

ZnS:Cu,Cl 형광체의 특성에 미치는 원자층 증착 초박막 HfO₂의 영향

김민완 · 한상도* · 김형수 · 김혁중 · 김휴서 · 김석환 · 이상우 · 최병호†

금오공과대학교 신소재시스템공학부
*한국에너지기술연구원

Effect of Ultrathin Film HfO₂ by Atomic Layer Deposition on the Properties of ZnS:Cu,Cl Phosphors

Min-Wan Kim, Sand-Do Han*, Hyung-Su Kim, Hyug-Jong Kim, Hyu-Suk Kim, Suk-Whan Kim, Sang-Woo Lee and Byung-Ho Choi†

School of Advanced Materials and Systems Engineering, Kumoh National Institute of Technology
*Sensors and Advanced Materials Lab., Korea Institute of Energy Research, Taejon, Korea

(2006년 1월 6일 접수, 2006년 3월 24일 최종수정본 접수)

Abstract An investigation is reported on the coating of ZnS:Cu,Cl phosphors by HfO₂ using atomic layer deposition method. Hafnium oxide films were prepared at the chamber temperature of 280°C using Hf[N(CH₃)₂]₄ and O₂ as precursors and reactant gas, respectively. XPS and ICP-MS analysis showed the surface composition of coated phosphor powder was hafnium oxide. In FE-SEM analysis, the surface morphology of uncoated phosphors became smoother and clearer as the number of ALD cycle increased from 900 to 1800. The photoluminescence intensity for coated phosphors showed 7.3~13.4% higher than that of uncoated. The effect means that the reactive surface is uniformly coated with stable hafnium oxide to reduce the dead surface layer without change of bulk properties and also its absorptance is almost negligible due to ultrathin(nano-scaled) films. The growth rate is about 1.1 Å/cycle.

Key words Atomic layer deposition, ZnS phosphor, Oxide coating, Photoluminescence, Electroluminescence.

1. 서 론

디스플레이 및 발광하는 device에 사용되는 ZnS 형광체는 매우 관심있는 재료 중에 하나이다. 그러나, ZnS 형광체는 CRT나 electroluminescence (EL) device로 만들어 사용될 때 습기가 있는 곳에서 매우 불안정하며 특성이 변하는 것으로 알려져 왔다.¹⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 형광체 표면을 코팅하는 방법으로 처리 후 사용하였으나, 기대에 미치지 못하는 결과를 얻었다. 최근에는 형광체 표면에 산화막 코팅을 하여 ZnS 형광체가 화학적으로 더욱 안정한 상태가 되도록 연구가 진행되고 있다. 지금까지 SiO₂,²⁾ In₂O₃,³⁾ TiO₂⁴⁾ 및 기타 산화막⁵⁾ 등을 여러 가지 형태로 형광체 입자에 코팅하는 것이 발표되었다. 이러한 연구는 코팅된 막이 너무 두꺼워서 형광체에서 발생된 빛을 흡수하여 EL intensity를 감소시키는 문제점 등이 발생되기 때문에 코팅된 재료의 적당한 양과 균일한 두께가 매우 중요한 과제가 되었다. 대표적인 연구결과로는, ZnS:Cu,Cl 형광체에 sol-gel법으로

SiO₂,²⁾ TiO₂⁴⁾를 코팅한 것으로 보고되어 왔다. 그러나 이러한 코팅법은 형광체에 표면에 코팅된 막이 두껍고, 균일하지 않거나, 높은 결함을 가지고 있기 때문에 우수한 passivation임에도 불구하고 발광 효율이 감소한다는 문제점을 가지고 있다. 특히 공정상 액체 용액에서 코팅을 처리하므로 형광체들이 서로 응집이 발생하여 또 다른 문제점 등이 야기되었다.

본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 ZnS:Cu,Cl 형광체에 원자층 증착(ALD; atomic layer deposition)법으로 초박막 HfO₂로 코팅에 관한 연구를 수행하였다. HfO₂는 화학적으로 안정하며, 높은 굴절지수와 유전상수 값 등의 좋은 특성을 가지고 있는 재료이다. 이러한 이유 때문에 HfO₂ 보호막 코팅,⁶⁾ 광학적 코팅⁷⁾ 그리고 마이크로전자공학에 SiO₂ 대신에 높은 유전율을 가지는 재료로 사용되고 있다.⁸⁾ 원자층 증착은 순차적인 반응과 self-limiting인 표면 반응을 하여 박막을 형성하므로 표면 화학과 박막 성장 연구에 사용되고 있으며 최근에 코팅하고자 하는 재료가 단일원자층으로 성장하도록 한다.^{9,10)} 원자층 증착법으로 코팅한 초박막 HfO₂은 precursor로는 Hf[N(CH₃)₂]₄(TDMAH; tetrakisdimethyl-

†E-Mail : choibh@kumoh.ac.kr

aminohafnium)를, reactant gas로는 O₂를 사용하였다. ZnS:Cu,Cl에 코팅된 HfO₂의 물리적·광학적 특성을 분석 및 평가하였고 passivation 효과를 확인하기 위하여 EL device를 제조하여 광학적 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 ZnS:Cu,Cl 형광체의 합성

ZnS:Cu,Cl 형광체를 합성하기 위하여 상업용으로 이용할 수 있는 고순도용 ZnS 100 g(Korea Zinc. Co, 99.99%), Cu의 함유량이 100~500 ppm정도 되는 CuSO₄(Aldrich. Co, 99.99%) 그리고 용매제로써 ZnS의 8 wt% 정도로 NaCl(Aldrich. Co, 99.5%), MgCl(Aldrich. Co, 99.9%)와 BaCl₂(Aldrich. Co, 99.9%)를 준비하였다. 이러한 재료들은 ZnS 형광체 표면에 Cu⁺² 이온을 균일하게 도핑하기 위하여 liquid-solid 반응으로 혼합되었다. liquid(CuSO₄·5H₂O)와 solid(ZnS)간의 반응은 ZnS 형광체 표면에 Cu⁺² 이온이 더 균일하게 도핑되도록 하였으며, 전형적 방법인 solid-solid 반응보다 활성제 농도 조절이 훨씬 쉬웠다. 이렇게 만들어진 ZnS:Cu,Cl 형광체의 평균 입자 크기는 약 30 μm이다.

2.2 ZnS:Cu,Cl 형광체에 HfO₂ 코팅

Fig. 1은 본 실험에 사용한 원자층 증착 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 본 실험에 사용된 소스로는 액체 상태의 금속 유기물인 Hf[N(CH₃)₂]₄를 사용하였고, 기체 상태로 반응조 내부로의 공급을 위해 Ar 가스를 carrier gas로 하는 bubbling방식을 사용하였다.¹⁰⁾ 또한, 소스 용기는 액상 소스의 증기압을 높여 기화를 용이하게 하기 위하여 line heater로 가열하여 40°C로 유지하였으며, tube 내에서 Hf[N(CH₃)₂]₄이 응축되지 않게 하기 위하여 line

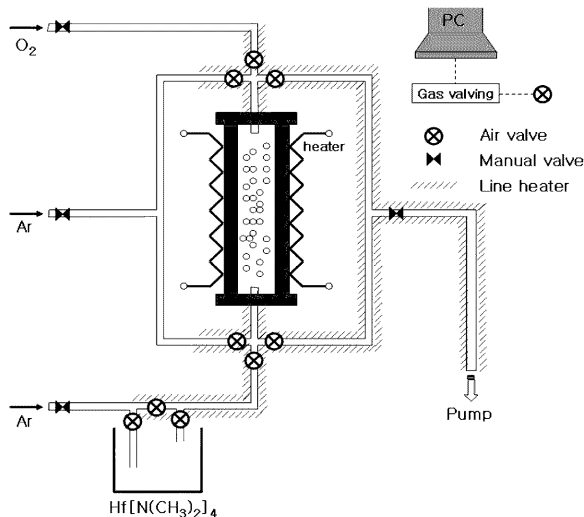


Fig. 1. A schematic diagram of ALD experimental system.

온도를 150°C로 고정시켰다. 샘플 장입 후 로터리 펌프를 사용하여 초기 진공을 3×10^{-2} torr로 펌핑한 후 오염 물질의 제거를 위하여 반응조 온도를 280°C로 설정하여 Ar purge를 하면서 preheating을 행하였다. 이 때, 사용된 line heater의 온도는 열전대에 의해 조절되었다. 반응 가스로는 O₂를 사용하였으며, carrier gas와 purge gas로는 Ar 가스를 사용하였다. 그리고 순차적인 가스의 공급은 MFC와 공압밸브에 의해 조절되었다. 공압밸브의 개폐 시스템은 프로그램화된 컴퓨터로 제어하였으며, 이 때 반응조내의 작업압력은 약 0.5 torr이었다. 원자층 증착 실험을 하기 위한 cycle당 시간은 MO 소스를 반응조 내부로 흘려주기 위한 carrier 가스(Ar)의 주입시간을 1.3초, 반응조 내부의 남은 MO 소스를 제거하기 위한 purge 가스(Ar)의 주입시간을 4초, 반응성 가스(O₂)의 주입시간을 1.3초 그리고 반응성 가스를 제거하기 위한 purge 가스(Ar)의 주입시간을 5초동안 각각 고정하여 11.6 sec/cycle로 하여 실험에 임하였다.

2.3 EL device 제조

투명전도성을 띠는 ITO로 한 면에만 얇게 코팅된 PET 필름(전기저항~60Ω)을 에탄올로 초음파 세척한 후에 증류수로 깨끗이 세척하고 건조하였다. 형광층은 스크린 프린팅법으로 ITO 필름위에 코팅하였다. 코팅된 형광층은 건조기 내에서 약 130°C로 건조되었다. 그런 다음, BaTiO₃ 페이스트를 이용하여 형광층위에 절연층을 코팅하였다. 같은 방법으로 코팅된 절연층을 건조한 후에, 절연층 위에 Ag 페이스트를 이용하여 절연층위에 전극층을 코팅하였다.

2.4 구조적·광학적 특성 분석 및 평가

형광체 표면에 코팅된 HfO₂ 박막의 구조적 특성을 평가하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, JSM-6500F, Jeol)와 Transmission Electron Microscopy(TEM, JEM-2010, Jeol)를 사용하였다. 형광체 표면에 코팅된 HfO₂ 박막의 화학양론 조성을 분석하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, VG MT-5000, VG Instrument), Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDX, Inca Energy Analysis, Oxford)와 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS, Optima 3300 DV, Perkin-Elmer Instruments)를 이용하여 정성 및 정량 분석을 행하였다. 또한, 코팅된 HfO₂ 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 EL device를 제조하고 Photoluminescence Spectroscopy(PL, CS1000, Minolta)를 이용하여 휘도 및 수명을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

원자층 증착 공정으로 ZnS:Cu,Cl 형광체에 증착한 것

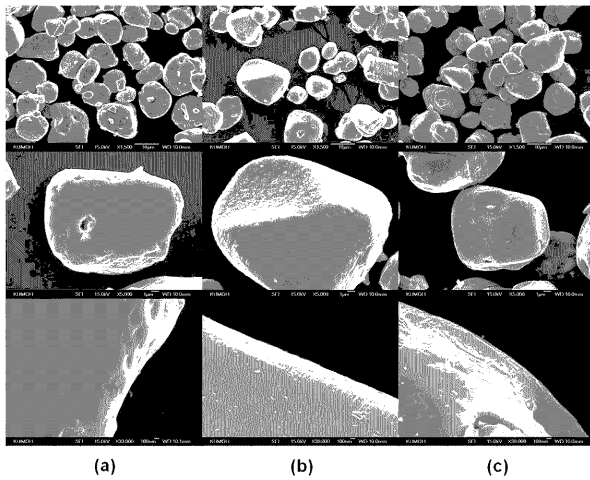


Fig. 2. FE-SEM images of ZnS:Cu,Cl phosphor; (a) uncoated, (b) 900cycles and (c) 1800cycles HfO₂ coated by ALD.

이 Fig. 2이다. 그림에서와 같이 코팅되지 않은 형광체의 표면 거칠기는 원자층 증착 900 cycles에서 매끄러워진 것을 관찰할 수 있었다. 또한 1800 cycles로 증가함에 따라 더 부드러워지고 표면의 결함(voids, scratch 등)이 감소하였다. 이는 원자층 증착 막은 각각의 단위자층(또는 1 layer보다 적게) 공정으로 증착 sequence에 의해 증착되며 여러 가지 gas-surface간의 상호작용으로 구성되어진 각각의 sequence는 모두 자기제한적(self-limiting) 반응을 하기 때문인 것으로 추론된다. 반면, sol-gel 공정은 precursor의 농도, pH와 용액의 온도와 같은 여러 가지 공정 변수들이 있다. 이러한 공정 변수들은 형광체 표면 거칠기에 영향을 줄 수 있다. 이에 반하여, sol-gel 방법으로 코팅한 형광체의 표면은 코팅하지 않은 것보다 더 거칠다고 보고되어왔다.²⁾

Fig. 3은 원자층 증착 cycle의 수가 1800 cycles일 때 ZnS:Cu,Cl 형광체 단면의 TEM 이미지를 보여주고 있다. 확대된 TEM 이미지에서 표면에 증착된 박막을 관찰할 수 있었다. 이 박막의 두께가 200 nm이었으며 이러한 결과에서 형광체 표면에 HfO₂ 박막의 증착률이 약 1.1 Å/cycle임을 확인할 수 있다.

증착막을 규명하기 위해 XPS 측정을 행하였다. Fig. 4는 ZnS:Cu,Cl 형광체에 코팅된 HfO₂ 박막의 XPS spectrum을 보여주고 있다. 그림에서 보이듯, Hf 4f_{7/2}, Hf 4f_{5/2}, Hf 4d_{5/2}, Hf 4p_{3/2} 그리고 O 1s의 peak가 각각 발견되었으며, 그 peak들의 위치는 결합에너지가 약 18.08, 19.38, 213.83, 381.55 그리고 530.87 eV이었다. 또한, 미국표준기술연구소(National Institute of Standard and Technology, NIST)에서 제시된 HfO₂의 XPS database와 위 peak들을 비교해 볼 때, 결합에너지의 위치가 비슷하다는 것을 확인할 수 있다. 즉, Hf[N(CH₃)₂]₄와 O₂가 반응하여 ZnS:Cu,Cl 형광체 표면위에 HfO₂ 박

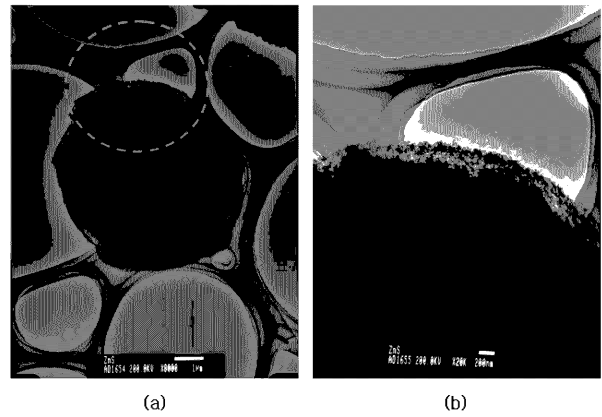


Fig. 3. (a) Cross-sectional TEM image of ZnS:Cu,Cl phosphorHfO₂ coated by ALD with 1800cycles, and (b) high resolution image from the circled area of image (a).

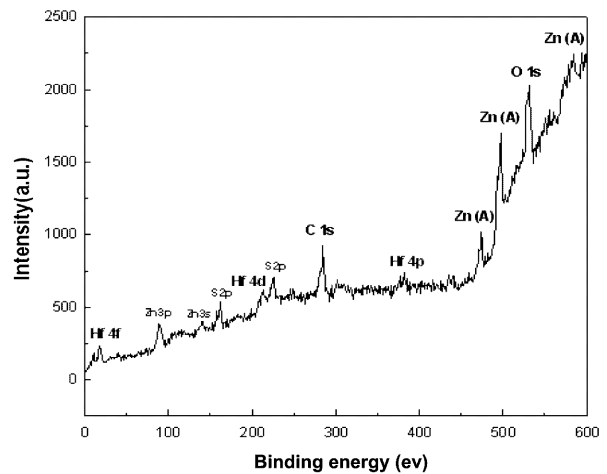


Fig. 4. The XPS spectrum of HfO₂ coated ZnS:Cu,Cl phosphor.

막으로 증착된 것을 알 수 있다. 또한, Table 1에 나타내었듯이 EDX 및 ICP-MS 분석 결과, ZnS:Cu,Cl 형광체 표면에서 하프늄 원소가 검출된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 원자층 증착 공정 cycle에 따른 ZnS:Cu,Cl 형광체의 PL intensity 측정값을 나타낸 것이고, Table 2는 형광체의 PL intensity 및 색좌표를 data로 나타낸 것이다. Fig. 5와 Table 2를 보면 알 수 있듯이, 코팅되지 않은 형광체와 원자층 증착 공정변수가 900 cycles와 1800 cycles로 HfO₂ 박막이 코팅된 형광체의 PL intensity

Table 1. Data of quantitative analysis by EDX and ICP-MS.

	REDX (arb. %)	ICP-MS (ppm)
HfO ₂ coated		
900 cycles	0.12	1424.091
1800 cycles	0.26	3563.593

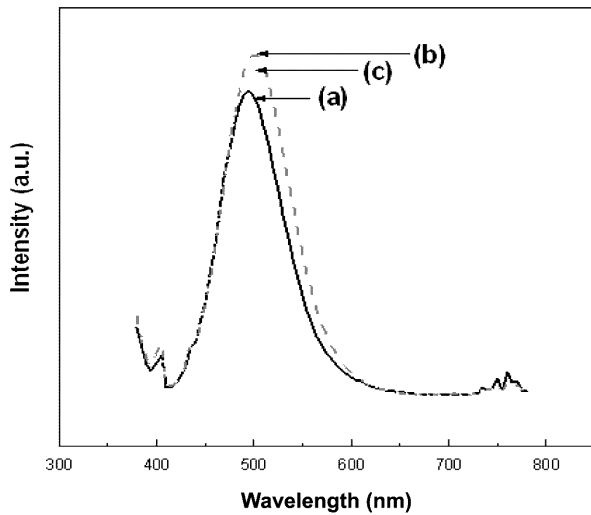


Fig. 5. The PL spectra of ZnS:Cu,Cl phosphor; (a) uncoated, (b) 900 cycles and (c) 1800 cycles HfO₂ coated by ALD.

를 비교한 결과, 각각 58.3, 66.22 그리고 62.55 cd/m²으로 측정되었다. 즉, 코팅된 형광체의 PL intensity가 코팅되지 않은 형광체보다 7.3~13.4% 모두 향상하였다. 또한, 원자층 증착 공정변수가 900 cycles일 때, PL intensity값이 가장 높다는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 reactive ZnS:Cu,Cl 형광체 표면에 HfO₂ 박막이 코팅이 되어 결합구조가 줄어들어 높은 표면에너지를 감소시키며 또한, 원자층 증착 공정변수가 900 cycles까지는 초박막(100 nm)이기 때문에 형광체에서 발생된 빛의 흡수가 거의 무시되기 때문인 것으로 추론된다.⁹⁾ 그러나 1800 cycles에서는 표면에너지 감소 효과 등은 있으나 박막 두께의 증가(200 nm)로 ZnS:Cu,Cl 형광체의 발광 시 발생하는 광에 대한 HfO₂ 박막의 흡수로 인해 PL intensity는 감소하는 것으로 추론된다.

HfO₂ 박막으로 코팅된 ZnS:Cu,Cl 형광체를 습한 공기에 대한 저항성을 확인하기 위하여 EL device를 제조하고, Fig. 6과 같이 EL lifetime을 측정하였다. 예상한 바와 같이, 코팅되지 않은 형광체보다 코팅된 형광체의 휘도가 모두 증가하였다. 특히, HfO₂ 박막이 코팅된 형광체로 제조한 EL device의 초기 휘도값은 기존의 EL device의 것보다 약 5~9% 향상되었다. 지금까지, 일반

Table 2. Photoluminescent characteristics of uncoated and HfO₂ coated phosphors.

	photoluminescence (cd/m ²)	color coordinaates	
		X	Y
uncoated	58.3	0.1741	0.3803
coated			
900 cycles	66.22	0.1838	0.4223
1800 cycles	62.55	0.1838	0.4132

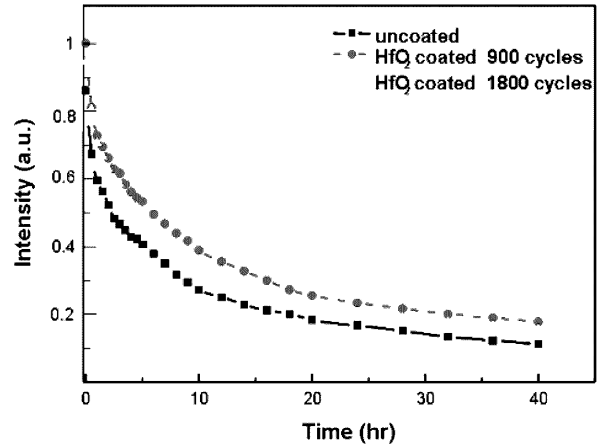


Fig. 6. EL device degradation for uncoated and HfO₂ coated phosphors.

적으로 산화막이 코팅된 형광체로 제조한 EL device의 초기 휘도값보다 코팅되지 않은 형광체로 제조한 EL device의 것이 높다고 알려져 왔다.^{2,5)} 이러한 역 효과는 아마도 원자층 증착 성장 메커니즘 때문일 것으로 추론된다.

4. 결 론

습기에 대한 ZnS:Cu,Cl 형광체의 저항성은 형광체 표면에 원자층 증착법으로 HfO₂ 초박막을 코팅함으로써 가능성을 볼 수 있었으며 결론은 다음과 같다.

1) ZnS:Cu,Cl 형광체에 precursor로는 Hf[N(CH₃)₂]₄, reactant gas로는 O₂를 사용하여 원자층 증착법으로 HfO₂ 초박막을 코팅함으로써 표면은 결합을 줄이며 평탄한 표면을 얻을 수 있었다. 본 연구의 증착속도는 1.1 Å/cycle이었다.

2) 증착막을 규명하기 위해 XPS, EDX 및 ICP-MS등으로 측정된 결과 ZnS:Cu,Cl 형광체 표면에 코팅된 것은 hafnium oxide 이었다.

3) 원자층 증착 공정 cycle에 따른 ZnS:Cu,Cl 형광체의 PL intensity를 측정된 결과 900 cycle에서 코팅한 값이 코팅하지 않은 것보다 13.4% 증가하였다. 그러나 1800 cycles에서는 두께의 증가로 ZnS:Cu,Cl 형광체의 발광시 발생하는 광에 대한 HfO₂ 박막의 흡수로 인해 PL intensity는 900 cycles보다 오히려 감소하였다.

4) HfO₂ 박막으로 코팅된 ZnS:Cu,Cl 형광체를 습한 공기에 대한 저항성을 확인하기 위하여 EL device를 제조하고 EL lifetime을 측정된 결과 코팅되지 않은 형광체보다 코팅된 형광체의 휘도가 모두 증가하였다. 특히, HfO₂ 박막이 코팅된 형광체로 제조한 EL device의 초기 휘도값은 기존의 EL device의 것보다 약 5~9% 향

상되었다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. Dimitrova and J. Tate, *Thin Solid Films*, **365**, 134 (2000).
2. C. Guo, B. Chu, M. Wu, Q. Su and J. Lumin, **105**, 121 (2003).
3. H. Kominami, T. Nakamura, K. Sowa, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka and G. Shinmaoka, *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, 519 (1997).
4. S. D. Han, I. Singh, M. Chang and D. Shin, *Proc. of Int. Conf. on the Sci. and Tech. of Emissive Displays and Lighting*, Sep. 20-23, Toronto, Canada, 298 (2004).
5. W. Park, K. Yasuda, B. K. Wagner and H. G. Yang, *Us Patent No.* 0119247, (2002).
6. H. Ibegazene, S. Alperine and C. Diot, *J. Mater. Sci.*, **30**, 938 (1995).
7. H. C. Kim, M. W. Kim, H. S. Kim, H. J. Kim, W. K. Sohn, B. K. Jeong, S. H. Kim, S. W. Lee and B. H. Choi, *Korean J. of Mater. Research*, **15**(4), 275 (2005)(in Korean).
8. J. Sundqvist, A. Harasta, J. Aarik, K. Kukli and A. Aidla, *Thin Solid Films*, **427**, 147 (2003).
9. Ofer Sneh, Robert B. Clark-Phelps, Ana R and T. E. Seidel, *Thin Solid Films*, **402**, 248 (2002).
10. Y. H. Lee, J. C. Kwak, B. S. Gang, H. C. Kim, B. H. Choi, B. K. Jeong, S. H. Park and K. H. Lee, *J. of Electrochem. Soc.*, **151**, C52 (2004).