 ITO가 증착된 유리를 기판으로 하고 30mTorr 분위기압에서 기판온도를 각각 달리하여 증착한 PLT 절연층의 표면을 주사전자현미경 사진으로 나타낸 것이다. 기판온도가 400°C에서는 결정성장을 거의 볼 수 없으나 비교적 막표면이 고르게 증착된 것을 볼 수 있다. 한편, 기판온도가 550°C로 높을 경우에는 결정성장은 이루어진 것으로 보이나 막표면이 상당히 거칠게 나타나 있다.

그림 8은 기판온도 500°C, 분위기압 30mTorr에서 증착한 PLT 절연막의 AES 스펙트럼을 측정된 것을 나타낸 것이다. 이 막의 표면성분비는 Pb : Ti : O가

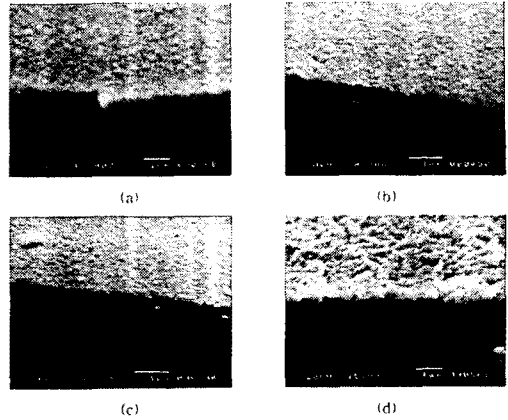


그림 7. 기판온도에 따른 주사전자현미경 사진

(a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C
Fig. 7. SEM photographs vs. substrate temperature.
(a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C

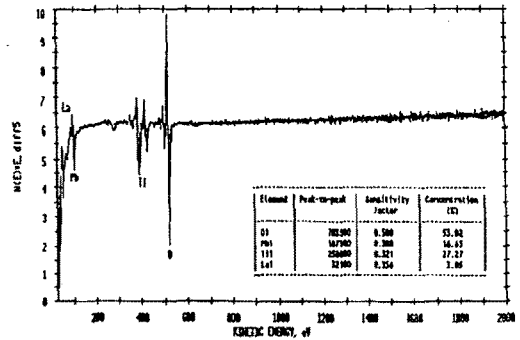


그림 8. PLT 박막의 AES 표면분석도

Fig. 8. AES surface analysis of PLT thin films

17.76 : 23.67 : 58.56으로 Pb가 다소 부족하게 나타났다.

본 연구에서는 이중절연막구조의 교류구동형 박막 EL소자의 저전압 고투도특성을 위하여 ITO/PLT/ZnS:Mn/PLT/Al 구조로의 EL소자를 제작하고자 하였으며, PLT 절연층 및 ZnS:Mn 형광층의 제조조건이 EL특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

그림 9는 ITO/PLT/ZnS:Mn/PLT/Al 구조로 제작된 박막 EL소자의 인가전압에 따른 휘도특성과 발광효율을 나타낸 것이다. 이때 박막 EL소자에 인가주파수는 1kHz였다. 인가전압이 40V_{rms}일 때는 발광효율이 0.55 lm/W정도 였으나 50V_{rms}일 때 0.81 lm/W 정도로

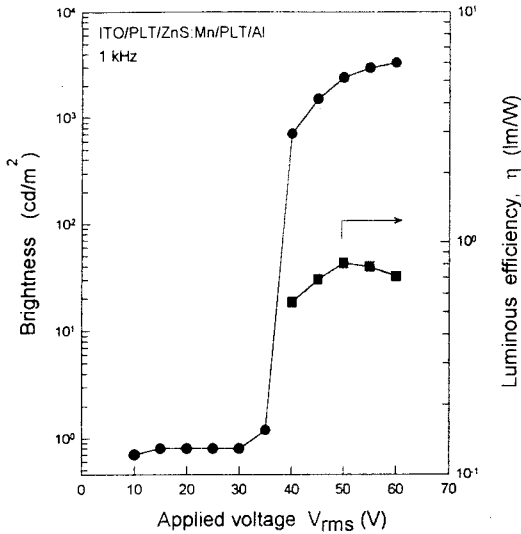


그림 9. 인가전압에 따른 휘도 및 발광효율
 Fig. 9. Brightness and luminous efficiency vs. applied voltage.

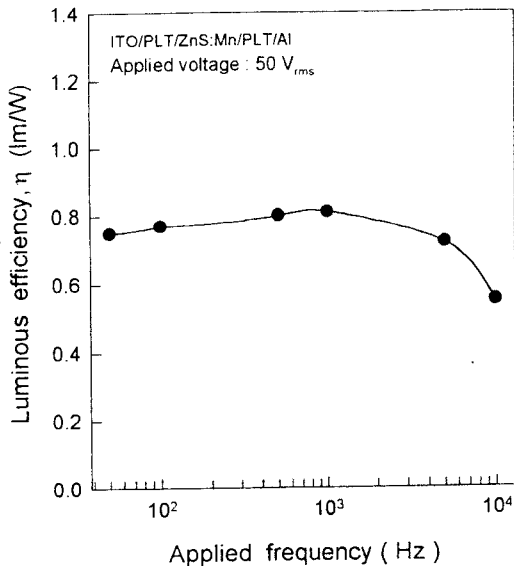


그림 10. 인가주파수에 따른 휘도 및 발광효율
 Fig. 10. Brightness and luminous efficiency vs. applied frequency.

가장 높게 나타났으며, 인가전압을 그 이상 높일 경우는 오히려 낮아졌다.

그림 10은 본실험에서 제작된 박막 EL소자의 최적 구

동주파수를 구하기 위하여 측정된 인가주파수에 따른 발광효율을 나타낸 것이다. 이때 인가전압은 50V_{rms} 였다. 인가주파수가 50Hz경우에는 발광효율이 0.75 lm/W 정도이며 주파수가 1kHz까지는 주파수가 증가할 수록 발광효율은 증가하여 1kHz일 때 0.81 lm/W로 가장 높았으며, 더 이상의 높은 인가주파수에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 발광중심을 여기시키는 일정량의 전자가 양쪽계면 사이를 왕복하는 횟수가 증가함에 따라 발광중심을 여기시키는 횟수가 증가하기 때문으로 생각되며, 1kHz 이상의 인가주파수에서는 여기된 전자의 이완이 완전히 끝나기 전에 다시 여기됨으로 발광밀도가 작아지기 때문으로 생각된다. 따라서 본 실험에서 제작된 박막 EL소자의 최적 구동전압은 50V_{rms}임을 알 수 있었고, 인가주파수는 1kHz임을 알 수 있었다.

IV. 結 論

저전압 고휘도 박막 EL소자의 제작을 위해 비유전율이 높고 절연과괴강도가 높은 PLT 절연막을 평판표시기의 재료로 사용하고자 ITO 기판위에 제조하여 그 특성을 조사하였으며 이를 전계발광소자의 절연층으로 사용하여 그 응용가능성을 조사하였다.

PLT 절연막은 기판온도 500℃, 분위기압 30mTorr에서 증착한 경우 비유전율과 전계과괴강도가 각각 120 및 3.2MV/cm였다. 전기저항율은 1.05MV/cm의 인가전기장에서 2.0×10¹² Ω·cm 였으며, Q-V 이력곡선으로 부터 구한 잔류분극 2P_r과 항전계 2E_s는 3.6μC/cm² 및 170kV/cm 였다. 또한 증착시 기판온도 및 분위기압에 따른 결정성장을 조사한 결과 기판온도가 400℃로 낮을 경우에는 비정질 상태였으나 450℃이상의 온도에서는 perovskite와 파이로클로르 구조의 다정질상태의 결정이 성장하였고, 분위기압이 높을수록 결정성장이 더 잘 되었다.

본 실험에서 제작된 PLT 절연막과 ZnS:Mn 형광막을 이용하여 ITO/PLT/ ZnS:Mn/PLT/Al 구조의 박막 EL소자를 제작한 결과 문턱전압은 35.2V_{rms}였으며, 50V_{rms}, 1kHz의 구동조건에서 EL의 휘도는 2400cd/m² 이었으며, 본 실험에서 제조된 박막 EL소자의 최대 발광효율은 0.81lm/W였다. 이 결과로 부터 본 실험을 통해 제조된 박막 EL소자의 저전압구동 고휘도특성은 PLT 절연층의 높은 비유전율과 전계과괴강도로 부터 얻어질 수 있음을 알 수 있었다.

参 考 文 献

[1] K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R. Takayama and I. Ueda, "Preparation and properties of Lanthanum Modified PbTiO₃ thin films by rf-magnetron sputtering", *IEEE*, vol. pp. 53-58, 1995.

[2] R. Takayama and Y. Tomita, "Pyroelectric properties and application to infrared sensors of PbTiO₃, PbLaTiO₃ and PbZrTiO₃ ferroelectric thin films", *Ferroelectrics*, vol. 118, pp. 325-342, 1991.

[3] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO₃ thin film and their crystallographic, dielectric properties", *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 1, pp. 361-367, 1986.

[4] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La modified PbTiO₃ thin film", *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 411-414, 1987.

[5] Y. Tsuchiya, Y. Inoue, K. Tanaka, and K. Kobayashi, "ZnS:Tb TFEL device with ferroelectric PZT films", *Proc. Asia Display* 95, pp. 809-812.

[6] 김창은 외, "TTO/Glass 기판위에 제조된 강유전성 PbTiO₃ 박막의 특성", 한국세라믹학회 논문집, 제 31권, 제 11호, pp. 1315-1322, 1994.

[7] W. E. Howard, O. Sahni and P. M. Alt, "A simple model for the hysteretic behavior of ZnS:Mn thin film electroluminescent devices", *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 639-647, 1982.

[8] H. Kozawaguchi, J. Ohwaki, B. Tsujiyama and Kei Murase, "Low voltage driven AC thin film Electroluminescent Devices", *SID Dig.*, pp. 126-127, 1982.

[9] T. Maruyama and T. Kawaguchi, "ZnS thin films prepared by thermal decomposition of a coordination compound", *Thin Solid Films*, vol. 188, pp. 323-327, 1990.

著 者 紹 介

배 승 춘

「센서학회지 제6권 제1호」 논문97-6-1-09, p.71참조
현재 현재 경북대학교 전자공학과 박사과정

박 성 근

「센서학회지 제6권 제1호」 논문97-6-1-08, p.62참조
현재 현재 경북대학교 전자공학과 박사과정

최 병 진

「센서학회지 제4권 제3호」 논문95-4-3-06, p.42참조
현재 (주) 신평물산.

김 기 완

「센서학회지 제1권 제1호」 논문92-01, p.8참조
현재 경북대학교 전자·전기공학부 교수