

# 박막 형광체 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 RF Magnetron Sputtering법을 이용한 성장

김종수<sup>1\*</sup> · 이성훈<sup>1</sup> · 박재홍<sup>1</sup> · 박형원<sup>2</sup> · 최진철<sup>2</sup> · 박흥이<sup>2</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 이미지시스템공학과, 부산 608-737

<sup>2</sup>연세대학교 물리학과, 서울 120-749

(2006년 2월 20일 받음)

RF magnetron sputtering법을 이용하여 quartz 기판 위에 spinel 구조의  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  박막 형광체를 상온에서 증착 하였다. 후 열처리 온도에 따라 박막의 결정성, 표면 거칠기와 조성비가 변하였으며 이는 박막 형광체의 발광특성에 영향을 주었다. 후 열처리 온도가 500 °C에서 900 °C로 올라감에 따라, 후 열처리 온도가 700 °C일 때 가장 낮은 수치의 표면 거칠기를 보였고 이로 인한 낮은 외부 양자 효율로 인하여 발광특성이 좋지 않았다. 후 열처리 온도가 800 °C일때 결정화 정도가 좋았으며 적당한 표면 거칠기와 화학적 조성비로 인해 최적의 발광특성을 보였다. 반면 후 열처리 온도가 900 °C일 때 결정성은 가장 좋았으나 Zn의 높은 증기압으로 인한 화학적 조성비의 깨짐으로 발광특성이 좋지 못하였다.

주제어 : RF magnetron sputtering, 박막,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ , 형광체

## 1. 서 론

최근에 산화물 계열의 형광 물질들은 현재 상업적으로 사용 중인 황화 계열의 형광 물질들 보다 우수한 형광 출력, 고진공 상태에서의 안정성, 그리고 고 밀도전류 하에서 보다 안정함으로 인하여 평판 디스플레이에 이용하려는 연구들이 활발하게 진행 중이다. 그 중에 모든 영역의 발광이 가능하다는 장점을 갖고 있는  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다<sup>[1-2]</sup>.

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 는 띠틈 간격이 약 4.4 eV 로서 자체 활성화(self-activation) 전이를 통한 발광을 하며  $\text{Fd}3\text{m}$ 의 공간군을 가지는 Spinel 구조로 이루어져 있다<sup>[3]</sup>. 이 물질은 전도띠에서 전자들의 이동도가 높기 때문에 사면체적으로 배워져진 Ga-O 군에 의하여 자발적으로 활성화 되어진 발광 중심들의 전이를 매개로 하여 다른 첨가물 없이 390 nm의 푸른색 형광을 방출하고,  $\text{Mn}^{2+}$ 와  $\text{Cr}^{3+}$ 를 도핑한 경우에는 각각 505 nm의 녹색 광, 696 nm의 적색 광을 방출한다<sup>[4]</sup>. 그러나 소자에 응용되기 위한 중요한 요소인 박막의 계면 상태나 증착 조건에 의존한 구조적 특성은 많이 연구되지 않았다. 특히 가시광, UV 영역에서 투명하

며 녹는점이 1500 °C 이상으로 높아 형광체의 열처리가 용이한 quartz 기판위에 증착시킨 박막 형광체의 구조적 특성은 연구되지 않은 상태이다<sup>[5]</sup>. 박막 형광체는 분말 형광체에 비하여 제작과정이 복잡하고 형광 메카니즘이 완전히 규명되어 있지 않다. 화학 조성이 복잡한 박막의 제작은 같은 조성을 갖는 분말에 비하여 어려우며 박막의 결정화 정도, 입자의 크기, 표면의 거칠기, 첨가된 광 활성제의 이온가 유지, 기판의 결정 상태 등에 의하여 형광 효율이 달라진다<sup>[5-6]</sup>. 1990년대 중반부터 sputtering, sol-gel processing, chemical vapor deposition, 그리고 pulsed laser deposition 법등을 이용하여  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 계 박막들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>[3]</sup>. 따라서  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  형광체를 평판 디스플레이나 EL등의 소자로 제작하기 위한 박막의 특성 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 RF magnetron sputtering법을 이용하여  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  박막을 제작 하였다. X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), electron probe micro analysis (EPMA), photoluminescence (PL) 측정을 통해  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  박막 형광체의 후 열처리 온도의 변화에 따른 결정성

\* [전자우편] jsukim@pknu.ac.kr

표 1. Characteristics of the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> thin films estimated from XRD data.

Annealing temperature(°C)	500	600	700	800	900
FWHM ( $\times 10^{-3}$ radian)	8.363	7.248	6.831	6.304	5.909
Diffraction angle 2 $\theta$ (°)	35.6	35.64	35.68	35.74	35.83
Grain size (nm)	24.1	33.4	40.2	58.4	123.3
Lattice Constant (Å)	8.3573	8.3480	8.3388	8.3245	8.3063

과 표면의 거칠기, 조성비 변화와 이들이 발광특성에 미치는 영향 등을 연구하였다.

## II. 실험 방법

ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO(Aldrich, 99.99 %) 분말을 기본 물질로 골고루 잘 섞어 주어 전기로에서 1250 °C, 4 시간 동안 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.01Mn<sup>2+</sup> 분말 형광체를 고상 반응법으로 합성한 후 프레스에서 500 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 30 분 동안 pressing 한 뒤 1400 °C에서 4 시간동안 굳혀주어 2 인치 sputtering target을 제작하였다. 기판은 15 mm  $\times$  15 mm  $\times$  0.5 mm 의 quartz 기판을 사용하였다. 기판은 불순물과 유기물 세척을 위하여 아세톤으로 닦아준 후 다시 아세톤에 넣어 초음파 세척기에서 10분간 세척을 한 뒤 증류수에 넣어 초음파 세척기에서 10분간 세척을 하였다. 세척 후 공기와의 접촉으로 인한 오염과 얼룩 생김을 막기 위해 질소 기체로 말린 후 챔버의 substrate system에 장착 하였다.

기판은 챔버에 장착 후 기판 표면에 남아 있을지 모르는 유기물질과 세척물질 그리고 증류수를 떨어뜨리기 위하여  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr의 압력에서 300 °C의 온도로 10분간 preheating을 하였다. Preheating이 끝난 후 게이트 밸브를 조금만 열어주고 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)를 25% 로 흘려주었으며 챔버내의 작업 진공도를  $5.0 \times 10^{-2}$  Torr로 유지 하였다.

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 박막 형광체를 상온에서 2시간 동안 성장하였고 target에 대해 RF Power를 100 Watt로 유지하였다. 후 열처리에 따른 특성을 조사하기 위하여 500 °C에서부터 900 °C까지 열처리 온도를 변화시켜 주었다. 후 열처리는 전기로에서 이루어졌으며 박막 형광체의 Mn<sup>2+</sup> 이온의 이온가 유지를 위한 환원 작용을 위하여 수소와 질소가 각각 5 %, 95 % 섞인 혼합 가스를 흘려주었다. 후 열처리 시간은 30분 동안 지속 시켰다.

XRD(Cu K $\alpha$   $\lambda$ =1.54056 Å)을 통하여 성장된 박막

의 결정성을 확인하였으며, Ga와Zn의 조성비를 EPMA를 통해 정량적으로 분석하였다. 발광특성을 관측하기위해 PL (75 W Xenon lamp)을 측정하였다. 특히, AFM을 통하여 성장된 박막의 표면상태를 확인하고자, 박막 표면의 전체를 여러 번 측정한 대표 자료를 이용하였다.

## III. 결과 및 고찰

그림 1에서 후 열처리 온도에 따른 박막 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>의 XRD 패턴과 JCPDS 파일(38-1240)을 비교하였다. 2 $\theta$ =30.27 °, 35.6 °, 37.28 °, 43.47 °, 57.16 °, 62.73 ° 에서 총 6개의 peak를 확인할 수 있고 이는 각각 spinel 구조를 갖는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 (220), (311), (222), (400), (511), (440) 방향의 회절 무늬 이다<sup>[7]</sup>. 열처리 온도가 500 °C에서 900 °C로 높아짐에 따라서 XRD 패턴의 강도가 점점 강해지고 날카로워진다. 이는 박막의 결정성이 후 열처리 온도가 높아짐에 따라서 좋아지는 것을 의미하며, 이는 발광 휘도와 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다<sup>[1]</sup>. 또한 환원 분위기의 고온 열처리 과정에서 의한 산소 결함 및 Zn 결함의 증가로 인하여 격자 상수가 감소함을 예측할 수 있고, 이는 (311)의 main peak의 위치가 35.60 °에서 35.82 °로  $\Delta\theta = 0.22$  ° 만큼 증가함으로써 확인하였다. 반치폭(FWHM, full-width at half maximum)은  $8.363 \times 10^{-3}$  radian 에서  $5.909 \times 10^{-3}$  radian으로 감소하며, Scherrer's Formula로부터 입자 크기를 계산하면, 열처리 온도가 500 °C에서 900 °C로 높아짐에 따라 입자의 크기가 24.1 nm에서 123.3 nm로 커진다<sup>[8-9]</sup>. 표 1에 XRD 패턴으로부터 얻은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 박막 형광체의 특성을 정리하였다<sup>[10]</sup>.

그림 2에서는 박막 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>의 AFM 이미지이다. 후 열처리 온도가 500 °C에서 900 °C로 높아짐에 따라 입자의 크기가 증가하였으며, 이는 XRD 데이터로부터 계산한 입자크기와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 후 열처리 온도가 증가함에 따른

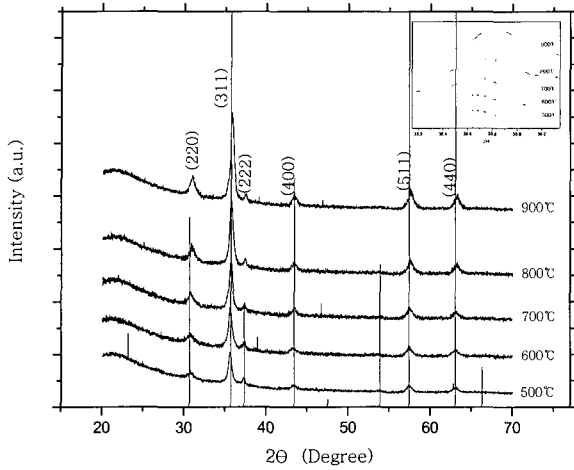


그림 1. XRD patterns of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  thin films as a function of post-annealing temperature.

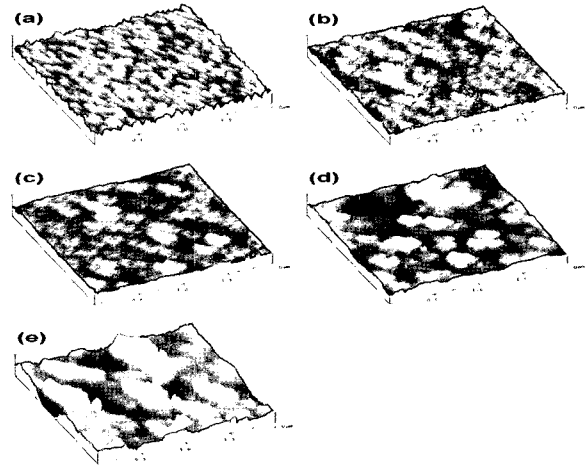


그림 2. AFM images of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  thin films post-annealed at various temperatures, (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C and (e) 900 °C.

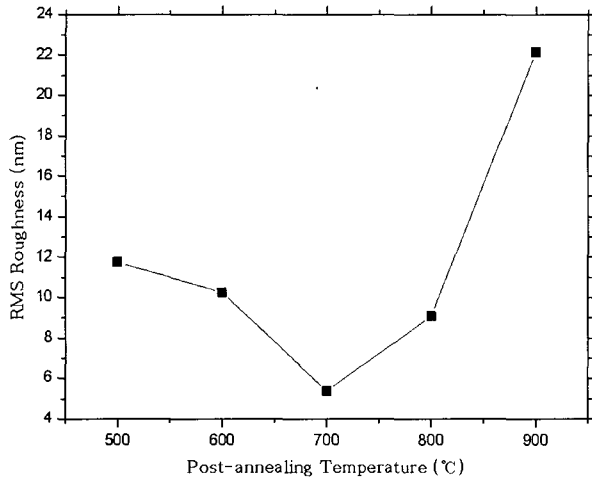


그림 3. RMS roughness of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  thin films as a function of post-annealing temperature.

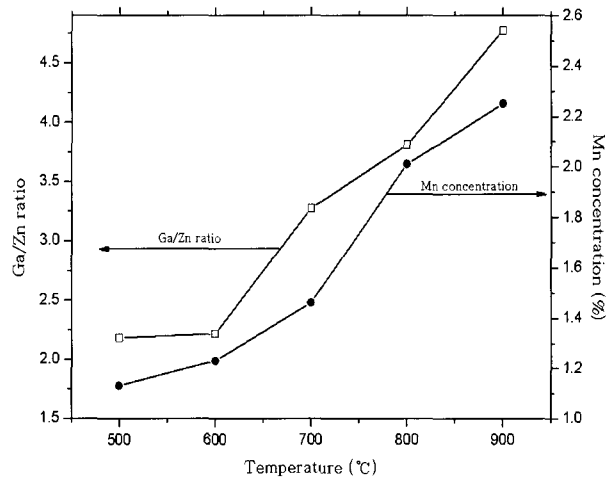


그림 4. Ga/Zn ratio and Mn concentration of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  thin films vs. post-annealing temperature.

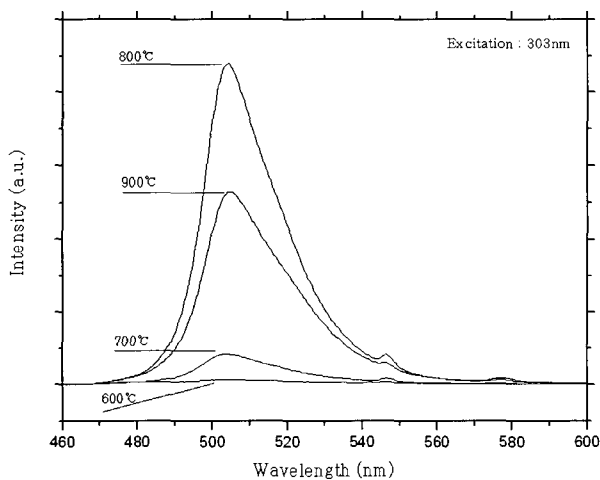


그림 5. PL spectra of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  thin films as a function of post-annealing temperature.

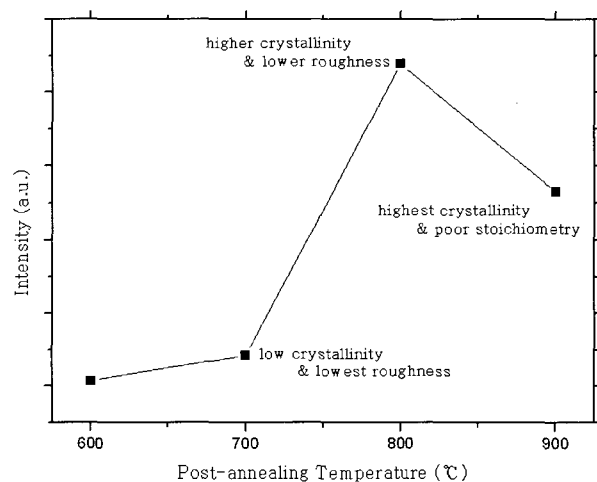


그림 6. Relative PL Intensity of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  thin films vs. post-annealing temperature.

이온/원자의 확산이 활발해지고, 따라서 소결 가능성이 증가하기 때문이다.

그림 3에는 박막  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 AFM 분석을 통해 확인된 시료의 표면 거칠기를 나타내었으며 700 °C의 후 열처리를 거친 시료가 표면이 가장 고르게 나타난다. 이는 700 °C이하에서는 입자의 크기가 작은 것들이 우세하며, 이들 입자는 확산/응집이 활발하여 입자간 요철이 감소하게 되는 반면, 700 °C이상에서, 입자의 크기가 큰 것들이 우세하며, 상대적으로 입자간 확산/응집이 덜 우세하여 입자간 요철이 증가하게 된다. 따라서 700 °C에서 확산과 응집이 가장 우세하고, 표면 거칠기가 최소가 된다. 특히, 표면 거칠기가 낮고, 즉 표면이 매끄러우면 내부 전반사가 증가되어 외부 양자 효율이 감소하게 되고 따라서 발광 효율 저하의 원인이 된다.

그림 4는 EPMA를 통해 정량적으로 후 열처리 온도에 따른 박막  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 Zn, Ga, Mn의 원소별 조성 비율이다. 후 열처리 온도가 증가하며, Ga이나 Mn의 비율은 거의 변함이 없는 반면 Zn의 비율은 많이 떨어진다. 이는 Zn의 증기압(vapor pressure)이 Ga이나 Mn의 증기압에 비해 매우 커서 증착된 필름의 Zn가 다시 날아가기 때문이다. 후 열처리 온도가 증가하면, Zn 결함의 증가로 비발광 천이의 확률이 높아질 것이다<sup>[11]</sup>.

그림 5에서는 후 열처리 온도별 박막  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 PL 스펙트럼을 비교하였다. 후 열처리 하지 않은 시료들에서는 전혀 발광 스펙트럼을 관측할 수 없었다. 이는 낮은 결정성과 Mn이온이 충분히 환원되지 않았기 때문이다. 504 nm 녹색 발광은  $\text{Mn}^{2+}$ 이온에서  $3d^5$ 의  $4T-6A$  천이에 의한 것이다<sup>[12]</sup>.

그림 6에 후 열처리 온도별 박막  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 PL 상대 휘도를 도식화 하였다. 후 열처리 온도가 700 °C일 때, 최적의 화학 조성비를 보였으나, 결정성 및 표면 거칠기가 너무 낮아 발광특성이 좋지 않았다. 후 열처리 온도가 800 °C일 때, 화학적 조성비의 깨짐이 높았으나, 결정성 및 표면 거칠기가 우수함으로써 최적의 발광특성을 보였다. 반면 후 열처리 온도가 900 °C일 때, 결정성 및 표면 거칠기가 우수하나, 화학적 조성비의 깨짐이 너무 심하여 격자 결함에 의한 비발광 인자의 증가로 발광특성이 좋지 못하였다<sup>[13]</sup>. 따라서 그 상대 발광 휘도에 있어서는 800 °C의 후 열처리 과정을 거친 박막  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 에서 가장 강한 발광휘도를 보인다.

## IV. 결론

RF magnetron sputtering법을 이용하여 quartz 기판 위에 spinel 구조의  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  박막 형광체를 상온에서 증착 하였다. 후 열처리 온도에 따라 박막의 결정성, 표면 거칠기와 조성비가 변하였으며 이는 박막 형광체의 발광특성에 영향을 주었다. 후 열처리 온도가 700 °C일 때 가장 낮은 수치의 표면 거칠기를 보였으며 이로 인한 낮은 외부 양자 효율로 인하여 발광특성이 좋지 않았다. 후 열처리 온도가 800 °C일 때 결정화 정도가 좋았으며 적당한 표면 거칠기와 화학적 조성비로 인해 최적의 발광특성을 보였다. 반면 후 열처리 온도가 900 °C일 때 결정성은 가장 좋았으나 Zn의 높은 증기압으로 인한 화학적 조성비의 깨짐으로 발광특성이 좋지 못하였다.

## 참고 문헌

- [1] R. Reshmi, K. Mini Krishna, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Surf. & Coat. Tech.* **198**, 345 (2005).
- [2] R. Raue, M. Shiiki, H. Matsukiyo, H. Toyama, and H. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **75**, 481 (1993).
- [3] J. S. Bae, B. S. Moon, J. H. Jung, and S. S. Lee, *Korean Phys. Soc.* **48**, 587 (2004).
- [4] J. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Park, and Y. G. Kim, *Solid State Comm.* **131**, 493 (2004).
- [5] S. S. Yi, I. W. Kim, H. L. Park, and J. S. Bae, *J. Crystal Growth*, **247**, 213 (2003).
- [6] Y. E. Lee, David P. Norton, and John D. Budai, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3157 (1999).
- [7] Zhihua Xu, Yongxiang Li, Zhifu Liu, and Zhi Xiong, *Mat. Sci. & Eng. B.* **110**, 302 (2004).
- [8] Milja Karjalainen, Sari Airaksinen, and Jukka Rantanen, *J. Pharma. & Biomed. Analysis.* **39**, 27 (2005).
- [9] Ruijin Hong, Jianda Shao, and Hongbo He, *J. Crystal Growth*, **284**, 347 (2005).
- [10] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*

- 2ed. (1997).
- [11] Kyota Uheda, Takuya Maruyama, and Hirotsugu Takizawa, *J. Alloys & Comp.* **262**, 60 (1997).
- [12] Kai-Hung Hsu and Ko-Shao Chen, *Ceramics Intern.* **25**, 339 (1999).
- [13] J. H. Jeong, J. S. Bae, S. S. Yi, and P. H. Holloway, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1751 (2004).

## Growth of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ Thin Film Phosphors by RF Magnetron Sputtering

J. S. Kim<sup>1\*</sup>, S. H. Lee<sup>1</sup>, J. H. Park<sup>1</sup>, H. W. Park<sup>2</sup>, J. C. Choi<sup>2</sup>, and H. L. Park<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Dept. of Image System Sci. and Eng., Pukyong Nat'l. Univ., Pusan 608-739*

<sup>2</sup>*Institute of Physics and Applied Physics, Yonsei Univ., Seoul 120-749*

(Received February 20, 2006)

Thin-film  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphors of spinel structure were grown on quartz substrate by RF magnetron sputtering method at room temperature. As an increase of post-annealing temperatures, crystallinity, surface roughness and stoichiometry of thin films were varied. At the post-annealing temperatures of 500 °C and 600 °C, the luminescence intensity was poor due to the poor crystallinity. The smallest surface roughness was observed at the sample post-annealed at 700 °C leading to low external extraction efficiency, and poor luminescence intensity. The highest luminescence intensity was shown at the sample post-annealed at 800 °C. It was because both the surface roughness and crystallinity were optimized. On the other hand, at 900 °C, the luminescence intensity was poor due to the violation of stoichiometry.

Keywords : RF magnetron sputtering, Thin film,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ , Phosphor

\* [E-mail] jsukim@pknu.ac.kr