

# 전계발광소자 완충층용 ZnS 박막 제작 및 특성

논문  
7-2-4

## Fabrications and Properties of ZnS Thin Film used as a Buffer Layer of Electroluminescent Device

김홍룡\*, 조재철\*, 유용택\*  
(Hong-ryong Kim, Jae-cheol Cho, Yong-tek Yoo)

### Abstract

The role of ZnS buffer layer not only suppresses chemical reactions between emission material and insulating material but also alters the luminescence and the crystallinity of the emission layer, if ZnS buffer layer was sandwiched between emission layer and insulating layer of electroluminescent device. In this research, we fabricated ZnS thin film with rf magnetron sputter system by varying rf power 100, 200W, substrate temperature 100, 150, 200, 250°C and post-annealing temperature 200, 300, 400, 500°C and analysed X-ray diffraction pattern, transmission spectra and cross section by SEM photograph for seeking the optimal crystallization condition of ZnS buffer layer. As a result, increasing the rf power, the crystallinity of ZnS thin film was improved. It was found that the ZnS thin film had better properties than anything else when fabricated with the following conditions ; rf power 200W, substrate temperature 150°C, and post-annealing temperature 400°C. ZnS thin film had the transmittance more than 80% in visible range. So it is suitable to use as a buffer layer of electroluminescent devices.

**Key Words(중요어)** : Electroluminescence(전계발광), Buffer layer(완충층), rf magnetron sputtering (고주파스퍼터링), Crystallinity(결정성), Preferred orientation(우선방위), Full Width at Half Maximum: FWHM (최대반치폭)

### 1. 서 론

최근에 전계발광소자(Electroluminescent device)의 컬러화를 위해 알카리토 황화물(SrS, CaS, BaS 등)을 모재료로 하여 회토류 원소(Cu, Eu, Pr 등)를 발광중심으로 첨가한 전계발광소자가 활발히 연구되고 있다.<sup>[1,2,3]</sup> 알카리토 황화물은 wide band gap 물질로 절연성이 우수하며 넓은 파장 범위의 발광색을 낼 수 있기 때문에 컬러 EL display 응용에 유리하다. 그러나 알카리토 황화물에 회토류 원소를 발광중심으로 첨가한 소자의 실용화를 위해서는 인가전압을 낮추고, 발광휘도를 향상시키는 것이 필요하다. 고휘도 전계발광 소자를 얻기 위해서는 발광층의 결정성이 좋아야 하고, 발광층을 형성하는 불순물의 도핑농도가 중요하다.

다.<sup>[4]</sup>

발광층의 결정성을 향상시키는 방법에는 500°C 이상의 고온에서 post annealing, sulfur co-evaporation, ZnS 완충층을 삽입하는 법 등이 있는데 고온 post annealing은 연질 유리기판이 고온에서 견디기 힘들며, sulfur co-evaporation은 공정시 진공 system이 손상을 입을 수 있는 문제점이 있다.

발광층의 결정성을 향상시키기 위해서 발광층 상하를 샌드위치 모양으로 감싸는 ZnS 완충층(buffer layer)을 사용하는 경우 발광층의 결정성은 ZnS의 결정화에 영향을 받게 되어 결정성이 향상된다.<sup>[1]</sup> 또한, SrS와 같은 알카리토 황화물을 전계발광소자의 발광층으로 사용할 경우 산화력이 강하여 절연층과 화학반응을 일으켜 SrS의 성질을 변화시키는 물론 전체 박막과 유리기판과의 접착력을 떨어뜨리게 되는데<sup>[5]</sup> 이를 방지할 수 있다.

본 논문에서는 rf magnetron sputtering 방법으로 유리기판 위에 ZnS 박막을 형성시켜, 그 결정학적

\* : 전남대학교 전자공학과  
접수일자: 1993년 8월 21일  
심사완료: 1993년 12월 1일

· 광학적 특성을 조사하였다. 실험 중 공정변수는 rf power를 100, 200W로, 기판온도를 100, 150, 200, 250℃로, post annealing temperature를 200, 300, 400, 500℃로 변화시켰으며, X선 회절분석과 광투과도 및 광흡수도 분석 그리고 SEM (Scanning Electron Microscope)에 의한 단면사진을 통해 전계발광소자의 완충층으로서 ZnS의 최적 결정화 조건 및 광투과도 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1 시편 제작

실험에 사용된 ZnS target(미국, Cerac사)은 2 "dia\* 1/4"thickness이고, 순도 99.99%인 고밀도 (high density)target을 사용하였다. 기판으로는 micro slide(독일, Superior사)를 사용하였으며 증류수 세척→아세톤 세척→초음파 세척→증류수 세척→oven 건조의 과정을 거쳐 기판 cleaning을 한 후 현미경(한국, Selopt, ×1000)으로 관찰하여 깨끗한 기판만을 사용하였다.

본 실험에 사용된 rf magnetron sputtering 장비에서 target과 기판 사이의 거리는 7cm이며 원하는 조건에 도달하기 이전에 sputter되는 것을 방지하기 위해 shutter를 설치하였다. rotary 펌프와 유확산 펌프에 의해 초기 진공도인  $5 \times 10^{-6}$  Torr까지 도달된 후 순도 99.999%의 Ar gas를 working gas로 주입하였다. 증착 중 진공도는  $5 \sim 6 \times 10^{-4}$  Torr였다.

### 2-2 측정

기판온도에 따른 결정성을 조사하기 위하여 기판은 할로젠 램프를 사용하여 가열되었으며 PID (Proportional Integral Derivative)control에 의해  $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 편차범위 내에서 기판온도( $T_s$ )를 100, 150, 200, 250℃로 변화시키며 실험하였다. 기판온도는 기판 바로 위에 위치시킨 열전대(thermocouple)로부터 측정하였다. 증착 중 기판에 증착되는 물질의 두께와 증착율은 Thickness/Rate Monitor(미국, STM-100/MF, Sycon 사)로 측정하였다.

증착된 박막 결정성의 열처리 온도( $T_a$ )의존성을 조사하기 위하여 Ar분위기의 상압하에서 200, 300, 400, 500℃의 온도로 각각 60분 동안 열처리하였다. 또한 rf power 100, 200W하에서의 결정성의 변화를 관찰하였다.

시편의 기판온도와 열처리온도에 따른 결정성은

X-ray diffractometer(일본, D/MAX-1200, Rigaku 사)로 분석하였다. 측정시 사용한 방사선원은  $\text{Cu-K}\alpha$ (파장  $1.5405\text{\AA}$ )였고 회절각( $2\theta$ )은  $20 \sim 80^\circ$ 의 범위에서 조사하였다. 광투과도는 UV-visible spectrophotometer (오스트리아, CARYI, Varian)를 사용하여 측정하였으며 측정 파장범위는 200~800nm에서 각 파장에 대한 광투과도와 광흡수도를 측정하였다. 성장된 ZnS 박막의 두께와 단면은 SEM(일본, JSM-5400, JEOL사)을 이용하여 관찰하였다.

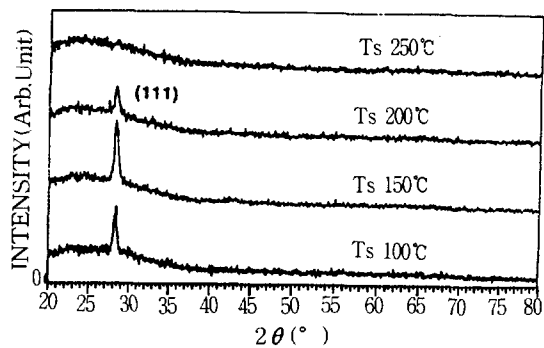
## 3. 결과 및 고찰

rf magnetron sputtering법으로 유리기판 위에 증착한 ZnS박막의 X선 회절패턴을 그림 1에 나타내었다.

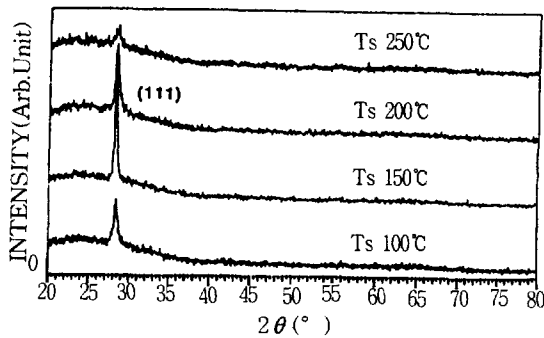
ZnS박막의 X선 회절패턴은 예의없이 Bragg angle ( $2\theta$ )이  $28.3^\circ$  부근에서 회절피크를 보이고 있으며 그 외의 Bragg angle에서 다른 피크는 보이지 않았다. 이 피크는 JCPDS data로 부터 cubic (sphalerite)구조의 ZnS(111)면에 해당하는 피크임을 확인하였다. 이 결과로부터 성장된 ZnS박막이 강한 우선방위(preferred orientation)를 가짐을 알 수 있다. 그림 1 (a), (b)를 보면 rf power가 100W일 때 보다 200W일 때의 피크 강도(peak intensity)가 더 높으며, 150℃의 기판온도에서 가장 높은 피크 강도를 보인다. 그림 1 (c), (d)는 rf power가 200W일 때 비교적 높은 피크 강도를 보이는 150, 200℃의 기판온도로 제작된 시편을 열처리하여 X선 회절분석한 결과이다. 기판온도에 무관하게 400℃로 열처리한 경우 피크 강도가 가장 높았으며, 기판온도 200℃일 때보다 150℃일 때의 피크 강도가 더 높았다.

그림 2에 열처리 온도를 400℃로 고정했을 경우 rf power와 기판온도의 변화에 따른 XRD 패턴의 (111) 피크 강도 크기 및 최대반치폭(Full Width at Half Maximum : FWHM)을 나타내었다. rf power가 증가함에 따라 (111) 피크 강도가 전체적으로 증가하고, 기판온도가 증가함에 따라 150℃에서 최고 피크치를 보이고 그 이상 또는 이하의 기판온도에서는 강도가 감소함을 보인다. 이는 rf power의 증가로 sputter된 입자들이 좀 더 큰 에너지를 가지고 기판과 충돌하여 기판위에서 draft하다가 그들의 격자 위치에 자리잡을 확률이 높아지기 때문이라 생각되며 150℃의 기판온도가 최적 증착온도였다.

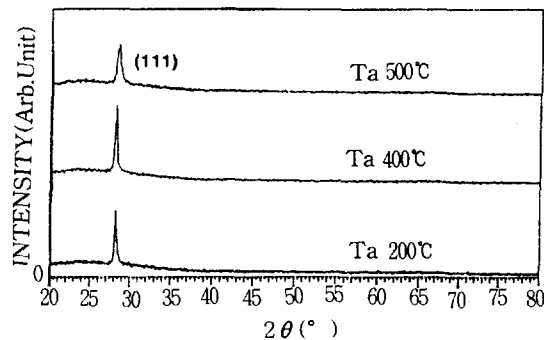
열처리 온도를 400℃로 고정했을 때 rf power와



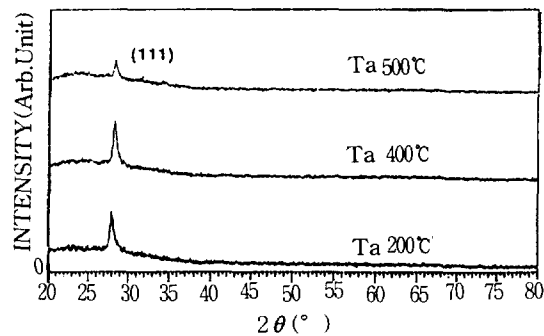
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 1 기판온도 및 열처리 온도에 대한 X선 회

절패턴 (a) rf 100W, Ta 400°C (b) rf 200W, Ta 400°C (c) rf 200W, Ts 150°C (d) rf 200W, Ts 200°C

Fig. 1 Patterns of X-ray diffraction with respect to substrate temperature & annealing temperature (a) rf 100W, Ta 400°C (b) rf 200W, Ta 400°C (c) rf 200W, Ts 150°C (d) rf 200W, Ts 200°C

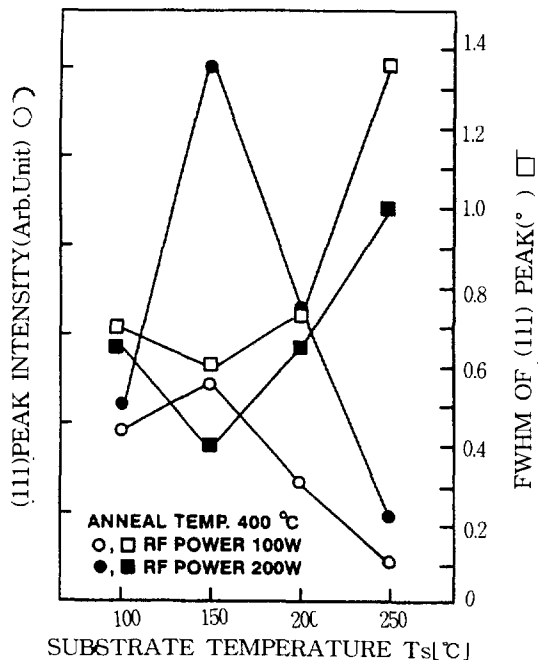


그림 2 rf power와 기판온도에 대한 피크 강도 및 최대반치폭의 변화

Fig. 2 Variation of peak intensity & FWHM with respect to rf power & substrate temperature

기판온도에 따른 최대반치폭의 변화는 rf power가 증가함에 따라 최대반치폭의 값이 전반적으로 감소하고 150°C의 기판온도에서 최저값을 가진다. 이 최대반치폭값은 Scherrer공식으로 부터 grain size를 계산하는데 이용된다.

그림 3에 Scherrer공식을 적용하여 기판온도의 변화에 대한 grain size t의 변화를 나타내었다. Scherrer공식은 다음과 같다.<sup>[6]</sup>

$$t = \lambda / (B \cos \theta_B)$$

여기서,  $\lambda$ 는 사용된 X-ray의 파장으로 1.5405Å이며, B는 최대반치폭,  $\theta_B$ 는 XRD 피크의 Bragg angle이다.

기판온도가 증가함에 따라 grain size가 커지다

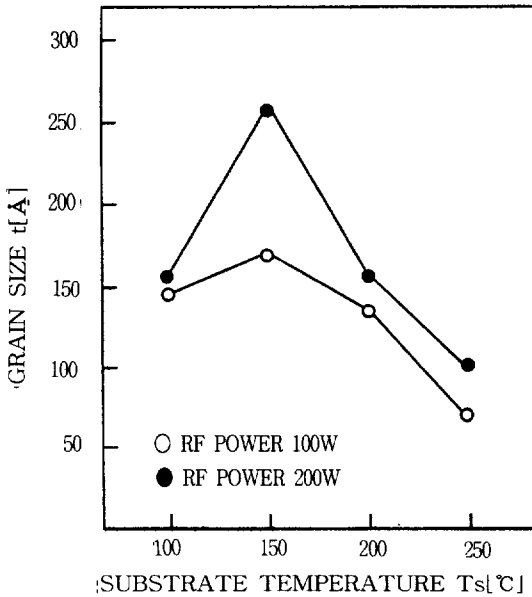


그림 3 rf power와 기판온도에 대한 grain size의 변화  
 Fig. 3 Variation of grain size vs. rf power & substrate temperature

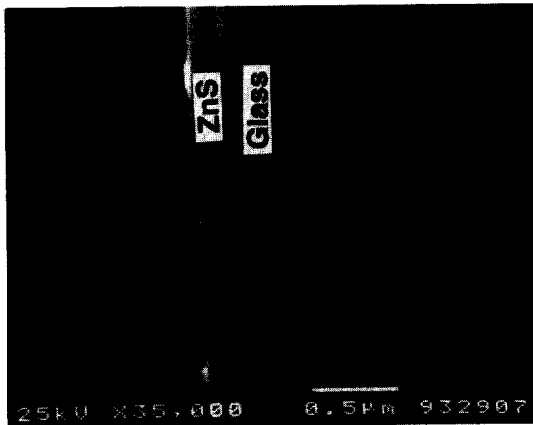


그림 4 ZnS박막의 SEM사진  
 Fig. 4 SEM photograph of ZnS thin film

가 rf power 200W, 150°C의 기판온도에서 grain size가 200~300Å으로 결정이 가장 크게 성장했고 150°C 이상의 기판온도에서는 grain size가 더 작았다. 이는 XRD 강도의 결과와도 일치하는 것이다. 즉 가장 높은 XRD강도를 나타내는 시편이 grain size도 가장 크게 성장했다.

그림 4는 rf power 200W, 기판온도 150°C, 열처리 온도 400°C의 공정조건으로 제작된 ZnS박막의

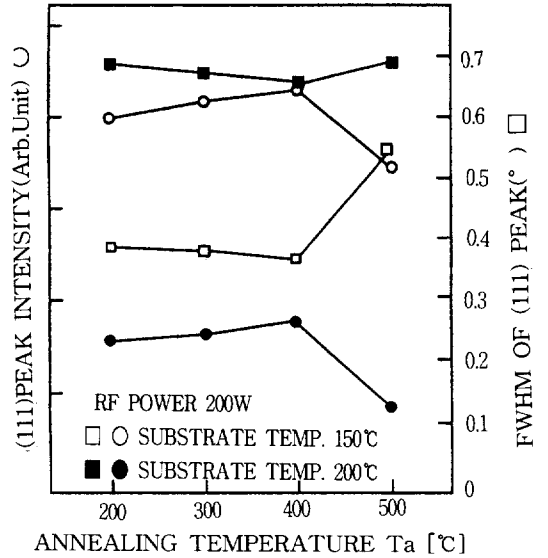


그림 5 기판온도와 열처리 온도에 대한 피크 강도 및 최대반치폭의 변화  
 Fig. 5 Variation of peak intensity & FWHM with respect to substrate temperature & annealing temperature

SEM사진이다. 사진으로 부터 ZnS박막이 아주 균 일한 두께로 막이 형성되었음을 알 수 있다.

그림 5는 rf power를 200W로 고정했을때 기판 온도와 열처리 온도에 따른 XRD 패턴의 강도, 최대반치폭의 변화이다. 기판온도가 150°C일 때의 피크강도가 기판온도 200°C일 때 보다 더 높으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 400°C에서 가장 높은 강도를 가지며 보다 높은 열처리 온도에서 (111)피크 강도는 약간 감소한다. 이는 Zn의 녹는점(419°C) 근처의 온도에서 ZnS박막의 재결정화에 영향을 주는 열에너지가 최적이기 때문이라 생각되나 이에 대한 명확한 이유는 현재 밝혀지지 않고 있다.

최대반치폭값은 기판온도가 150°C일 때가 200°C일 때 보다 더 작으며 열처리 온도가 증가함에 따라 400°C에서 최저값을 가진다.

그림 1~5까지의 결과로부터 가장 좋은 특성을 갖는 ZnS박막은 기판온도 150°C, 열처리 온도 400°C임을 알 수 있으며 위 조건하에서 rf power가 100W이면 grain size가 168Å, rf power가 200W이면 200~300Å으로 grain이 더 크게 성장함을 알 수 있었다. 따라서 ZnS박막의 최적 제작조건은 rf power, 기판온도, 열처리 온도가 각각 200W, 150°C, 400°C이다.

rf power 200W, 기판온도 150°C, 열처리 온도 400°C의 공정조건으로 제작된 ZnS 박막의 파장에 대한 광투과도 및 광흡수도를 UV-visible spectrophotometer로 측정하여 그림 6에 나타내었다.

그림 6(a)에서 광투과도의 첫번째 투과 피크는 366nm에서 일어나며 이때의 광학적 밴드갭은 ZnS의 에너지 갭 3.7eV보다 작은 3.39eV에 해당된다. 그림 6(b)의 광흡수도로부터 ZnS 박막은 자외선 영역에서 강한 흡수 밴드를 가지며 가시광 영역에서는 아주 적은 흡수도 특성을 보여주고 있다.

ZnS층이 전계발광소자의 완충층으로 사용되기 위해서는 막의 결정성 뿐만 아니라 광투과도도 좋아야 한다. 측정 결과 제작된 ZnS박막은 가시광 영역에서 80% 이상의 광투과도를 보여 전계 발광소자의 완충층으로 사용하기에 적합하다.

rf power를 100W에서 200W로 증가시킴에 따라 ZnS 박막의 결정성이 개선되었으며, 기판온도를 100°C, 150°C, 200°C, 250°C로 증가시킴에 따라 기판온도 150°C에서 증착된 ZnS 박막의 결정성이 가장 좋았다.

열처리 온도를 200°C, 300°C, 400°C, 500°C로 증가시킴에 따라 400°C에서 열처리한 ZnS박막의 결정성이 가장 좋았다.

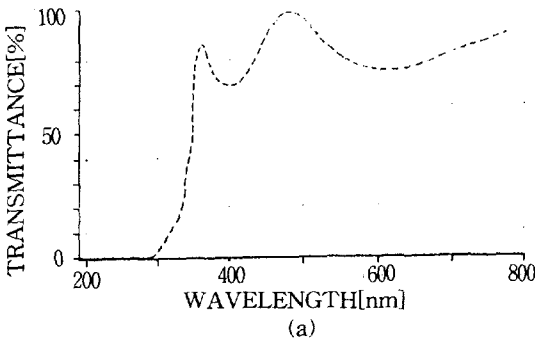
ZnS박막의 결정화는 열처리 온도보다는 기판온도에 크게 영향받는다.

ZnS박막의 가시광 영역에서의 광투과도는 80% 이상으로 전계발광소자의 완충층으로 사용하기에 적합하다.

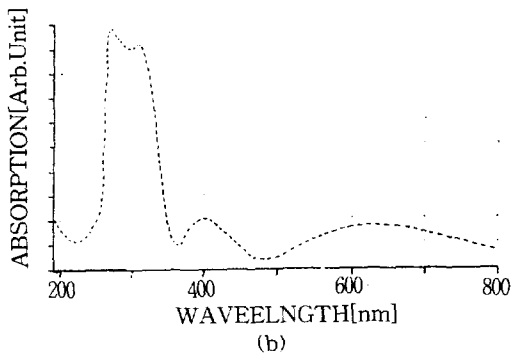
따라서 rf power 200W, 기판온도 150°C, 열처리 온도 400°C의 제작조건을 갖는 ZnS박막이 가장 좋은 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. Y. Tamura, et al., "Bright blue electroluminescence in SrS:CeCl<sub>3</sub> thin films", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 25, No. 2, 1986, pp. L105- L107.
2. V. Shanker, S. Tanaka, et al., "Electroluminescence in thin film CaS:Ce", Appl. Phys. Lett, 45(9), 1, 1984, p 960.
3. K. Onisawa, et al., "Effect of substrate temperature during phosphor layer deposition on luminance of SrS:Ce blue-green-emitting thin film electroluminescent device", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 2, 1991, pp. 314-319.
4. H. Xian, S. Tanaka, "Electroluminescence and photoluminescence in Eu-doped SrS thin-films", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 6, 1989, pp. L1019-L1021.
5. K. Okamoto and K. Hanaoka, "Oxygen contamination in SrS:Ce thin-film electroluminescent device", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 10, 1988, pp. L1923-L1925.
6. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, 1978.



(a)



(b)

그림 6 ZnS박막의 광투과도 (a) 및 광흡수도 (b)  
; rf power 200W, Ts 150°C, Ta 400°C

Fig. 6 Transmission (a) & absorption (b)  
spectra of ZnS thin film ; rf power  
200W, Ts 150°C, Ta 400°C

### 4. 결 론

전계발광소자의 완충층으로 사용되는 ZnS를 rf magnetron sputtering법으로 유리기판 위에 증착하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.