

ZnMgS:Mn 박막 형광체의 RTA 온도 변화에 따른 발광 특성의존성

이동진, 윤선진*, 전덕영

한국과학기술원 신소재공학과, *한국전자통신연구원 기반기술연구소

Dependence of luminescence property of ZnMgS:Mn thin film phosphor on RTA temperature

Dong Chin Lee, Sun Jin Yun*, and Duk Young Jeon

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Basic Research Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute

Abstract

With varying rapid thermal annealing (RTA) temperature, luminescent properties of ZnMgS:Mn thin film sputter-deposited with one target were measured. Although all samples have the same composition, $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ ($x = 0.25$) can emit luminescence between 580 and 614 nm, which is controlled by only RTA temperature. It is understood that the energy band gap shift of ZnMgS:Mn thin film phosphor occurs with varying RTA temperature.

Key Words : ZnMgS:Mn, Thin film phosphor, Photoluminescence, Electroluminescence, Rapid thermal annealing (RTA)

1. 서론

오늘날, ZnS:Mn 형광 박막을 이용한 교류 박막 전계소자 (alternative current thin film electroluminescent display, ACTFELD)는 electroluminescent device (ELD) 가운데 가장 우수한 특성을 가진 것으로 알려져 있으며, 현재 상업적 목적으로 사용되고 있다[1]. 그러나, ZnS:Mn은 full color display 구현을 위한 적, 녹, 청색 발광이 아닌 황색 발광 특성을 보인다. 이러한 특성으로 인하여 상업 목적의 device에서는 ZnS:Mn에 적색 혹은 녹색 filter를 채용하여 적, 녹색 발광을 얻고 있으나, filter 채용은 device의 제조비용과 공정수를 늘리며 적, 녹색 휘도가 낮아지는 단점을 지니게 한다.

A. Mikami et al.은 1997년 EL device용 녹색 형광 박막으로 ZnMgS:Mn을 제안하였으며[2], 1998년 R. Inoue는 ZnMgS:Mn의 photoluminescence (PL) 발광 특성을 보고하고, 다른 형광체와 달리

Zn-Mg-S ternary system은 하나의 phase를 형성하지 못하고 solid solution을 형성함을 보고하였다[3]. 특히 Mg의 독특한 특성으로 인하여 ZnMgS:Mn 형광 박막의 PL 특성은 Mg의 조성에 따라 큰 폭으로 변화하며[4,5], 이러한 특성 변화는 첨가된 Mg으로 인한 energy band gap의 변화에 의한 것이라고 보고한 바 있다.

기존의 ZnMgS:Mn에 대한 연구는 Mg의 조성 변화에 따른 박막 내의 structure 변화와 이에 따른 특성 변화에 치중하고 있다. 그러나, ZnMgS:Mn 박막 형광체는 MgS와 ZnS가 solid solution을 형성하기 때문에 색좌표 이동이 상대적으로 용이하여 조성 변화 뿐 아니라 타 조건 변화에도 광특성 변화가 가능할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 ZnMgS:Mn 형광 박막의 공정 조건 변화, 특히 열처리 온도 변화에 의한 발광 특성 변화를 관찰하여 ZnS:Mn 박막 형광체를 보완할 수 있는 가능성을 확인하고자 한다.

2. 실험

RF-magnetron sputtering에 의하여 ZnMgS:Mn 박막을 증착하였다. 증착원료물질로 일본 고순도 화학에서 제작된 4 inch target을 사용하였으며, 순도 99.9 %, 조성은 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn_y$ ($x = 0.25$, $y = 0.15$ mol%)이었다. Mg이 다른 원소들에 비하여 산화가 잘 되는 원소로 알려져 있기 때문에, 1×10^{-6} torr 이하의 base pressure를 이용하였다[6]. 증착조건으로 200 W RF power, 1 mTorr working pressure, Ar gas를 사용하였으며, 상온에서 증착하였다. 분석을 위한 시편의 증착 기판으로 5×5 cm 크기의 p-type Si (100) wafer를 사용하였으며, 특별히 EL 특성 평가를 위하여 ITO glass (ITO 두께 1500 Å)를 기판으로 사용하였다. 모든 박막 시편의 형광체 두께는 7000 Å으로 고정하였다.

증착된 모든 시편은 450 ~ 800 °C 온도 범위에서 N_2 gas로 분위기 조절된 rapid thermal annealing (RTA)을 통하여 5분간 열처리하였다. 이렇게 열처리한 시편을 PL, EL의 광분석과 기타 다양한 분석을 통하여 특성 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)를 통하여 각 시편의 조성을 분석하였다. 각 시편은 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn_y$ ($x = 0.25$, $y = 0.15$ mol%) 단일 조성의 target을 이용하여 증착하였으므로, 각기 다른 온도에서의 RTA 열처리 이후에도 같은 조성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, target의 실제 조성은 Zn와 Mg이 각각 3 : 1의 비율이었으나, 증착된 시편은 Zn와 Mg이 7 : 3의 비율로써 target 조성에 비하여 Mg의 량이 상대적으로 증가한 것을 확인하였다.

X-ray diffraction (XRD) 분석을 통하여 각 시편의 구조를 분석하였다. 기존의 문헌 연구에서 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn_y$ 박막이 Mg의 조성이 $x = 0.125$ 이상일 경우 ZnS의 Zinc Blende 구조를 형성하며, $x = 0.25$ 이상일 경우에는 XRD peak이 뚜렷이 관찰되지 않음을 보고하였다[2,3,5,6]. 기존의 연구는 대부분 150 °C 이상의 고온에서 glass를 기판으로 사용하여 증착, 본 연구와 동일 조성의 경우 ZnS Zinc Blende 구조의 (111)에서 강한 회절 강도를 관찰하였음을 보고하였다. 그러나, 본 연구의 XRD 분석 결과는 다소 다른 결과를 보여 그림 1의

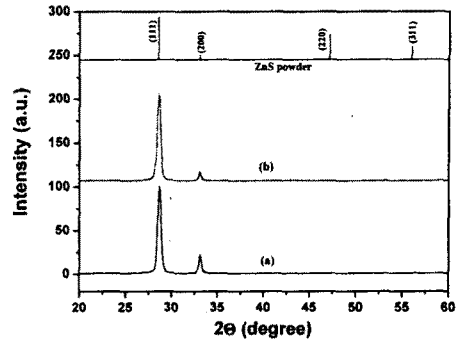
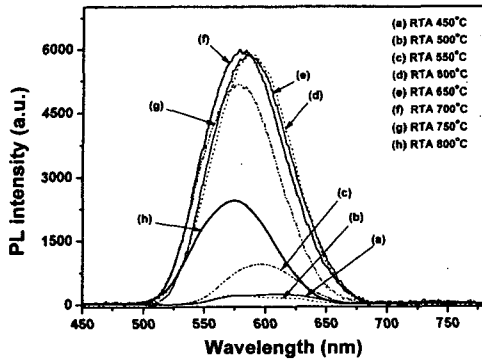


그림 1. ZnMgS:Mn 박막의 X-ray diffraction curves. (a) RTA 650 °C 열처리, (b) RTA 750 °C 열처리.

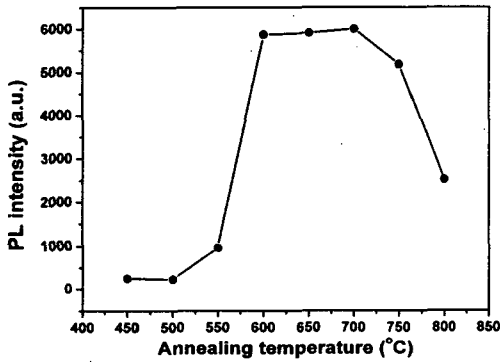
RTA 650 °C, 750 °C 열처리 후의 ZnMgS:Mn 박막의 XRD curves에서 ZnS Zinc Blende 구조의 (111) 뿐 아니라 (200)에서도 상대적으로 큰 회절 강도를 확인할 수 있다. 이러한 현상은 기존의 연구와 본 연구에서의 박막의 구조적 차이를 뜻하는 것으로 기존 연구와 공정 조건의 차이점, 즉 증착 압력, 기판, 증착 온도 등의 차이에 의한 것으로 예상된다.

RTA 열처리 온도 변화에 따른 각 시편의 광특성 변화를 평가하기 위하여 PL 특성을 분석하였다. 그림 2는 RTA 열처리 온도를 450 °C부터 800 °C까지 50 °씩 상승시킨 시편들에 대한 PL spectra와 PL 발광 강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 2에서 나타난 바와 같이, 450, 500 °C에서 ZnMgS:Mn 박막은 약한 600 nm 부근의 emission을 보였다. 550 °C부터 발광 강도가 증가하여 700 °C까지 지속적인 증가 경향을 관찰할 수 있으며, 이후 750 °C 열처리부터 발광 강도가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 또한 발광 강도 변화와는 별도로, 열처리 온도가 상승함에 따라 PL emission이 지속적으로 단파장으로 이동하는 경향을 관찰할 수 있다. 이러한 PL emission의 단파장으로의 이동 경향은 R. Inoue에 의하여 보고된 바 있으나[3], Mg의 조성 변화에 따른 것이었다. 특히, Inoue는 590 nm 이하의 단파장 영역의 emission spectra만을 보고하였는데, 본 연구에서는 ZnMgS:Mn 박막이 기존의 연구결과보다 장파장 영역에서 발광하는 현상을 관찰할 수 있다. 이는 공정 상의 차이 때문인 것으로 예상되며, 차후 추가 실험에서 이를 구체적으로 밝힐 것이다.

열처리 온도 변화에 따른 발광 특성 변화의 원인



(a)



(b)

그림 2. RTA 열처리 온도 변화에 따른 ZnMgS:Mn 박막의 PL 특성 변화 (a) PL spectra, (b) PL 발광 강도의 변화 (여기광원 325 nm).

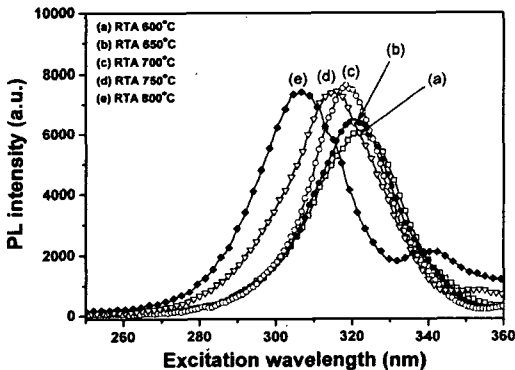


그림 3. RTA 열처리 온도 변화에 따른 ZnMgS:Mn 박막의 PL excitation spectra.

을 확인하기 위하여 photoluminescence excitation (PLE) spectra를 측정하였다. 그림 3은 600 ~ 800 °C에서 RTA 열처리한 시편의 PLE spectra를 측정 한 것이다. 그림 3에서 나타난 바와 같이, 700 °C 열처리 까지 PL excitation spectra의 강도는 점차 증가하면서 단파장 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 700 °C 이상에서는 PLE spectra의 강도가 거의 변화하지 않고, 단파장으로의 excitation peak의 이동만 일어난다. 따라서, 이러한 PLE 특성 변화로부터, 발광에 관계된 energy band의 이동으로 PL 특성 변화가 일어났다는 것을 확인하였다. 추가적으로, 800 °C 열처리의 경우 340 nm 부근의 excitation peak이 관찰되는데 이는 A. Mikami와 R. Inoue가 보고한 Mg segregation으로 인해 형성되는 ZnS:Mn phase에 의한 excitation peak의 위치와 일치하는 것이다[6]. 이러한 특성은 또한 H.E. Gumlich가 보고한 결과와 일치하며, Mn^{2+} ion의 ${}^4T_4 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^4S)$ 의 dipole-dipole transition에 의한 것으로써, ZnS:Mn 내에서 일어나는 현상으로 알려져 있다[7]. 따라서, PLE spectra를 통하여 750 °C 이상의 RTA 열처리에서, ZnMgS host 내 Mg segregation으로 인한 ZnS:Mn phase가 생성된다는 것을 확인할 수 있다.

기존의 ZnMgS:Mn에 대한 여러 연구에서 PL 광 특성 변화는 EL 특성 변화와 유사한 경향성을 띤다는 보고가 있다[3,5]. 따라서, RTA 열처리 온도 변화에 따른 ZnMgS:Mn 박막 형광체의 PL 광특성 변화로부터 EL 특성 변화가 있을 것으로 예상할 수 있다.

그림 4는 ZnMgS:Mn 박막의 EL 특성을 나타내는 Luminance-Voltage (L-V) characteristics를 보여주고 있다. EL 특성 평가를 위하여 ITO glass를 기판으로 이용하여 두 개의 ELD를 제작, L-V 특성을 평가하였다. ELD 시편은 650 °C 이상의 열처리에서는 ITO glass의 휨 현상이 발생하였기 때문에 600 °C, 650 °C에서 형광막에 대한 RTA 열처리를 수행하였다. ELD는 보편적으로 알려져 있는 sandwich 구조로 상부 및 하부 유전층은 PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layered Deposition)를 이용, Al_2O_3 를 증착하였으며, 상부 전극층으로 Al을 e-beam evaporation을 통해 증착하였다. 그림 4에서 나타난 L-V 특성을 보면, ZnMgS:Mn ELD의 threshold voltage (V_{th})는 동일한 구조의 ZnS:Mn 보다 다소 높은 220 V 이상 인 것으로 나타났다.

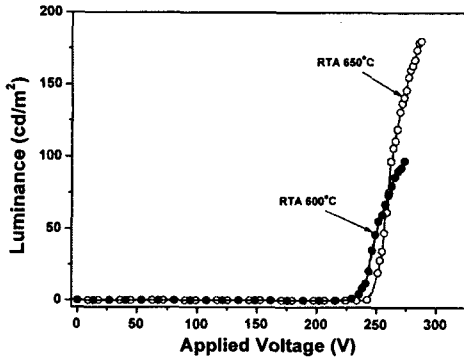


그림 4. ZnMgS:Mn EL device의 L-V 특성: RTA 600 °C 열처리, RTA 650 °C 열처리 (Excitation frequency 400 Hz).

그리고, 600 °C와 650 °C에서 RTA 열처리한 경우, 각기 다른 L-V 기울기를 보이는 것으로 관찰하였다. 특히 650 °C에서 열처리한 경우, V_{th} 는 상대적으로 높으나 급격한 luminance 증가 경향과 높은 breakdown voltage 특성을 보여 600 °C 열처리 ELD보다 더 우수한 특성을 가짐을 알 수 있다.

그림 4에 나타난 ZnMgS:Mn 박막의 EL 특성에 대한 CIE 색좌표 (CIE color coordinate) 특성을 평가하기 위하여 직접 제작한 ZnS:Mn ELD의 특성을 상호 비교하였다. 일반적으로 ZnS:Mn EL 발광의 색좌표는 (0.500, 0.500)으로 알려져 있으며[1], 본 연구에서 기준 시편으로 제작한 ZnS:Mn ELD의 색좌표는 (0.510, 0.490)로 유사한 값을 보였다. ZnMgS:Mn ELD는 이와는 달리, RTA 600 °C에서 열처리된 ELD의 경우 (0.530, 0.470), RTA 650 °C에서 열처리된 ELD는 (0.515, 0.485)의 색좌표 특성을 보임을 관찰하였다. L-V 특성에서 상대적으로 특성이 우수하였던 RTA 650 °C 열처리 ELD는 색좌표가 ZnS:Mn ELD에 비하여 크게 변화하지 않은 반면, RTA 600 °C 열처리한 ELD의 색좌표 특성은 크게 변화하였다. 이러한 EL 발광의 색좌표 특성 변화는, ZnMgS:Mn 박막 형광체가 상대적으로 열처리 온도가 낮을 때보다 높을 때 더 단파장의 emission을 보이던 PL, PLE의 경향성과 부합하는 것이다. Mg이 첨가될 경우, 녹색으로 색좌표가 이동해가는 경향을 보여주는 이전 연구 결과들과는 달리 본 연구에서는 ZnS:Mn보다 오히려 적색으로 이동하여 열처리 온도가 높을수록 ZnS:Mn 특성과 유사해지는 것을 관찰하였다. 이는 Mg의 량(x)이

0.125보다 커서 열처리에 의해 Mg segregation이 일어나고, 과량의 Mg으로 인해 발생한 matrix의 변화가 Mn의 발광 특성에 다르게 영향을 미치기 때문으로 판단된다.

4. 결론

RF-magnetron sputtering 방법을 이용하여 증착한 ZnMgS:Mn 박막 형광체의 열처리 온도 변화에 따른 특성 변화를 평가하였다. ZnMgS:Mn 박막은 RTA 열처리 온도가 증가함에 따라 휘도와 색좌표 특성이 크게 변화함을 확인하였다. 이러한 광특성의 변화는 $x = 0.25$ 이상의 Mg을 포함한 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn_y$ 박막 형광체의 발광에 기여하는 energy band가 열처리 온도에 따라 이동하기 때문인 것으로 판단된다. 특히, 고정된 조성의 박막임에도 불구하고 열처리 온도 변화에 따라 색좌표가 크게 변화하여 보다 적은 량의 Mg을 포함한 동종의 형광체와 매우 다른 거동을 보였다. 이 결과는 ZnMgS:Mn PL, EL 연구에 중요하게 이용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구원의 연구 지원에 의 해 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Y.A. Ono, Electroluminescent Displays World Scientific, Singapore, 1995.
- [2] A. Mikami, Society for Information Display International Symposium, Digest of Technical papers, SID, Boston, 1997, p. 34.
- [3] R. Inoue, M. Kitagawa, T. Nishigaki, K. Ichino, H. Kobayashi, M. Ohishi, H. Saito, J. Cryst. Growth 184-185 1998, p. 1076.
- [4] D. Cheong, A. Nakua, P. Del Bell Belluz, Society for Information Display International Symposium, Digest of Technical papers, SID, Boston, 2002, p. 105.
- [5] M.K. Jayaraj, A. Antony, P. Deneshan, Thin Solid Films 389 2001, p. 284.
- [6] H. Kimijima, M. Kitagawa, R. Inoue, N. Shiraishi, M. Hoashi, K. Ichino, H. Kobayashi, Appl. Surf. Sci. 113-114 1997, p. 432.
- [7] H.E. Gumlich, J. Lumi. 23 1981, p. 73.