

## RF 스퍼터링 방법에 의한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 박막의 성장거동과 발광특성

정승목<sup>†</sup> · 김영진

경기대학교 재료공학과

(2003년 4월 19일 접수; 2003년 6월 25일 승인)

### Growing and Luminous Characterization of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Thin Film Deposited by RF Magnetron Sputtering

Sung Mook Chung<sup>†</sup> and Young Jin Kim

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received April 19, 2003; Accepted June 25, 2003)

#### 초 록

녹색발광을 하는 스피넬 구조의 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체박막을 산소분압비를 증착변수로 이용하여 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였으며, 증착된 박막을 산화, 진공+질소 분위기에서 각각 열처리를 하였다. 증착시 산소분압비 및 열처리시 산소분위기가 형광체 박막의 성장 및 발광특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 열처리시 박막의 산화를 막을수록 발광특성이 향상되는 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

The green emitting phosphor, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn thin films with spinel structure were deposited by rf magnetron sputtering at various Ar/O<sub>2</sub> ratios. Thin film phosphors were heat-treated in air and N<sub>2</sub>+vacuum atmosphere, respectively. Effects of Ar/O<sub>2</sub> ratios and annealing conditions on the structural and photoluminescence (PL) and cathodeluminescence (CL) properties were investigated. Luminous properties were more improved by inhibiting the films from contacting with oxygen during heat treatment.

**Key words :** ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn thin film, Annealing condition, PL, CL

#### 1. 서 론

현재의 CRT (Cathode-Ray Tube)를 대체하고자 하는 다양한 FPD (Flat Panel Display)의 개발과 응용에 있어서 빛을 내는 소자인 형광체의 중요성은 절대적이다. CRT에 사용되는 황화물계 형광체를 FED (Field Emission Display)에 적용하기에는 고압에서의 황화물가스의 방출로 인한 팁의 손상 때문에 부적절하다.<sup>1,2)</sup> 이외에도 전력소모문제 등의 여러 가지 문제가 있어 이를 해결하고자 산화물계 형광체가 많은 연구중에 있다. 이중에서도 저전압에서 구동이 가능한 스피넬 구조의 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 4.4 eV의 에너지밴드갭을 가지고 있으며 도펀트의 종류에 따라 적색, 녹색발광을 하며 자체발광으로 청색발광을 한다.<sup>3,4)</sup> 박막형광체는 박막내부의 반사에 의하여 분말에 비해 낮은 효율을 가지지만 높은 열적·기계적 안정성, 긴 수명, 높은 콘트라스트, 해상도가 뛰어나다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 본

실험에서는 박막 제조 및 후 열처리 과정에서 산소의 역할이 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 박막에 미치는 영향을 규명하였다.

#### 2. 실험방법

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn(0.006 mole%)박막 형광체를 rf 마그네트론 산소반응성 스퍼터링법으로 제작하였다. 타겟트는 순도 99.999% 이상의 ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO를 사용하여 프레스, 소결 등의 과정을 거쳐 제작하였다. 증착변수로 산소분압비, 증착온도, rf power 등을 조절하였으며 기판은 상업용 ITO (Indium Tin Oxide)/glass를 사용하였다. 증착조건을 Table 1에 나타내었다. 증착한 박막 형광체는 열처리를 유리기판이 견딜 수 있는 최고온도인 700°C에서 질소+진

Table 1. Sputtering Condition

RF power	150 W
Background vacuum	5 × 10 <sup>-6</sup> Torr
Working pressure	5 mTorr
O <sub>2</sub> /Ar+O <sub>2</sub>	5~50%
Working substrate temperature	450°C

<sup>†</sup>Corresponding author : Sung Mook Chung  
E-mail : smjeong@kyonggi.ac.kr  
Tel : +82-31-249-9760 Fax : +82-31-249-9775

공, 산화분위기에서 각각 열처리를 하였다. 박막의 결정성은 x-ray diffractometer(PW-1840, Philips Co.)를 사용하여 관찰하였고 박막의 표면분석, 원자비 그리고 두께의 측정에는 energy dispersive spectrometer(Sigma, Kevex instrument Co.)가 장착된 scanning electron microscope(JSM-6500F, JEOL Co.)을 이용하였다. 형광체박막의 발광특성은 254 nm의 필터를 이용한 photoluminescence(Dasa 5000, PSI Co.) 측정장비와 chathodeluminescence(PSI Co.)를 사용하였고 CL 측정시 진공도는 10<sup>-6</sup> Torr 영역을 유지하였고 1 kV 미만의 저전압영역에서 인가전압을 증가시키면서 측정하였다. Auger electron microscopy(660, Perkin-Elmer Co.)를 이용하여 박막내의 Ga/Zn의 성분비를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 산소비에 따른 ITO/glass 기판에 증착된 박막의 두께변화를 나타내었다. 증착압력은 5 mTorr, rf power는 150 W, 기판온도는 450°C로 고정하였다. 산소비가 10% 일 경우와 50%의 경우에는 2배 이상의 차이가 있음을 알 수 있었다. J. B. Launsbury가 보고한 바에 의하면 스퍼터링을 할 경우에 플라즈마에 1% 산소를 첨가 할 경우에 중성 아르곤의 원자의 수가 10% 정도 증가한다고 하였다.<sup>6)</sup> 또한 중성 아르곤의 밀도 증가에 따라 이차전자수가 줄게 된다. 또한 산소가 아르곤에 비하여 스퍼터링 효율이 낮고, 산소 이온에 의해 전자들이 포획되어 플라즈마 이온화를 감소시키기 때문에 플라즈마내부의 산소이온양

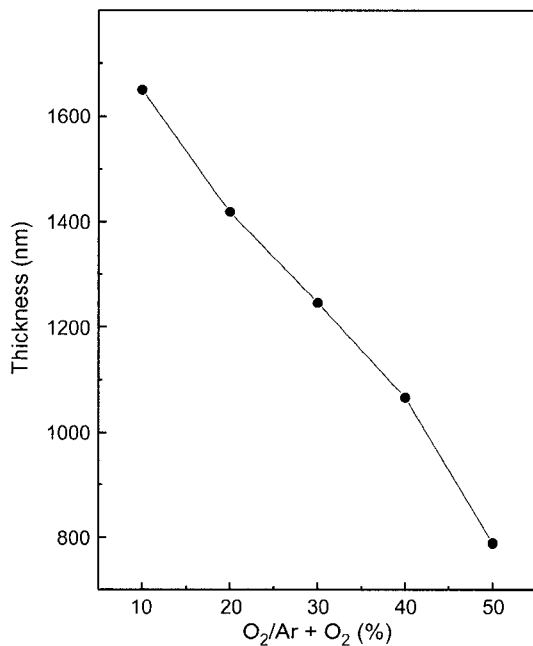


Fig. 1. Thickness of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn thin films as a function of O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> ratio.

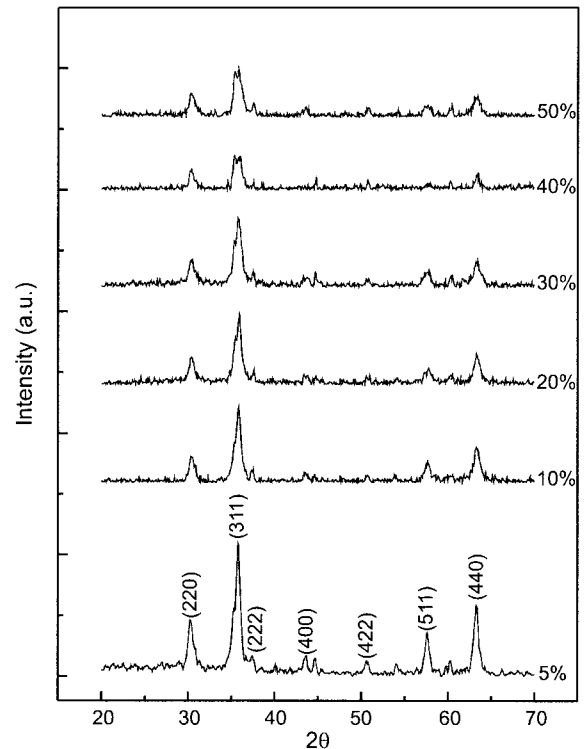


Fig. 2. XRD patterns of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn thin films as a function of O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> ratio.

의 증가에 따라 스퍼터링율이 감소된다. 따라서 아르곤의 분압이 증가하면 플라즈마 방전 전류의 증가로 인해서 증착속도가 향상되었다는 것을 알 수 있었다. ITO/glass에 450°C에서 2시간동안 산소 분압비의 변화를 주며 증착한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn의 XRD 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. 보고된 바에 의하면 분말 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn의 주 피크인 (311)이 박막에서도 뚜렷이 나타나는 경우가 좋은 발광특성을 갖는다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 산소 분압이 높아짐에 따라 (311) 피크가 퇴화되는 것이 관찰된다. 이는 박막이 높은 산소 분압하에서 음이온을 띤 산소이온의 충돌에 의한 표면손상 때문에 결정성이 퇴화된 것이다. Fig. 3은 산소분압에 따른 ITO/glass의 Ga/Zn비를 나타내는 것으로 열처리 후와 증착시의 산소분압이 증가에 따라 모두 원자비가 증가하는 것이 확연히 나타났다. 열처리 전에 비하여 후에는 Zn의 높은 증기압으로 인한 Zn의 휘발 때문에 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 박막내부에 과잉갈륨이 남아 있기 때문이다. 한편 열처리 전 스퍼터된 박막의 조성은 그림에서와 같이 타겟 조성과 크게 달라지고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 다음과 같다. Ar 이온이 타겟과 충돌하여 스퍼터되어 나오는 종자는 Zn, Ga 같이 원소형태나 ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 분자형태 그 밖의 여러 가지 형태로 나눌 수 있다. 스퍼터되어 나오는 원자의 비는 스퍼터 효율에 크게 의존하는데 일반적으로 질량이 무거운 것일수록 가벼운 것에 비

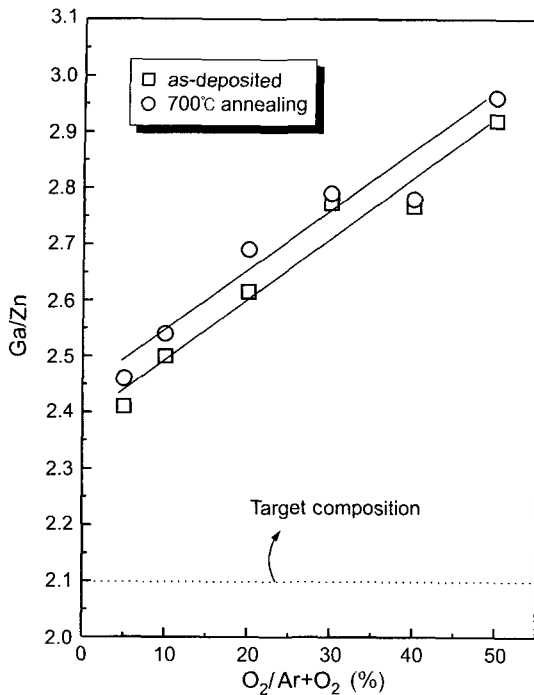


Fig. 3. Ga/Zn atomic ratios of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  thin films determined for AES analysis.

하여 기판에 도달하는 양이 많게 된다. 왜냐하면 타겟에서 기판까지 가는 동안 스퍼터된 원자들은 가스와 산란이 일어나는데 무거울수록 산란각이 작게 되어 가벼운 것에 비하여 효율적으로 기판에 도달할 수 있다. 이는 R. R. Olson 등의 합금의 rf 스퍼터링에 관한 보고에서 잘 나타나있다.<sup>7)</sup> 이들의 보고에 의하면 산란각은

$$\theta = \text{TAN}^{-1}(M_{Ar}/M_i) \quad (1)$$

( $\theta$  = 물질  $i$ 의 산란각,  $M_i$  = 물질  $i$ 의 질량,  $M_{Ar}$  = 아르곤의 질량)

과 같이 되고 본 실험에 이를 적용하면  $\theta_{Zn}=31.42^\circ$ ,  $\theta_{Ga}=29.81^\circ$ 가 된다. 따라서 Zn의 기판에 도달가능성은 산란각이 크므로 Ga에 비하여 상대적으로 작아진다. 따라서 Ga/Zn비가 정량비에서 벗어나게 되는 것이다. 또한 산소분압의 증가에 따라서 Ga/Zn비는 증가하는데, 이는 크게 두 가지 요인이 있다고 보여진다. 첫 째는 선택적 resputtering에 의한 것이고, 두 번째는 주변 산소분압에 따른 Zn이나 Ga의 공공 생성특성의 변화이다. Resputtering의 요인으로서는 기판(anode)로 향하는 전자에서는 가속된 산소이온, 이차전자, 타겟과 충돌후 반사되어 나온 Ar 이온 혹은 가스와 산란되어 전자를 잃은 중성 Ar 입자 등에 의해서 발생할 수 있다. 그러나 rf 마그네트론 스퍼터의 경우는 이차 전자가 자기장에 의하여 음극 근처에서 속박되어 있으므로 이 효과는 거의 무시될 수 있다. 대부분의 경우 산소 이온이 주도적이며, 선택적으로 일어나기

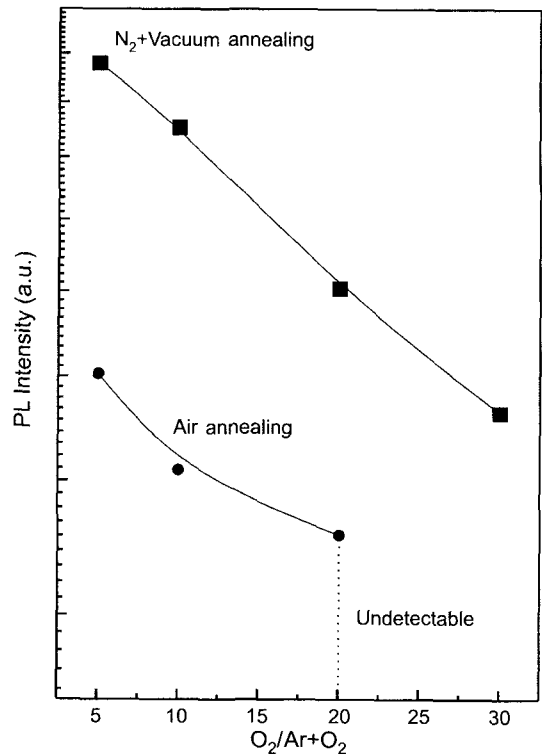


Fig. 4. PL intensity of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  thin films heat-treated at different atmospheres.

쉽다. 이는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$  산화물의 경우에서도 잘 나타나고 있다.<sup>8)</sup> 결국 본 실험의 결과를 보아 산소이온에 의하여 Zn의 선택적 resputtering이 일어나고 있다고 추측할 수도 있다. 산소분압이 높아질수록 이온 충돌은 더 커질 것이고, 이에 따른 Ga/Zn 비의 변화뿐만 아니라 Fig. 2에서와 같이 결정성도 나빠지게 된다. 후자의 경우에는 Ga, Zn의 주변 산소분압에 따른 증기압의 변화가 상대적으로 서로 다른데서 기인한다고 보여진다. 이것은 다음에 나오는 열처리 분위기차이에 의한 발광특성 변화에서도 나타나고 있다. 그러나 어느 것이 주도하는지는 정확히 판단하기 어렵다. Fig. 4는 산소분압비에 따라 증착 후 대기, 질소+진공 분위기에서 700°C에서 3시간동안 열처리를 한 박막의 PL 발광특성을 측정 한 결과이다. 증착시 산소분압 증가에 따른 PL 세기의 감소는 두 열처리 분위기 모두에서 관찰되었으나, 열처리 분위기에 따라서 상대적으로 강도는 크게 차이가 나고 있다. 두 가지의 원인을 생각할 수 있는데, 하나는  $\text{Mn}^{2+}$ 가 산화되어  $\text{Mn}^{4+}$ 가 된 경우이고, 다른 것은 전술한 주변 산소분압 차이에 의한 Ga/Zn비의 변화이다.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  박막의 발광은 509 nm에서 관찰이 되었으며, 발광원리는 Ga이 반응제로 작용하여 활성제인 Mn에 영향을 미쳐 발광하게 된다.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  형광체는 245와 283 nm의 두 가지 흡수밴드를 나타내는데, 283 nm에 의한 흡수가  $\text{Mn}^{2+}$  중심에 의한 광자의

직접흡수에 의한 것이고 245 nm에서의 흡수는 증감제로서 활동하는 Ga<sup>3+</sup> 이온의 nonradiative 방식으로 전이가 일어날때의 흡수에 기인된다. Mn<sup>2+</sup> 이온으로 여기에너지의 전이가 일어나서 녹색 발광을 하게 된다. Mn이 도핑된 박막의 경우에는 Mn<sup>2+</sup> 이온들의 3d 전자가 <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 적색 발광을 일으킨다는 결과가 보고된 바 있다.<sup>9-11)</sup> 또한 I. J. Heish 등은 열처리에 따라서 형광체 박막의 성장방향이 바뀌고, 동시에 Ga/Zn 원자비가 증가하기 때문이라고 하고 있다.<sup>9,10)</sup> 한편, 진공에서 열처리한 것이 산화분위기에서 열처리한 것보다 발광특성이 향상된다고 K. H. Hsu 등이 보고하였는데<sup>13)</sup> 이러한 현상을 일부의 Mn<sup>2+</sup>가 산화분위기에서 산화되어 Mn<sup>4+</sup>로 바뀌면서 스피넬구조의 Mn 이온의 위치가 사면체자리인 A에서 팔면체자리인 B로 이동하게 되고 이로 인하여 발광강도가 감소되었기 때문이라고 하였다. 하지만 본 실험에서는 열처리에 따른 박막 성장 방향의 변화는 관찰되지 않았고 동시에 Mn<sup>2+</sup> 이온이 Mn<sup>4+</sup> 이온으로 산화되어 자리이동이 일어났을 때 생기는 666 nm 근처에서의 피크도 발생되지 않았다.<sup>12,13)</sup> 그러나 이 산화 과정의 결과가 본 실험에서는 관찰되지 않지만 아주 없다고 볼 수는 없다. 왜냐하면, 대기 중에서 열처리 한 경우에서 증착시 20% 이상의 과량의 산소를 공급한 경우에는 PL이 측정이 불가능하였으며, 이는 형

광체가 심하게 산화되어 발광특성이 거의 없어졌다고 보여지기 때문이다. 그러나 전술한 바와 같이 스퍼터링 중의 산소 분압의 증가에 따라 PL 세기가 감소되고 있는 것과 마찬가지로 질소+진공에서 열처리 한 것이 대기 중에서 한 것보다 PL 강도가 높은 것은 Ga/Zn 원자비의 변화도 한 원인이 된다고 보여진다. Fig. 5에 열처리분위기에 따른 PL 측정 결과를 나타낸 것이다. 측정에 사용된 박막은 산소농도 5%에서 증착한 것으로 그림에서 보여지는 바와 같이 산소와 접촉할 확률이 매우 적은 질소+진공 열처리에서 발광특성이 향상된 것이 관찰되었다. 또한 이것은 AES 분석에 의한 상대적인 Ga/Zn 분자비의 분석 결과에서도 나타나고 있는데 질소+진공 열처리 경우 (Ga/Zn=3.18) 보다 대기중에서 열처리 한 것이 (Ga/Zn=5.25) Ga/Zn 비가 상대적으로 컸으며, 따라서 이는 발광 세기의 저하 원인이 된 것이다. Fig. 6은 열처리에 따른 CL 결과이다. 200 V에서부터 활성화되기 시작하여 서서히 발광강도가 증가하다가 800 V에서부터 급격히 증가하고 있다. 질소+진공에서 열처리 한 것이 대기중에서 한 것에 비하여 증가속도가 훨씬 크며 780 V 근처에서는 2 배 정도의 발광강도 값을 갖고 있었다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 박막의 aging 특성을 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 측정 결과 뚜렷한 빛의 쇠퇴현상이 발견되지 않고 시간이 경과하여도 박막의 휘도는 약간의 쇠퇴만을 나타내고 있었다. 이것은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 박막내부에 발광의 원인이 되

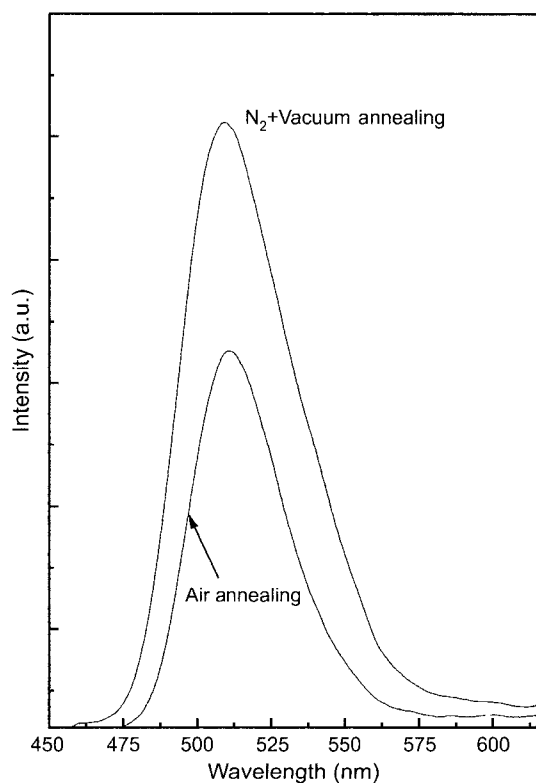


Fig. 5. PL spectra of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn thin films heat-treated at different atmospheres.

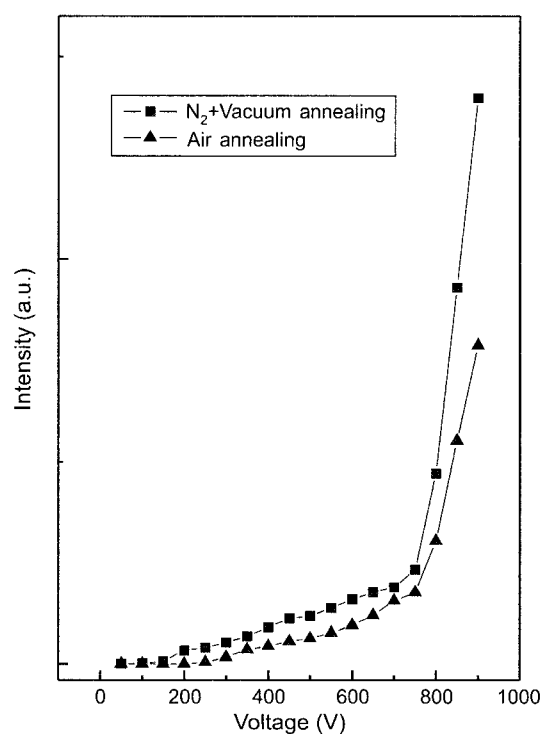


Fig. 6. CL intensity of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn thin films heat-treated at different atmospheres.

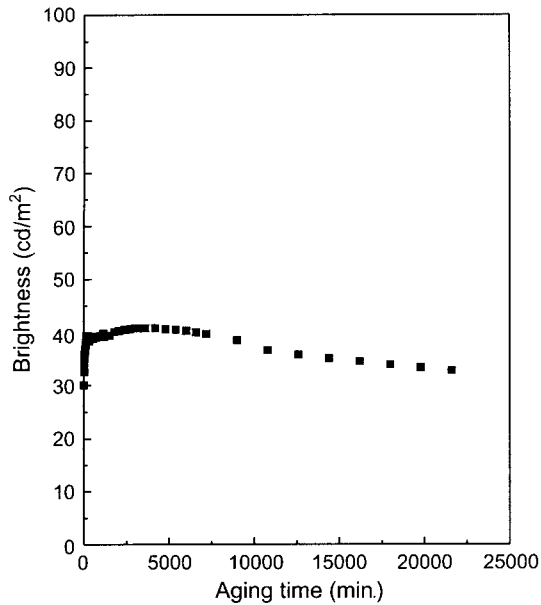


Fig. 7. Aging property for  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  thin films.

는 발광중심이 소멸되지 않고 충분히 남아있어서 시간이 지나도 발광휘도가 감소되지 않는 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  형광체박막을 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 산소 분압비에 따라 ITO/glass 기판위에 증착 후 산화, 진공+질소분위기에서 열처리를 하였다. 산소분압비에 따라서 박막의 두께와 결정성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 열처리후에는 Ga/Zn의 비가 증가되었는데 이는 박막의 발광특성과 상호관계를 갖고있는 것을 알 수 있었다. PL 스펙트럼의 강도는 질소분위기 열처리를 하였을 때 가장 강하게 나타났고 녹색의 발광피크를 관찰하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2003-000-10772-0)지원으로 수행되었음.

#### REFERENCES

1. T. Minami, T. Miyata, and Y. Sakagami, "TFEL Devices Using Oxide Thin Films without Vacuum Process," *Surface and Coating Tech.*, **108-109** 594-98 (1998).
2. K. M. Choi, S. H. Hong, D. Y. Lim, J. S. Nho, and S. B. Cho, "Preparation of  $\text{SrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$  Phosphors Using Supercritical Fluid Method and its Luminescence Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1023-27 (1998).
3. H. J. Ryu and H. D. Park, "Preparation and Photoluminescence of Mn-doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [5] 531-35 (1995).
4. 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*, **12** [2] 781-84 (1994).
5. S. L. Jones, D. Kumar, K. G. Cho, R. Singh, and P. H. Holloway, "Pulsed Laser Deposition of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  Thin Film Phosphor," *Display*, **19** 151-67 (1999).
6. J. B. Lounsbury, "Effects of Added  $\text{O}_2$  upon Argon Emission from an RF Glow Discharge," *J. Vac. Sci. Tech.*, **6** 838-42 (1969).
7. R. R. Olson, M. E. King, and G. K. Wehner, "Mass Effects on Angular Distribution of Sputtered Atoms," *J. Appl. Phys.*, **50** [5] 3677-83 (1979).
8. K. Tanabe, D. K. Lathrop, S. E. Russek, and R. A. Buhrman, "Epitaxial Y-Ba-Cu-O Thin Films on MgO Deposited by High-pressure Reactive Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **66** [7] 3148-53 (1989).
9. I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu, and M. S. Feng, "Cathodoluminescent Characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphor Grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **76** [6] 3735-39 (1994).
10. Y. H. Jeong, S. M. Jeong, S. B. Kim, and Y. J. Kim, "Doping and Annealing Effect on Luminescent Characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphor Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [6] 619-25 (1998).
11. C. F. Yu and P. Lin, "Manganese-activated Luminescence in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ," *J. Appl. Phys.*, **79** [9] 7191-97 (1996).
12. I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Juo, and P. Lin, "Growth of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphor by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Electrochem. Soc.*, **141** [6] 1617-21 (1994).
13. K.-H. Hsu, M.-R. Yang, and K.-S. Chen, "A Study of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphor Prepared by the Solid Method," *J. Mater. Sci. : Materials in Electronics*, **9** 283-88 (1998).