

# 열처리조건과 기판이 $ZnGa_2O_4:Mn$ 박막 형광체의 발광특성에 미치는 영향

정승묵, 김영진\*

한국전자통신연구원 유기EL소자팀, 경기대학교 재료공학과\*

## Effects of heat treatment and substrates on luminescent characteristics of $ZnGa_2O_4:Mn$ thin film phosphor

Sung Mook Chung and Young Jin Kim\*

ETRI Organic EL Devices Team, Daejeon, 305-350, Korea

\* Dept. of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

### Abstract

The green emitting phosphor,  $ZnGa_2O_4:Mn$  thin film with spinel structure were deposited by rf magnetron sputtering. Thin film phosphors were heat-treated in nitrogen, vacuum and air atmosphere, respectively. The effects of the substrates, heat-treatment conditions and the sputtering parameters were investigated. The growing behavior and luminescent properties of thin films depend on the crystallinity of the substrates. The Ga/Zn atomic ratios and luminescent characteristics were dependent on the annealing conditions.

**Key Words :**  $ZnGa_2O_4:Mn$  thin film, Heat treatment conditions, Luminescent characteristics

### 1. 서 론

정보화 시대인 현대 사회에서 정보 전달의 수단으로 디스플레이가 각광을 받고 있다. 하지만 CRT(Cathode-Ray Tube)만을 이용하기에는 화면의 크기에 따라 급격히 증가되는 무게와 부피 때문에 이를 대체하고자 FPD(Flat Panel Display)의 연구가 진행되고 있고 사용 중에 있다.[1] FPD의 종류에는 LCD(Liquid Crystal Display), FED(Field Emission Display), VFD(Vacuum Fluorescent Display), OLED(Organic Light Emitting Diode), PDP(Plasma Display Panel) 등이 있다. FED는 CRT와 비슷한 원리를 가지고 있으며 높은 발광휘도, 고해상도, 저소비전력, 빠른 응답속도 등의 장점을 가진다. FED의 동작원리는 CRT와 매우 비슷한 원리로 emitter로부터 나오는 전자가 형광체에 충돌하여 발광하게 된다. 이들 형광체중에서 디스플레이 구동 시 기존의 사용되는 황화물계는 발광특성은 좋지만 황화물가스의 방출이라는 단점을

지니고 있어 산화물계 형광체가 주목을 받고 있다.[2] 이중에서도 저전압영역에서 구동하고 Spinel계 구조의  $ZnGa_2O_4$ 형광체는 4.4eV의 에너지 밴드갭을 가지고 있으며 자체발광으로 청색발광을 하며 첨가제의 종류에 따라 녹색, 적색발광을 한다.[3] 분말 형광체는 발광특성이 우수함에도 불구하고, 입자크기로 인하여 디스플레이 해상도의 한계성의 원인이 된다. 그 밖에도 패턴 제조법에서 오는 공정의 문제점이나 신뢰도에서 취약점을 가지고 있다. 이에 대응하여 박막 형광체의 합성기술이 등장하게 되었으며, 분말에 비하여 열적·기계적 안정성, 긴 수명, 높은 콘트라스트, 해상도가 뛰어나다고 알려져 있다.[4] 본 실험에서는  $ZnGa_2O_4:Mn$  박막을 제조하고 열처리 전·후와 기판에 따른 발광특성을 관찰하였다.

### 2. 실험

$ZnGa_2O_4:Mn(0.006 \text{ mole}\%)$  박막 형광체를 rf

마그네트론 스퍼터링법으로 제작하였다. 타겟트는 순도 99.999% 이상의 ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO를 사용하여 혼합, 프레스, 소결하였다. 이렇게 합성된 타겟트를 이용하여 박막형광체를 제작하였다. 스퍼터링 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. 스퍼터링 조건.

|                                   |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| RF power                          | 100~150W                |
| Background vacuum                 | 5×10 <sup>-6</sup> Torr |
| Working pressure                  | 5mTorr                  |
| O <sub>2</sub> /Ar+O <sub>2</sub> | 5~50%                   |
| Working substrate temperature     | 300~550℃                |

기판은 상업용 ITO(Indium Tin Oxide)/glass와 Ga, Al이 각각 첨가된 ZnO/glass와 ZnO가 증착된 ITO/glass 기판을 사용하였다. 증착된 박막은 열처리를 유리기판이 견딜 수 있는 최고온도인 700℃에서 질소, 진공, 대기분위기에서 각각 열처리를 하였다. 박막의 결정성은 X-ray diffractometer(PW-1840, Philips Co.)를 사용하여 관찰하였고 박막의 표면분석, 원자비 그리고 두께 측정은 energy dispersive spectrometer(Sigma, Kevex instrument Co.)을 이용하였다. 형광체박막의 발광특성은 254nm의 필터를 이용한 photoluminescence(Dasa 5000, PSI Co.) 측정장비를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 박막을 제작시 사용된 기판의 XRD 결과를 나타내었다. 기판온도는 300℃, 산소분압비 50%, rf power 100W에서 제작하였다. ITO/glass의 경우 비정질상태가 관찰되었고 ZnO/ITO/glass기판과 Ga이 첨가된 ZnO/glass 기판은 (002)면으로의 성장이 나타났다. Al이 첨가된 경우에는 (100)면으로 성장되었다. 결정면의 성장이 다른 기판을 이용하여 박막형광체를 제작하였다. 증착된 박막형광체를 질소분위기에서 열처리한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

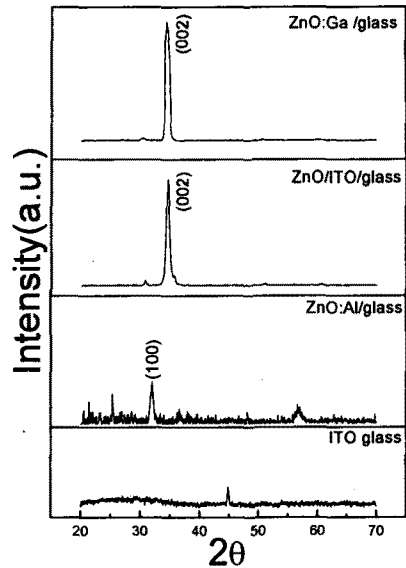


Fig. 1. XRD patterns of ZnO films.

그림에서 관찰되는 것처럼 결정성을 가지는 기판의 경우 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 주피크인 (311)면으로의 성장이 나타났지만 비결정성에 가까운 Al이 첨가된 ZnO/glass나 ITO/glass의 경우 상대적으로 낮은 결정성장이 관찰되었다. I. J. Heish 등이 보고한 바에 의하면 Si, Corning 7059, ITO/glass 기판을 각각 사용할 때 기판의 결정구조가 다름에도 불구하고 유사한 XRD 결과를 얻었다고 하였다.[5] 본 실험의 결과와 비교하여 보면 다른 결정성을 가지는 기판에서 증착한 박막의 XRD 측정결과 모두 (311)면으로 성장한 것을 알 수 있다. XRD 측정결과에서 주피크의 성장은 입자크기와 더불어 발광특성에 영향을 미치는 중요한 원인이라고 보고되었다.[5] 본 실험결과에서 PL특성을 측정해보면, 증착된 박막의 (311)면의 성장차이에 따라 발광특성이 증감되는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에 나타낸바와 같이 결정성을 가지는 기판에서 성장한 형광체박막의 발광특성이 상대적으로 높게 나타났다.

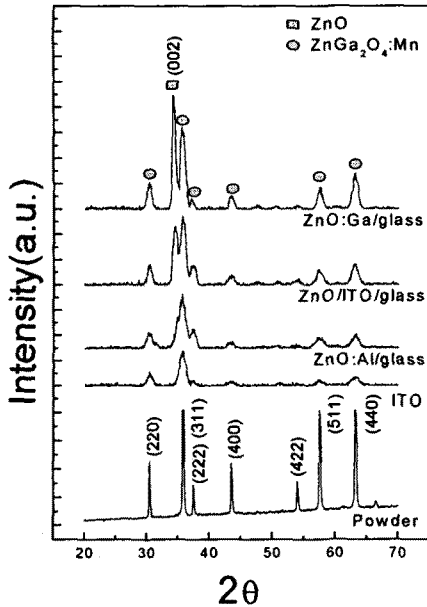


Fig. 2. XRD patterns of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn films deposited on ZnO films, ITO films with annealing and powder.

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 박막의 발광원리는 245nm와 283nm의 두가지 흡수밴드를 나타내는데, 283nm에 의한 흡수가 Mn<sup>2+</sup> 중심에 의한 광자의 직접흡수에 의한 것이고 245nm 에서의 흡수는 증감제로서 활동하는 Ga<sup>3+</sup> 이온의 nonradiative 방식으로 전이가 일어날 때의 흡수에 기인하게 된다. Mn<sup>2+</sup> 이온으로 여기에너지의 전이가 일어나서 green 발광을 하게 된다. Mn이 도핑된 박막의 경우에는 Mn<sup>2+</sup> 이온들의 3d전자가 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>-<sup>6</sup>A<sub>1</sub>의 내부전이에 기인하며, Mn<sup>4+</sup>이온이 Ga 자리를 차지하여 red 발광을 일으킨다는 결과도 보고되었지만 본 실험결과에서는 관찰되지 않았다.[6] PL측정결과로부터 Mn<sup>2+</sup>이온이 산화로 인하여 Mn<sup>4+</sup>로 되었을 때 관찰되는 666nm에서의 적색발광은 관찰되지 않았고 녹색발광만이 관찰된 것으로 보아 스피넬구조상에서 Mn<sup>4+</sup>이온에 의한 Zn 자리로의 대체 보다는 Mn<sup>2+</sup>이온에 의한 발광현상으로 설명할 수 있다.[2][7] Fig. 4에 열처리 후의 Ga/Zn의 원자비와 PL 발광 특성의 결과에 대하여 나타내었다.

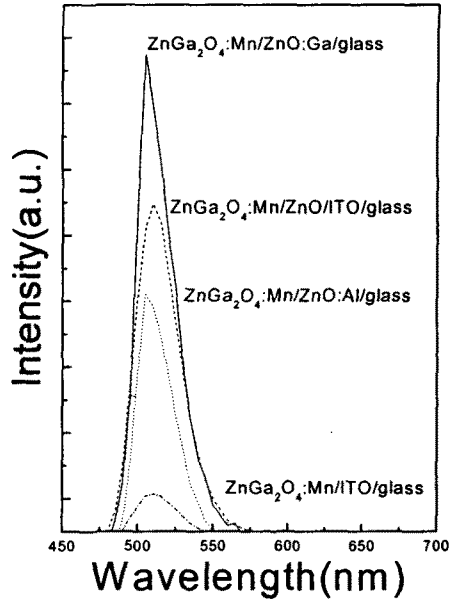


Fig. 3. PL spectrum of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn films deposited on ZnO films and ITO film.

그림에서 보여지는 Ga/Zn의 비가 산화분위기에서는 Zn의 휘발이 빠르게 일어나 열처리 전보다 Ga/Zn의 원자비가 크게 증가되었다. 하지만 진공이나 진공+질소분위기에서 열처리를 하였을 때는 Ga/Zn의 비가 열처리전과 비교를 해보면 거의 변화가 없다. 이러한 이유는 열처리 시 산소와 접촉할 수 있는 확률이 낮아졌으며 질소의 분위기에서 열처리를 할 경우에는 거의 차단이 되었기 때문에 Zn의 손실이 없었다. 또한, PL특성은 Zn의 휘발이 없는 분위기에서 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 이유는 열처리를 하면 스퍼터된 박막의 내부에 defect의 감소와 원자들의 재결합에 의하여 발광특성이 나타나거나 보다 향상된다고 보고되었다.[5][7] 박막 형광체의 발광특성을 파우더 형광체와 비교하여 보면 박막 안에서 과잉 Ga<sup>3+</sup>이온의 존재가 더 크다는 것을 알 수 있으며, 빈자리 결함, 과잉 Ga<sup>3+</sup>이온, 이온 결정성의 효과는 임의로 원자의 배열을 방해하고 박막 안의 Mn<sup>2+</sup>이온을 둘러싸고 있는 격자장과 결합한다고 알려져 있다.[1] 질소분위기에서 열처리한 박막 내 Ga/Zn의 비가 증착된 박막의 그것과 거의 같은

값을 갖고 있다.

Yu 등이  $ZnGa_2O_4$ 의 발광특성에 관하여 보고한 바에 의하면 Ga/Zn의 원자비에 의한 것이며 기판온도의 증가에 따라 원자비의 변화가 생기는 원인은 ZnO의 증기압이  $Ga_2O_3$ 보다 훨씬 높아서 ZnO의 손실이 증가하기 때문이고, 박막 안에 과잉의  $Ga^{3+}$ 이온이 존재하게 되면 격자 안의 빈자리 농도를 증가시키게 되는 것으로 알려져 있다.[2]

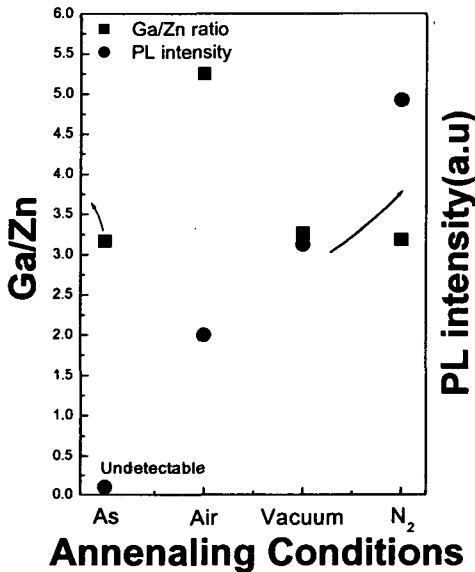


Fig. 4. Ga/Zn atomic ratios vs. PL intensity.

이러한 것을 종합하여보면 박막의 발광특성은 Ga/Zn이 화학양론적으로 2에 가까울수록 발광특성이 향상된다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

$ZnGa_2O_4:Mn$  형광체 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링으로 ZnO:Ga/glass, ZnO/ITO/glass, ZnO:Al/glass 그리고 ITO/glass에 증착변수에 따라 증착한 박막의 특성을 관찰하였고, 열처리 후에 발광특성을 관찰하였다. 열처리 시 산소와의 접촉이 일어나지 않을수록 발광특성의 향상을 가져온다는 것을 관찰할 수 있었으며, 열처리 후 Ga/Zn의 비가 증가하였다. 결정질의 기판에서 비정질의

기판에 비하여 보다 향상된 발광특성을 얻을 수 있다.

#### 감사의 글

본 과제는 한국과학재단의 지역대학 우수과학자 지원연구사업(R05-2003-000-10772-0)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] C. F. Yu and P. Lin, "Luminescent Characteristics of  $ZnGa_2O_4:Mn$  Phosphor Thin Films Grown by Radio frequency Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, No. 11, p.684, 1995.
- [2] C. F. Yu, P. Lin, "Manganese-Activated Luminescence in  $ZnGa_2O_4$ ," *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, No. 9, p.7191, 1996.
- [3] A. Vecht, D. W. Smith, S. S. Chadha, C. S. Gibbons, J. Koh, and D. Morton, "New Electron Excited Light Emitting Materials," *J. Vac. Sci. Tech. B*, Vol. 12, No. 2, p.781, 1994.
- [4] S. L. Jones, D. Kumar, K. G. Cho, R. Simgh, and P. H. Holloway, "Pulsed Laser Deposition of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Film Phosphor," *Display*, Vol. 19, p.151, 1999.
- [5] I. J. Heish, K. T. Chu, C. F. Yu, and M. S. Feng, "Cathodoluminescence Characteristics of  $ZnGa_2O_4$  Phosphor grown by Radio Frequency magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.* Vol. 76, No. 6, p.3735, 1994.
- [6] K.-H. Hsu, M.-R. Yang, and K.-S. Chen, "A study of  $ZnGa_2O_4$  Phosphors Prepared by the Solid Method," *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, Vol. 9, p.283, 1998.
- [7] S. M. Chung and Y. J. Kim, "Effects of Substrates and heat treatment on growing behavior and luminescent characteristics of  $ZnGa_2O_4:Mn$  thin film," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 22, No. 1, p.140, 2004.