Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 43, No. 12, pp. 852~858, 2006.

Preparation and Characterization of Blue Thin Film Phosphors by Pulsed Laser Deposition

Sang Ho Cho, Yu Sun Jung, Jung Ho Kwak, and Kee-Sun Sohn†
Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University, Chonnam 540-742, Korea
(Received September 14, 2006; Accepted November 16, 2006)

PLD(Pulsed Laser Deposition)를 이용한 청색 박막 형광체의 제조 및 특성분석

조상호 · 정유선 · 곽종호 · 손기선†
순천대학교 나노 · 신소재응용공학부
(2006년 9월 14일 접수; 2006년 11월 16일 승인)

ABSTRACT

It is well known that $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (BAM) and $CaMgSi_2O_6:Eu^{2+}$ (CMS) are a highly efficient blue phosphor. However, these phosphors in the form of thin films have not yet been realized due to technical difficulties. We prepared thin film type BAM and CMS phosphors on quartz glass substrate using a pulsed laser deposition technique. The luminescent and structural properties of thin film phosphors were monitored as a function of key processing parameters such as oxygen partial pressure inside the deposition chamber, deposition time, laser energy density and the type of post-deposition treatments used. Even though we could not obtain single homogenous phases, thin films with large homogenous areas and a high photoluminescence could be produced by optimizing these processing parameters.

Key words : PLD, Thin film phosphors, XRD, PL

1. 서 론

박막 전계발광(Thin Film Electroluminescent, TFEL) 장치는 빠른 응답속도 및 견고성, 넓은 감지각도, 넓은 작동온도 때문에 의료, 국방 분야 등 많은 부분에 이용되고 있다. 그러나 박막형광체, 특히 청색박막형광체, 의 불안정성 및 낮은 휘도로 인한 풀 칼라 재현에 대한 제약 때문에 상용화하는데 많은 어려움을 겪고 있다.[1)] 이를 개선하기 위해 많은 박막 형광체가 개발되어왔지만, 대부분이 무기 황화물이다.[1-4)] 최근 디스플레이 부문에서는 황화물보다 뛰어난 화학적 안전성 가진 산화물 형광체에 대한 관심이 높아지고 있다.[5-17)] 현재 많은 적색, 녹색, 황색 산화물 박막 형광체들이 최근에 보고되어지고 있으며, 특히 적색 형광체에 대한 관심이 높다.[11-16)] 하지만 청색 산화물 박막 형광체에 대한 개발은 미흡한 실정이다. 다수의 청색 산화물 박막 형광체들이 발표되어지고 있지만 만족할만한 휘도를 나타내지는 못하고 있는 실정이다.[5-10)] 따라서 본 연구에서는 TFEL 이외에도 PDP, FED, VFD 등 다양한 디스플레이 장치에 활용하기 위해 뛰어난 화학적 안정성과 고휘도를 갖는 산화물 청색 박막 형광체를 개발하는데 목표가 있다.

현재 CMS($CaMgSi_2O_6:Eu^{2+}$)와 BAM($BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$)는 상용화되어 있는 고휘도 청색 산화물 형광체로 가장 널리 알려져 있다. 하지만 기술적인 어려움 때문에 아직까지 박막형태로 제작된 적이 없다. CMS와 BAM 같이 화학조성이 복잡한 박막의 제작은 같은 조성을 갖는 분말에 비하여 어려우며 박막의 결정화 정도, gain의 크기, 표면의 거칠기, 기판과 필름 간의 상호작용 등에 의하여 발광 효율이 달라진다.[18)] 또한 우리의 경험에 비추어, 이들 상 주위에는 많은 비슷한 상들이 존재하기 때문에 단일상을 얻기 어려울 뿐만 아니라 열처리 과정 중에 Eu 이온의 원자가를 제어하기 어렵다.[17)] 본 연구에서는 PLD 방법을 이용하여 CMS와 BAM을 quartz 기판위에 증착시켰다. 발광효율을 높이고 단일상을 얻기 위해 레이저의 에너지 밀도, 증착시간, 챔버내의 산소분압 및 증착 후 열처리조건을 변화시키며 최적화 실험을 하였다.

2. 실험 방법

CMS와 BAM 타겟은 일반적인 세라믹 소결과정을 거쳐 준비되었다. CMS(Nemoto Co. Ltd., Japan) 분말과 BAM (Nemoto Co. Ltd., Japan) 분말을 프레스기를 이용하여 기

†Corresponding author : Kee-Sun Sohn
E-mail : kssohn@sunchon.ac.kr
Tel : +82-61-750-3557 Fax : +82-61-750-3550

Table 1. PLD Condition of the CMS and BAM Thin Film Phosphors

	CMS	BAM
Substrate	Quartz	Quartz
Target to substrate distance	3 cm	3.5 cm
Oxygen pressure	Vacuum, 15, 50, 100, 200 mTorr	Vacuum, 50, 100, 200 mTorr
Substrate temperature	750°C	750°C
Deposition rate	5 Hz, 1 h 30 min	5 Hz, 2 h
Laser energy	2.3 J/cm^2	2.2 J/cm^2
Laser	KrF (248 nm, 30 ns pulse width)	KrF (248 nm, 30 ns pulse width)

본 성형한 후 CIP(Cold Isostatic Pressing)를 이용하여 170 MPa의 압력을 가하여 최종적으로 2.5 cm 직경의 타겟을 만들었다. 그 후, 환원 분위기(75% N_2+25% H_2)에서 1200°C로 3시간 소결하였다. 기판은 20×20×1 mm의 quartz 기판을 사용하였고, 기판의 온도는 챔버내의 지름 2인치의 저항 발열식 기판히터와 K-type thermocouple을 이용하여 750°C로 유지하였으며, 기판과 타겟과의 거리는 3~3.5 cm로 유지하였다. 증착은 KrF(λ=248 nm)의 엑시머 레이저를 이용하여 2.0~2.3 J/cm^2 에너지와 5 Hz 반복률로 1~2시간 동안 증착하였다. 이때 타켓은 10 rpm로 회전시켰다. 최초 챔버내의 진공은 4.0×10^{-6} Torr로 유지하였고, 그 후 박막의 성장 시 성장조건을 변화시키기 위해 산소분압을 15~200 mTorr로 변화시켰다. 증착된 샘플은 환원분위기(95%N_2+5%H_2)에서 1000~1200°C로 1~2시간 동안 열처리 하였다. 각 샘플 증착 시 상세한 조건은 Table 1에 나타내었다. 위의 조건으로 성장된 박막은 α-step500을 이용하여 두께를 측정하였고, 결정화도에 대한 분석은 포항가속기 연구소의 8C2 고해상도 분말(High Resolution Powder Diffraction, HRPD) 빔라인에 장착된 SR-XRD를 이용하였다. Photoluminescence(PL) 특성은 Perkin-Elmer LS50B 분광계를 이용하여 254 nm로 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CMS 박막형광체

Fig. 1은 다양한 산소분압에서 증착한 후 환원분위기(95%N_2+5%H_2)에서 1100°C로 1시간 동안 열처리한 CMS 박막의 발광스펙트럼을 보여준다. 그림에서 보듯 진공(4.0×10^{-6} Torr)에서 증착된 박막이 가장 뛰어난 발광휘도를 나타내며, 산소분압이 증가할수록 발광휘도는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2는 이들 박막을 자외선(λ=254 nm)에서 여기한 실제 사진이다. (a)는 증착된 후

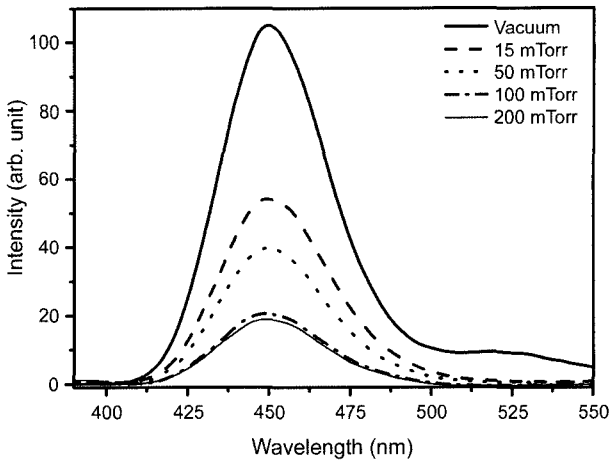

Fig. 1. Emission spectra of CMS thin film phosphors deposited at various oxygen pressure under 254 nm.

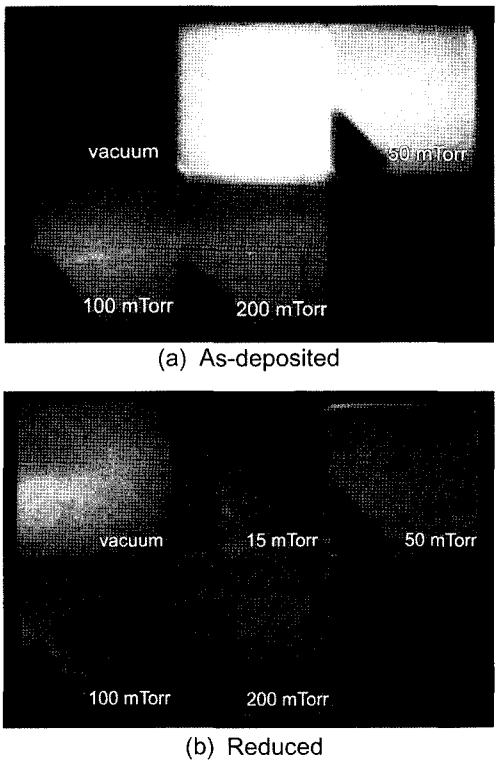

Fig. 2. Actual photographs of a series of as-deposited (a) and reduced (b) thin films taken under UV lamp illumination at 254 nm.

환원처리되기 전, (b)는 환원처리 후의 박막 사진이다. 환원처리전의 박막들 (a)보면, 산소분압에 따라 확실한 발광색의 차이를 보인다. 진공에서 증착된 박막은 254 nm 여기파장에서 아무런 빛도 발광하지 않으나, 산소 분위기에서 증착된 박막은 낮은 산소분압에서는 녹색을, 그리고 산소분압이 증가할수록 점차 적색으로 변하는 것을 볼 수 있다. 이 녹색발광은 Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$)상에 도핑

된 Eu^{2+} 때문이며, 적색발광은 증착 시 생성된 여러 미지의 상 또는 유리상에 도핑된 Eu^{3+} 때문이다. 그러나 환원처리 후 모든 박막(b)은 산소분압에 관계없이 254 nm 파장에서 청색을 발광하였다. 하지만 환원 후 모든 박막표면의 균질성은 그리 좋은 편이 아니었다. 모든 박막에서 얼룩 같은 반점들이 관찰됐으며, 특히 진공에서 증착된 박막의 경우, 중앙부분에 형성된 초승달 모양의 반점에서 Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$)상에 도핑된 Eu^{2+}에 의한 녹색 발광을 확인할 수 있다. 이것은 Fig. 1의 발광스펙트럼에서도 확인할 수 있었으며, 525 nm 주위에서 관찰되었다. 이러한 비균질성이 환원 중에 생기는 오염인지를 관찰하기 위해 전기로 시스템 및 가스 공급시스템을 교체해 가며 여러번의 실험을 하였지만 이 비균질성은 환원 중의 오염과는 관계없는 걸로 밝혀졌다. 궁극적으로 증착과정에서 여러 가지의 변수를 컨트롤함으로 매우 균질한 박막을 얻을 수 있었다. 이 사항은 뒤에서 자세히 기술하겠다.

우리는 박막의 결정구조의 특성을 관찰하고 산소분압에 따른 상 진화를 설명하기 위해 XRD 분석을 행하였다. 측정에 쓰인 XRD 빔 사이즈는 박막의 모든 표면을 측정할 수 있을 만큼 크기 때문에 박막의 모든 표면으로부터 평균화된 XRD 데이터를 얻을 수 있었다. 따라서 박막에 부분적으로 나타나는 얼룩같은 비균질성은 XRD 데이터를 관찰하는데 크게 문제가 되지 않는다고 본다. CMS 박막의 XRD 패턴은 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯 모든 박막에서 주상인 CMS와 2개 이상의 다른 상들이 관찰되었다. 이들 상은 앞에서 언급한 Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$)상과 $CaSiO_3$상으로 판명되었으며, Fig. 3에서는 Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$)는 "A"로 $CaSiO_3$는 "S"로 명시하였다. 박막을 구성하는 3상(CMS, A, S)은 발광에서 뚜렷한 차이를 나타내며 이때 원치 않은 2상(A, S)은 CMS의 발광에 부정적인 영향을 끼친다. A상에 도핑된 Eu^{2+} ($Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+})는 녹색을 발광하며, S상에 도핑된 Eu^{2+} ($CaSiO_3$:Eu^{2+})는 자줏빛을 발광한다. 이 부정적인 발광은 모든 박막의 스펙트럼에서 관찰되었으며, Fig. 1에서 400 nm와 525 nm 부근에서 확인할 수 있다. 특히 진공에서 증착된 박막은 525 nm 주위에서 녹색파장이 강하게 나타나는데 이는 Fig. 3의 XRD 결과와 일치한다. Fig. 3에서 진공에서 증착된 박막은 다른 박막들에 비해 A상을 많이 포함하고 있으며, 이 결과 525 nm 부근에서의 휘도가 강하게 나타났다. 또한 산소 분압이 증가할수록 A상과 S 피크의 휘도가 감소하는 걸 볼 수 있지만 주상인 CMS상의 피크도 같이 감소함으로써 전체적인 CMS의 발광휘도가 감소하였다. 위의 결과로 우리는 비록 원하지 않은 2상(A, S)이 포함되어있지만 진공에서 증착된 박막이 가장 최적의 조건임을 확인했다.

우리는 단일상의 CMS 박막을 제작하기 위해 증착과정(진공) 중 레이저의 에너지밀도, 증착시간, 열처리 조건, 기판과 타겟과의 거리 등 여러 변수를 변화해 가며 실험하였지만, CMS 박막의 단일상을 제작하는 데는 실패하였다. 하지만 레이저의 에너지 밀도와 기판과 타겟과의 거리를 최적화함으로써 비균질성의 문제를 해결할 수 있었으며 그 결과 약 1.5 μm의 두께를 가지는 표면이 매우 균일한 양질의 CMS 박막을 얻을 수 있었다. 이때 레이저의 에너지는 2.1 J/cm^{2}이며, 기판과 타겟과의 거리는 3.5 cm이다. Fig. 4는 이 최적화된 박막의 XRD 패턴을 보여준다. 이 결과는 Fig. 3에서 진공에서 증착된 박막과 거의 비슷한 결과이다. 전체적인 CMS상 피크휘도는 Fig. 3보다 증가하였으나 여전히 A상과 S상이 관찰되었다. 우리 경험에 비추어 A상과 S상은 CMS를 증착하는데 있어 피할 수 없는 것으로 여겨진다. Fig. 5는 최적화된 박막의 발광스펙트럼과 254 nm에서 여기된 실제 사진을 보여준다. 최적화된 박막은 휘도면에서 이전에(Fig. 1) 진공에서 증착된 박막에 비해 약 160% 정도 상승하였다. 여전

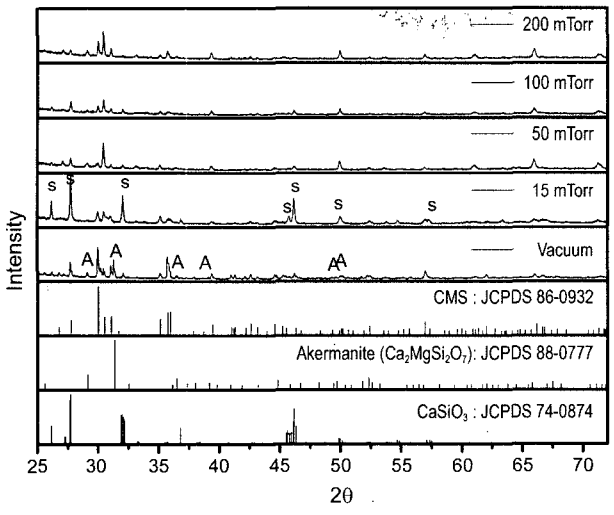

Fig. 3. XRD patterns of CMS thin film phosphors deposited at various oxygen pressures.

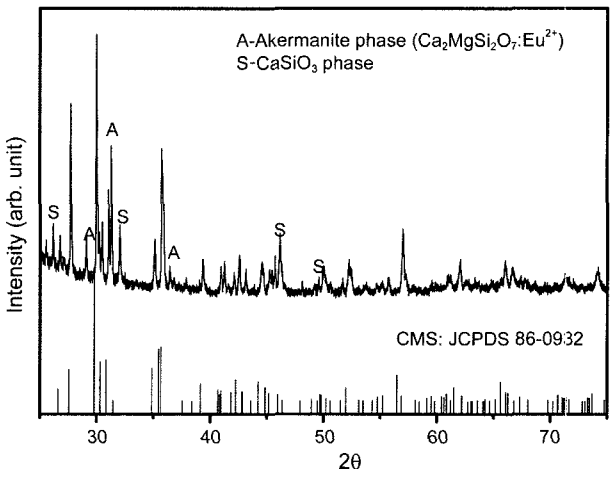

Fig. 4. XRD patterns of the optimized CMS thin film.

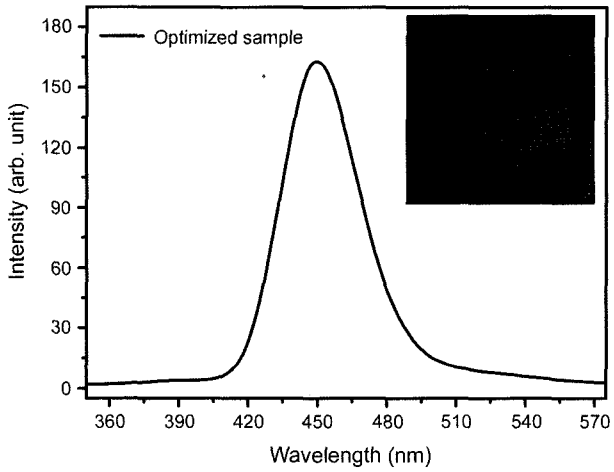

Fig. 5. Emission spectra of the optimized CMS thin film and actual photograph taken under UV lamp illumination at 254 nm.

히 400 nm와 525 nm 부근에서 A상과 S상의 영향을 볼 수 있지만 주상인 CMS의 휘도에 비해 매우 낮아 전체적인 색 형성에 큰 영향을 주지 못한다. 또한 실제 박막의 표면도 매우 균질함을 볼 수 있다.

3.2. BAM 박막형광체

Fig. 6은 다양한 산소분압에서 증착한 후 환원분위기($95\%N_2+5\%H_2$)에서 1200°C로 1시간 동안 열처리한 BAM 박막의 XRD 패턴을 보여준다. Fig. 6을 보면 CMS와 비슷하게 모든 박막에서 주상인 BAM과 제 3의 피크가 함께 관찰되었다. 하지만 BAM 박막형광체는 CMS 박막형광체보다 그 결정도가 뛰어나며 제 3의 피크 분포 비율도 낮다. 특히 vacuum(4.0×10^{-6} Torr)과 50 mTorr에서 증착된 박막은 그 결정도가 매우 우수하며, 제 3의 피크도 무시할 수 있을 만큼 작다. 산소 분압이 증가할수록 결정도는 떨어지며, 제 3의 피크는 뚜렷해진다. 우리는 제 3의 피크가 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$ 상임을 확인했다. 이때 Si 원소는 quartz기판으로부터 유래된 것으로 사료된다. 이 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$ 상은 발광스펙트럼에도 영향을 미친다. $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$에 Eu^{2+}가 도핑되면 370~390 nm 범위에서 자줏빛을 발광한다. 하지만 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$의 발광강도는 주상인 BAM의 발광강도보다 상대적으로 매우 낮기 때문에 우리의 눈으로 인식하는데는 별다른 영향을 미치지는 못한다. 또한 우리는 기판을 sapphire($11\bar{2}0$)로 교체함으로 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$ 상을 제거할 수 있었다. 이 사항은 차후에 다음절에서 언급하도록 하겠다. Fig. 7은 위 박막들을 자외선(λ=254 nm)으로 여기 시킨 발광스펙트럼을 나타내며, Fig. 8은 254 nm로 여기된 실제 사진이다. Fig. 7에서는 전형적인 BAM 발광스펙트럼을 확인할 수 있다. 발광스펙트럼의 중심파장은 450 nm 주위에서 나타나는데 이것은 Eu^{2+} 이온의 $4f^65d^1\rightarrow4f^7$ 에너지 전이에 의한 것이다. 산소분압이 증가함에 따라 발광휘도는 감소하며, 특히 100 mTorr와 200 mTorr에서는 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 6에서 본 XRD 분석의 상 결정도과 일치하는 경향이다. 위에서 언급한 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$의 약한 발광밴드도 400 nm 이하에서 볼 수 있는데 산소분압에 상관없이 일정한 밴드 높이를 보이고 있다. 박막의 두께 또한 Fig. 6의 상 결정도와 Fig. 7의 발광스펙트럼과 일관된 경향을 나타내고 있다. Vacuum, 50, 100와 200 mTorr에서 증착된 박막의 두께는 각각 약 1.4, 1.1, 0.7와 0.3 μm로 산소분압이 증가함에 따라 박막의 두께가 감소한다. 실험결과, 증착과정 중 산소에 노출되지 않은 박막이 결정도, 두께 및 발광효율 면에서 매우 우수한 성질을 나타내었다. 이는 이전에 본 연구그룹에서 발표한 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 박막형광체와 유사한 결과이다.[17] 일반적으로 몇몇 박막

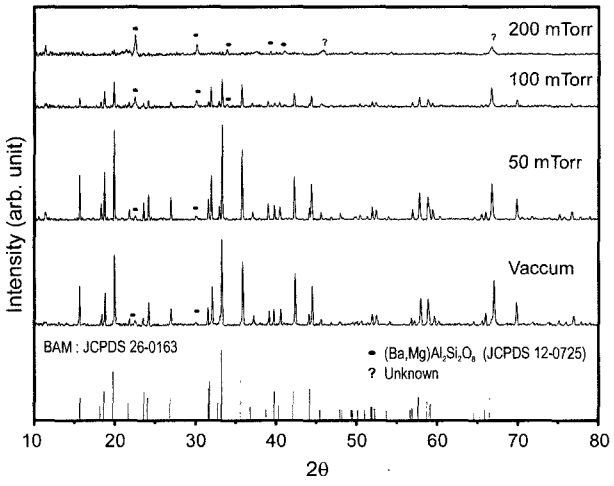

Fig. 6. XRD patterns of BAM thin film phosphors deposited at various oxygen pressures.

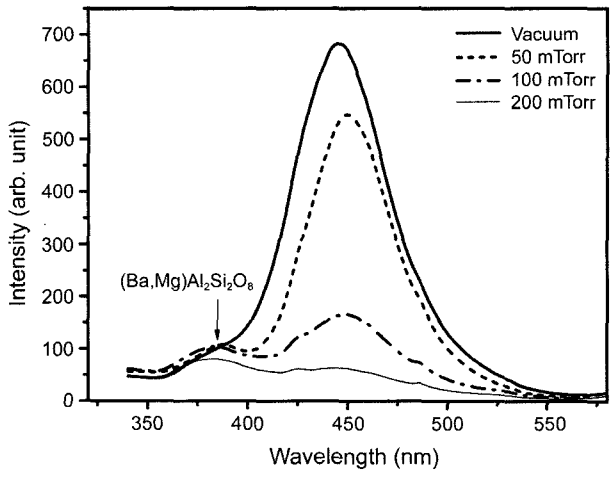

Fig. 7. Emission spectra of BAM thin film phosphors deposited at various oxygen pressure under 254 nm.

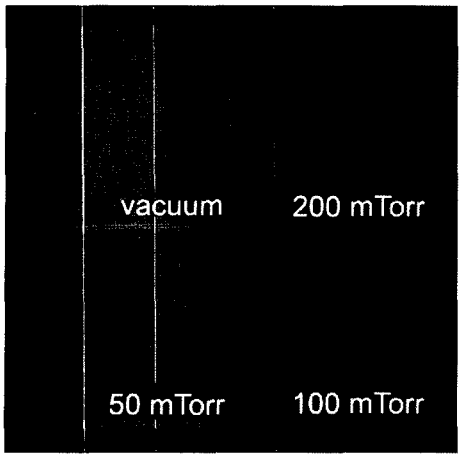

Fig. 8. Actual photographs taken under UV lamp illumination at 254 nm.

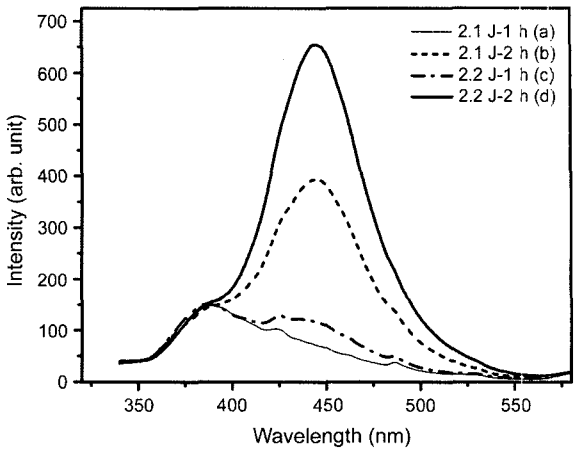

Fig. 9. Emission spectra of BAM thin film phosphors deposited by different laser energy and deposition time in vacuum under 254 nm.

들의 실험에서 증명되었듯, 어느 정도의 일정한 산소 분압은 정확한 화학 정량을 유지하는데 도움이 됨으로써 박막을 제조하는데 필수적이며, 결정적으로 발광효율을 개선시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.[11-14] 하지만 BAM 박막 형광체는 오히려 산소분압이 높을수록 발광세기는 감소하였다. 이는 Eu^{2+} 이온의 산소 민감성과 관련 있을 것으로 추정된다.[17] 또한 박막의 두께가 형광체의 발광에 중요한 변수로 작용하였다. 우리의 실험결과에 따르면 BAM 박막형광체의 경우 일정한 두께이상(t> 약 0.9 μm)이 증착되어야지만 450 nm 부근의 BAM의 발광휘도가 좋아짐을 알 수 있다. Fig. 9는 진공상태에서 레이저의 에너지와 증착시간을 달리하여 증착한 박막들의 발광 스펙트럼이다. 각 박막은 2.1 J과 2.2 J의 에너지로 1시간과 2시간 동안 증착되었으며, 각 박막들의 두께는 (a) 0.5 μm, (b) 1.0 μm, (c) 0.6 μm, (d) 1.2 μm로 측정되었다. 물론 에너지와 증착시간이라는 변수가 작용하지만 박막의 두께로만 보면, 모두 진공상태에서 증착되었지만 박막의 두께가 0.9 μm 이상으로 증착된 박막들(b, d)은 450 nm 부근에서의 전형적인 BAM의 휘도가 높은 반면에 0.9 μm 이하로 증착된 박막들(a, c)은 휘도가 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 사실 이들 얇은 박막(a, c)들에서는 BAM의 피크휘도가 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$의 휘도보다 낮다. 이러한 결과는 Fig. 7에서도 확인할 수 있다. 50 mTorr의 산소분위기에서 증착된 박막을 보면, 비록 산소 분위기하에 증착되었지만 박막의 두께가 1.1 μm로 진공에서 증착된 Fig. 9(b), (d)의 박막들과 비슷한 발광휘도를 나타낸다. 하지만 0.9 μm 이하의 두께를 가지는 100, 200 mTorr에서 증착된 박막들은 Fig. 9(a), (c)의 박막들과 비슷하게 매우 낮은 발광휘도를 나타내었다. 이는 증착 시 quartz기판에서 유입되는 Si 원소와의 반응에 의해 증착 초기 단계에서는 제 3상인 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$이 BAM보다 quartz 기판 표면에 우선 성

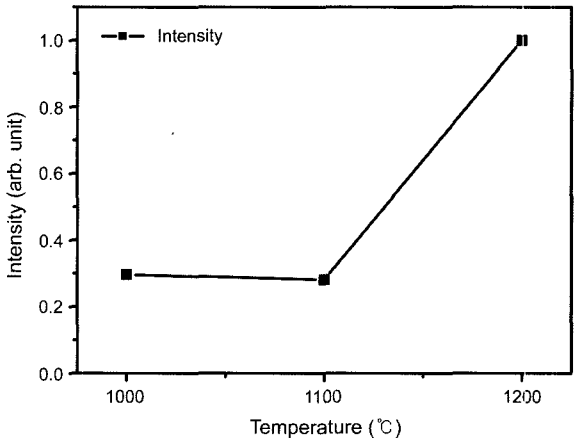

Fig. 10. PL intensity vs temperature.

장하고 두께가 두꺼워 질수록 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$ 위에 BAM의 성장이 증가하는 것으로 생각되어진다.

또한 본 연구에서는 증착 후 열처리 조건을 달리하여 박막을 최적화 하려고 하였다. Fig. 10은 환원 온도에 따른 발광효율을 보여준다. 환원 온도는 1000°C에서 1200°C로 달리하여 1시간 동안 열처리 하였다. 환원 분위기는 CMS와 동일조건으로 500°C까지는 질소(N_2)가스를, 그 이후는 혼합가스(5%H_2+95%N_2)를 사용하였다. 그 결과 1200°C에서는 휘도가 급격히 상승함을 볼 수 있다. 하지만 환원온도가 상승함에 따라 BAM의 밴드뿐만 아니라 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$ 밴드의 높이도 커짐을 확인했다. 이 발광스펙트럼은 Fig. 11에서 확인할 수 있다. Fig. 11은 환원온도를 1200°C로 고정하되 혼합가스를 주입하는 온도를 달리하여 1시간 혹은 2시간 동안 열처리한 박막들의 발광스펙트럼을 보여준다. 그림의 괄호안의 온도는 혼합가스 주입온도를 나타낸다. 각 박막들은 각각 500, 900, 1200°C

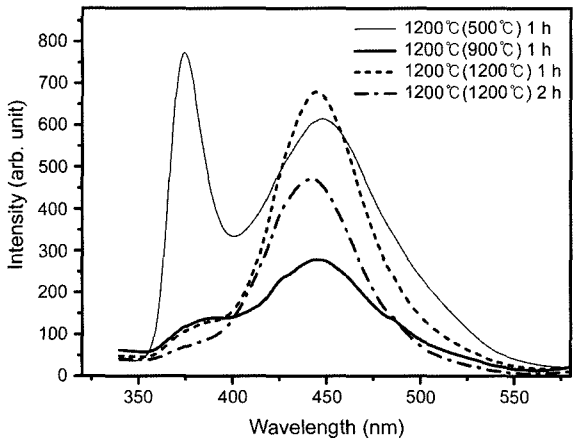

Fig. 11. Emission spectra of BAM thin film phosphors at different temperature starting flowing mixed gas ($5\%H_2+95\%N_2$) during heating at 1200°C.

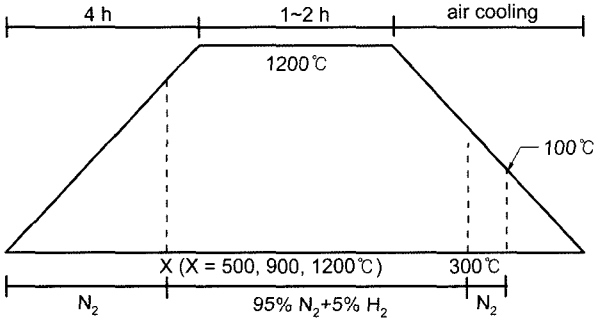

Fig. 12. Flow chart of reduction conditions at different starting temperature (500, 900, 1200°C).

까지 질소(N_2)가스를 사용하고 그 이후에 혼합가스($5\%H_2+95\%N_2$)를 사용하였다. 자세한 환원처리 조건은 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 11에서 보듯 500°C에서부터 혼합가스를 사용한 박막은 전형적인 BAM 밴드와 함께 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$밴드가 강하게 나타나지만 900°C와 1200°C에서 혼합가스를 사용한 박막들은 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$ 밴드가 급격히 약해짐을 볼 수 있다. 발광휘도는 1200°C의 온도로 1200°C에서 혼합가스를 사용해서 1시간 동안 열처리한 박막이 최적의 조건을 나타냈으며, 동일 조건에서 환원 시간이 길어질수록 발광휘도는 감소하였다. 하지만 여전히 단일상의 BAM 스펙트럼을 관찰하기는 어려웠다.

우리는 CMS 박막과 마찬가지로 여러 조건을 변화해 가며, 단일상의 BAM박막을 제작하려고 노력하였지만, 실패하였다. 하지만 BAM 박막은 CMS 박막보다 뛰어난 휘도와 균질성을 나타내며, 제 3의 상 비율도 낮다. 또한 CMS 박막 제작 중 생기는 제 3의 상들(A, S)은 불가항력적으로 여겨졌지만 BAM 박막의 제3의 상인 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$은 증착 중 기판과의 반응으로 생성된 것으로 기판으로부터 오는 Si원소를 제거함으로 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$을 제거할 수 있다. 따라서 quartz 기판을 sapphire$(11\bar{2}0)$로 대체함으로 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$을 제거하는 실험을 수행하였다. 최적의 조건인 진공상태에서 2.2 J/cm²의 레이저 에너지로 2시간 동안 BAM을 sapphire 기판에 증착하였고 증착 후 1200°C에서 1시간 동안 환원 처리하였다. Fig. 13은 위의 조건으로 증착된 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 확실히 BAM을 sapphire 기판에 증착함으로써 $(Ba,Mg)Al_2Si_2O_8$을 제거할 수 있었다. 하지만 BAM 이외에 잡다한 여러 다른 상들이 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 이 잡다한 상들 중 가장 뚜렷하고 강한 피크는 $Ba_3Al_2O_6$임을 확인했다. 하지만 여러 미세한 상들은 아직까지 밝혀내지 못했고 다만 BAM과 $Ba_3Al_2O_6$ 주위에 있는 상이라고 추측한다. Fig. 14는 BAM을 quartz 기판 위에 증착시킨 박막과 sapphire 기판 위에 증착시킨 박막의 발광스펙트럼을 나타내며 실제로 254 nm에 여기된 sapphire 기판의 실제 사진을 첨부하였

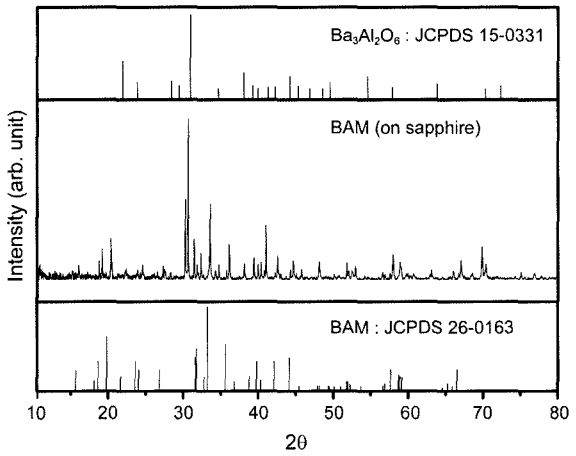

Fig. 13. XRD patterns of BAM thin film phosphors deposited on sapphire $(11\bar{2}0)$ substrate.

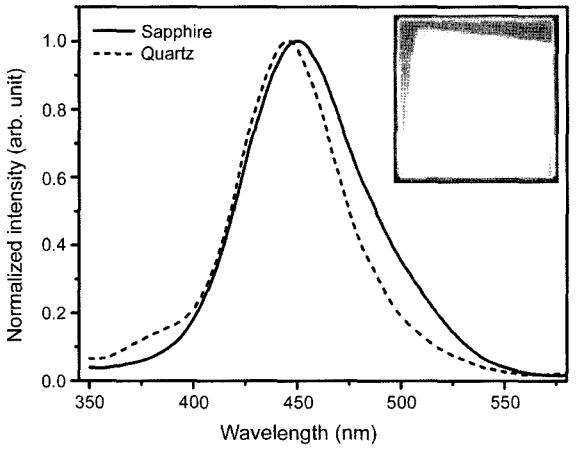

Fig. 14. Emission spectra of BAM thin film phosphors deposited on sapphire and quartz substrates. The insert shows actual photograph of BAM thin film deposited on sapphire substrate.

다. 그림에서 보듯 sapphire 기판위에 증착된 BAM 박막은 (Ba,Mg)$Al_2Si_2O_8$:Eu^{2+}의 영향으로 인한 370~390 nm 부근의 발광스펙트럼은 관찰되지 않았다. 또한 기존의 박막 스펙트럼에 비해 약간의 차이를 나타내었다. 중심파장은 기존의 박막에 비해 오른쪽으로 미세하게 shift된 경향을 보인다. 그러나 사실 이것은 분말 형태의 BAM 스펙트럼의 중심파장과 정확히 일치하는 것이다. 또한 좌우 비대칭의 스펙트럼을 보이며, 녹색부근의 파장이 넓게 관찰되었다. 이것은 $Ba_3Al_2O_6$:Eu^{2+}과 다른 미세한 상에 도핑된 Eu^{2+}의 영향 때문이라고 생각되어진다. Fig. 14에 삽입된 실제 사진에서도 기존의 청색 발광 보다는 밝은 녹색을 띤 청색을 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+}과 $CaMgSi_2O_6$:Eu^{2+} 을 PLD 방법을 이용하여 quartz 기판에 증착하였다. 레이저의 에너지밀도, 증착시간, 챔버내의 산소분압 및 증착 후 열처리 조건등 여러 조건에 의한 발광특성 및 구조분석을 하였다. 발광휘도와 결정화도는 일치된 산소 분압 의존성을 나타냈으며, 두 박막형광체 모두 진공에서 증착된 박막이 결정화도와 발광휘도에서 가장 뛰어난 특성을 나타냈다. 하지만 모든 박막에서 원치않는 미세한 상들이 함께 생성되었다. Quartz 기판의 경우 CMS 박막에서는 Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$)상과 $CaSiO_3$상이, BAM 박막에서는 (Ba,Mg)$Al_2Si_2O_8$ 상이 함께 관찰되었으며, sapphire 기판의 경우 BAM 박막에서 $Ba_3Al_2O_6$상이 관찰되었다. 이들 상들은 발광스펙트럼에도 영향을 끼쳤다. 다수의 실험에도 불구하고 완전한 단일상의 박막을 제작할 수는 없었지만, 여러 조건을 최적화함으로써 우리는 뛰어난 발광휘도와 결정화도를 갖는 매우 양질의 CMS 와 BAM 박막형광체를 제작할 수 있었다.

Acknowledgment

이 논문은 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2006-0188-D00121).

REFERENCES

1. S. J. Yun, Y. S. Kim, and S. H. K. Park, "Fabrication of CaS:Pb Blue Phosphor by Incorporating Dimeric Pb^{2+} Luminescent Centers," *Appl. Phys. Lett.*, **78** [6] 721-23 (2001).
2. Y. Samura, S. Usui, K. Ohmi, and H. Kobayashi, "Ce^{3+} Doped Alkaline-Earth Thiosilicate blue EL Phosphors," *Proceedings: EL2004*, 132-35 (2004).
3. Y. B. Xin, W. Tong, Z. L. Wang, W. Park, and C. J. Summers, "Oxidation and Diffusion of Cu in SrS : Cu Grown by MBE for Blue Phosphors," *Displays*, **21** [1] 89-92 (2000).
4. N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto, and R. Nakano, "High-Luminance Blue-Emitting $BaAl_2S_4$:Eu Thin-Film Electroluminescent Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** L1291-92 (1999).
5. T. Minami, T. Utsubo, T. Miyata, and Y. Suzuki, "PL and EL Propeties of Tm-Activated Vanadium Oxide-Based Phosphor Thin Films," *Thin Solid Films*, **445** 377-81 (2003).
6. T. Minami, T. Miyata, Y. Suzuki, and Y. Mochizuki, "Luminescent Properties of Rare Earth-Activated $Y_{1-x}Gd_xVO_4$ Phosphor Thin Films," *Thin Solid Films*, **469** 65-9 (2004).
7. N. Perea and G. A. Hirata, "Luminescent and Crystalline Properties of Blue-White-Emitting Nanocrystalline Sr_2CeO_4 Thin Films Produced by Laser Ablation," *Optical Materials*, **27** [7] 1212-16 (2005).
8. T. Minami, "Oxide Thin Film Electroluminescent Devices and Materials," *Solid-State Electronics*, **47** [12] 2237-43 (2003).
9. T. Miyata, Y. Mochizuki, and T. Minami, "Blue-Violet Phosphate Phosphor Thin Films for EL," *Thin Solid Films*, **496** [1] 174-78 (2006).
10. J. H. Hao and J. Gao, "Abnormal Reduction of Eu Ions and Luminescence in CaB_2O_4:Eu Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **85** [17] 3720-22 (2004).
11. S. L. Jones, D. Kumar, R. K. Singh, and P. H. Holloway, "Luminescence of Pulsed Laser Deposited Eu Doped Yttrium Oxide Films," *Appl. Phys. Lett.*, **71** [3] 404-06 (1997).
12. K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway, and R. K. Singh, "Luminescence Behavior of Pulsed Laser Deposited Eu: Y_2O_3 Thin Film Phosphors on Sapphire Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **73** [21] 3058-60 (1998).
13. K. G. Cho, D. Kummar, D. G. Lee, S. L. Jones, P. H. Holloway, and R. K. Singh, "Improved Lumminscence Properties of Pusled Laser Deposited Eu:Y_2O_3 Thing Films on Diamond Coated Silicon Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **71** [23] 3335-37 (1997).
14. K.-S. Sohn, N. Shin, Y.-C. Kim, and Y. R. Do, "Effect of Corrugated Substrates on Light Extraxtion Efficiency and the Mechanism of Growth in Pulsed Laser Deposited Y_2O_3: Eu^{3+} Thin Film Phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, **85** [1] 55-7 (2004).
15. S. S. Yi, J. S. Bae, B. C. Choi, K. S. Shin, H. K. Yang, B. K. Moon, J. H. Jeong, and J. H. Kim, "Surface Morphology and Photoluminescence Characteristics of Eu-Doped YVO_4 Thin Film," *Optical Materials*, **28** 730-08 (2006).
16. S. S. Yi, J. S. Bae, H. K. Yang, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, Y. S. Kim, and J. H. Kim, "Enhanced Luminescence of Gd_2O_3:Eu^{3+} Buffer-Layered Y_2O_3:Eu^{3+} Thin Films," *Mater. Sci. and Eng. B*, **127** 159-63 (2006).
17. K.-S. Sohn, D. H. Park, and J. S. Kim, "Luminescence of Pulsed-Laser-Deposited $SrAl_2O_4$:Eu,Dy Thin Film and Its Role as a Stress Indicator," *J. Electrochem. Soc.*, **152** [10] H161-67 (2005).
18. J. H. Jeong, B. K. Moon, and H. J. Seo, "Enhanced Green Emission in $ZnGa_2O_4$:Mn Thin Film Phosphors by Se Doping," *Appl. Phys. Lett.*, **83** [7] 1346-48 (2003).