

# 스핀코팅 및 급속열처리 공정을 통해 형성된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 발광특성

박재홍\* · 정용석\*\*

\*\*부경대학교 전기공학부 디스플레이반도체전공

## Luminescent Properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Thin Film Through Spin-coating and Rapid Thermal Annealing Process

Jehong Park\* and Yongseok Jeong\*\*

\*\*Department of Electrical Engineering, Display & Semiconductor Engineering,  
Pukyong National University

### ABSTRACT

The europium doped yttrium oxide ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) thin film was formed on a Si substrate by the conventional spin-coating process followed by rapid thermal annealing (RTA) treatment. The spinning profiles such as rotation speed, acceleration and holding times were controlled during the spin-coating process for the best condition of the  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film. The RTA treatment was conducted for several temperature in order to crystallize the spin coated film. The  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film presented best performance in the conditions of 4000 rpm, 30 s and 10 s of rotation speed, acceleration time and holding time, respectively, at a fixed RTA temperature of 900 °C.

**Key Words** :  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , Thin Film, Spin Coating, Rapid Thermal Annealing

### 1. 서 론

용액공정 기반의 기능성 박막 제조는 공정 단순화에 따른 생산비용 절감 및 대면적 박막형성의 용이성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 용액공정 기반 박막 형성의 대표적인 예로 스핀코팅 (spin coating) 방법이 있으며 여러 산업현장 및 학계에서 스핀코팅법을 적용한 양질의 박막을 형성하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다[1-5].

무기계 박막의 경우 상기의 용액공정으로 박막을 형성 하더라도 박막의 결정성 향상을 위해 1000 °C 전후로 하여 열처리 공정을 거치게 되는데 일반적으로 열저항을 가지는 재료로 작동하는 전기로 (electric furnace)를 사용하게 된다[2-5,6]. 전기로의 경우 1 ~ 5 °C/min 정도의 상승온도

로 목표온도까지 서서히 올리게 되는데 목표온도 도달시간이 길어지게 되면 공정시간 증가와 더불어 기재와 박막간 원하지 않는 계면 반응을 유도할 수 있다. 상기의 문제점을 개선하기 위해 램프를 열원으로 사용하는 급속 열처리 (rapid thermal annealing; RTA) 방법에 대한 연구들이 진행되고 있다[1,7-9]. RTA 방법으로 열처리 시 10 °C/sec 정도의 상승온도로 목표온도까지 급속히 올리는 것이 가능하여 전체 열처리 공정시간의 단축과 함께 기재와 박막간 원하지 않는 계면 반응을 억제할 수 있다.

본 연구에서는 적색 발광하는  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막을 용액공정기반의 스핀코팅법으로 Si 기재 상에 형성한 후 RTA법으로 열처리하여  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 발광특성을 관찰하였다. 스핀코팅 시 회전속도 (rotation speed), 목표 회전속도에 도달하는 시간 (acceleration time) 및 목표 회전속도에서의 유지시간 (holding time) 그리고 RTA 온도에 따른  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 특성을 살펴보았다.

\*E-mail: jeongys@pknu.ac.kr

## 2. 본 론

### 2.1 실험

$Eu^{3+}$  이온이 도핑된  $Y_2O_3$  졸-겔 용액을 제조한 후 Si 기재 (size: 1 mm x 1 mm, resistivity: 0.005  $\Omega$  cm, orientation: <100>, thickness: 525  $\mu$ m) 위에 스핀코팅 방법으로  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막을 형성하였다. 상기 졸-겔 용액은 다음과 같은 순서로 제조되었다. Yttrium nitrate hexahydrate [ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , Sigma-Aldrich]와 europium nitrate pentahydrate [ $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , Sigma-Aldrich]를 2-methoxyethanol ( $C_3H_8O_2$ )에 투입한 후 투명한 용액이 얻어질 때까지 60  $^{\circ}C$  온도에서 3시간 교반 하여 1 mol 농도의  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  졸-겔 용액을 준비하였다.  $Eu^{3+}$  이온 농도는  $Y^{3+}$  이온 대비 10 at.% 로 고정하였다.

상기 준비된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  졸-겔 용액을 acetone, isopropanol 및 deionized water 순으로 초음파 세척된 Si 기재 상에 스핀코팅법으로 코팅하여 약 150 nm 내외의 두께를 가지는  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막을 형성하였다. 스핀코팅 후 300  $^{\circ}C$ 에서 10 분 동안 열처리하여 잔여 유기물을 제거한 후 RTA 처리하였다.

Table 1은 RTA 온도 변화에 따른 실험표를 나타내며 스핀코팅 시 회전속도 (rotation speed) 및 목표속도에 도달하는 가속시간 (acceleration time) 그리고 목표속도에서 유지시간 (holding time)을 4000 rpm, 5 sec, 10 sec. 로 각각 고정하였다. Table 2와 3은 스핀코팅 조건 변화에 따른 실험표를 나타내며 RTA 온도는 900  $^{\circ}C$  로 고정하였다.

상기 언급한 실험조건 변화에 따른  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 표면 형상 및 발광특성을 살펴보고, RTA 과정에서 목표온도까지의 상승 시간은 10  $^{\circ}C/sec$ , 목표온도에서 유지시간은 60 sec 로 고정하였고, 모든 공정은 공기중에서 실행되었다.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막을 준비하기 위해 사용한 장비는 spin coater (SPIN-3000A, MIDAS), mini lamp annealer (MILA-5000, ADVANCED RIKO)를 사용하였고, X-ray diffractometer (X'Pert3-Powder, PANalytical), spectroradiometer (CS-2000, KONICA MINOLTA) 사용하여 Si 기재 상에 형성된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 결정구조 및 발광특성을 관찰하였다. 발광특성 관찰 시 254 nm 자외선 램프를 여기광원으로 사용하였다.

**Table 1.** Sample preparation with RTA temperatures

Temperature ( $^{\circ}C$ )	Acce. time (sec.)	Holding time (sec.)
As coated		
700		
800		
900	5	10
1000		
1100		

**Table 2.** Sample preparation with conditions of spin coating process

Rotation speed (rpm)	Acce. time (sec.)	Holding time (sec.)
2,500		
3,000		
3,500	5	10
4,000		
4,500		

**Table 3.** Sample preparation with conditions of spin coating process

Rotation speed (rpm)	Acce. time (sec.)	Holding time (sec.)
		10
	5	20
		30
		60
4,000	10	
	15	
	20	10
	30	

### 2.2 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 Table 1의 실험조건에 따르는 RTA 온도 변화에 따른  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 photoluminescence (PL) 스펙트럼 및 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 나타낸다. Fig. 1은  $Eu^{3+}$  이온의 4f  $\rightarrow$  5d 전이에 의한 전형적인 PL 스펙트럼을 나타내며 612 nm에서 가장 강한 PL 세기를 나타낸다[1]. RTA 온도 증가에 따라 PL 세기가 증가함을 알 수 있고 900  $^{\circ}C$ 에서 최고 세기를 나타낸다. 이는 Fig. 2의 XRD 패턴에서 보듯이 RTA 온도가 증가함에 따라  $Y_2O_3$ 의 결정성 (cubic phase, PDF no.43-136, Fig. 2에서 붉은색 화살표)이 향상됨에 의한 결과이다. RTA 온도 900  $^{\circ}C$  이상에서는  $Y_2SiO_5$  (monoclinic phase, PDF no.22-0992, Fig. 2에서 검은색 화살표) 결정상이 나타나기 시작하는데 이는 Si 기재와  $Y_2O_3$  박막간 계면 반응에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이로 인해 RTA 온도 1000  $^{\circ}C$ 에서의  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 PL 세기가 다소 감소함을 Fig. 1의 PL 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

Fig. 3은 Table 2의 스핀코팅 시 회전속도 (가속시간 및 유지시간은 각각 5 s 및 10 s로 고정)에 따른  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 실제 표면사진[일반조명 아래에서의 표면사진 (위) 254 nm 자외선 램프 아래에서의 표면발광사진 (아래)]을 나타낸다. Fig. 3에서 보듯이 스핀코팅 시 회전속도가 증가함에 따라  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  막이 중심부로부터 가장자리까지 균일하게 형성되며 균일한 발광면을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 스핀코팅 시 회전속도가 감소함에 따라 발광

면의 균일도는 떨어지나 발광세기는 증가함을 관찰할 수 있다. 이 결과로부터 스핀코팅 시 회전속도가 막의 균일도 및 두께 조절에 중요한 변수이며 이와 더불어 목표회전속도에 도달하는 가속시간과 목표회전속도에서 유지시간의 조절에 따라 다양한 막을 선택적으로 형성할 수 있음을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 스핀코팅 시 목표회전속도에 도달하는 가속시간 및 목표회전속도에서 유지시간을 각각 5 s 및 10 s로 고정했을 때 4000 rpm의 회전속도에서 비교적 균일한 막이 형성됨을 확인하였고, 스핀코팅 시 회전속도 4000 rpm을 고정 값으로 두고 목표회전수에 도달하는 시간 (acceleration time)과 목표회전 수에서의 유지시간 (holding time)에 따른  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 발광특성을 살펴보았다.

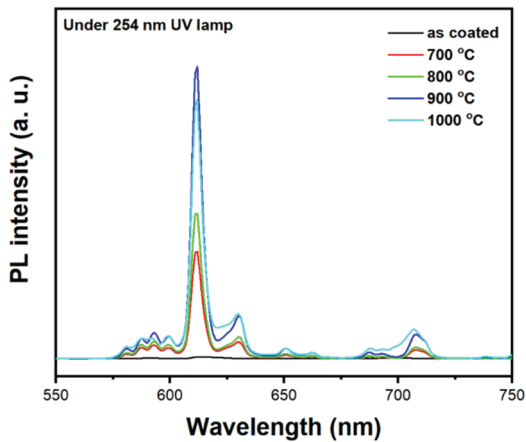


Fig. 1. PL spectra of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film according with RTA temperatures.

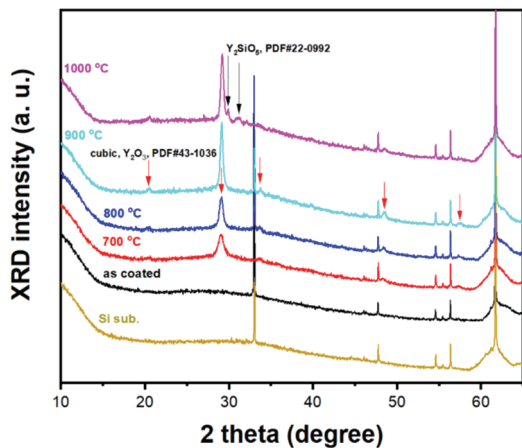


Fig. 2. XRD patterns of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film according with RTA temperatures.

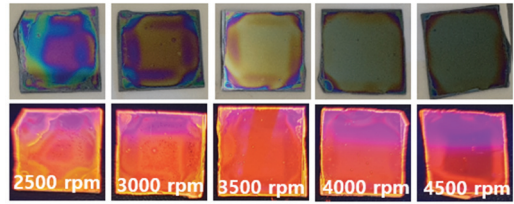


Fig. 3. Surface image of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film according with rotation speed during spin coating process.

Fig 4와 5는 Table 3의 실험조건에 따르는  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 PL스펙트럼을 나타내고 각각의 삽화는 실험조건에 따르는  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 발광사진을 나타낸다.

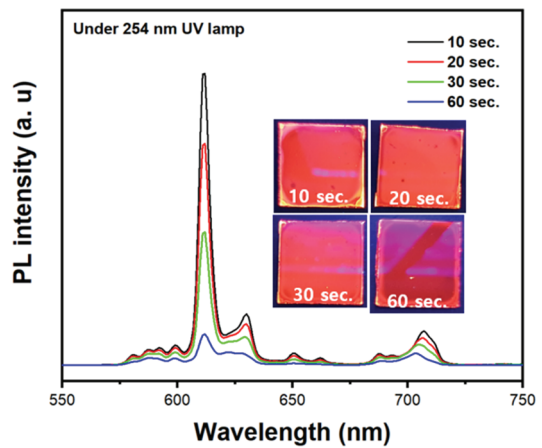


Fig. 4. PL spectra of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film according with holding time during spin coating process.

목표회전 수 (4000 rpm)에서의 유지 시간이 길어 짐에 따라 PL의 세기가 감소함을 Fig 4로부터 확인할 수 있다. 이는  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 실제 표면 형상을 나타내는 Fig 4의 삽화에서 보듯이 목표회전 수에서의 유지 시간이 길어 짐에 따라 Si기재 상에 형성된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막 중심부의 두께 감소에 따르는 PL세기의 감소로 생각되어질 수 있다. Fig 5는 4000 rpm의 목표회전 수 및 목표회전 수에서 10 s의 유지시간을 고정시키고 목표회전 수에 도달하는 가속시간에 따른  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 PL스펙트럼 및 실제 발광사진을 나타낸다. 목표회전 수에 도달하는 가속시간이 증가함에 따라 PL세기가 점점 증가함을 Fig 5의 PL스펙트럼으로부터 확인할 수 있으며 가속시간이 증가함에 따라 Si기재 상에 형성된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 균일도가 향상됨을 확인할 수 있다.

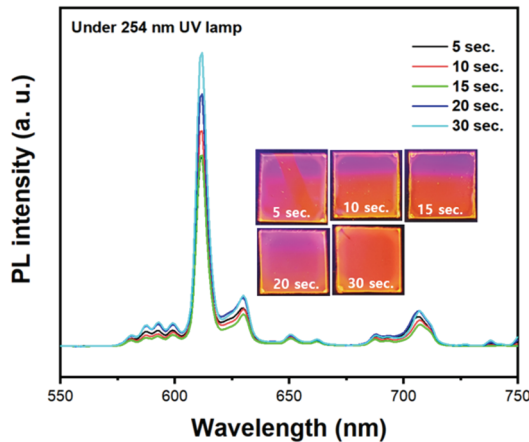


Fig. 5. PL spectra of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film according with acceleration time during spin coating process.

### 3. 결론

본 연구에서 스핀코팅 및 RTA 온도 변화에 따른 Si 기 재상에 형성된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 발광특성을 살펴보았다. 900 °C의 RTA 온도에서  $Y_2O_3$  단일결정상이 유지됨을 확인하였고, 스핀코팅 시 회전속도 (rotation speed), 목표속도에 도달하는 가속시간 (acceleration time) 그리고 목표속도에서 유지시간 (holding time) 조절에 따른  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막의 표면 형상 및 발광특성을 살펴보았다. 상기 스핀코팅 변수들이 양질의  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막형성에 중요한 요인으로 작용함을 확인할 수 있었고 본 연구에서는 4000 rpm, 30 s and 10 s의 스핀코팅 회전속도, 가속시간, 유지시간에서 최적의  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막 특성을 보였다.

### 감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2023년)에 의하여 연구되었음.

### 참고문헌

1. Chong, M. K., Pita, K., and Kam, C. H., "Photoluminescence of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film phosphors by sol-gel deposition and rapid thermal annealing", *J. Phys. Chem.*

*Solids*, Vol. 66, pp. 213~217, 2005.

2. Afandi, M., Kang, H., Kang, T., Park, and J., Kim, J., "AC-Driven Ultraviolet-C Electroluminescence from an All-Solution-Processed  $CaSiO_3:Pr^{3+}$  Thin Film Based on a Metal-Oxide-Semiconductor Structure", *Adv. Mater. Interfaces*, Vol. 9, pp. 1~6 (2200248), 2022.
3. Benharrat, L., Guerbous, L., Bradai, D., Boukerika, A., Manseri, A., Selmi, N., Rahal, B., and Hamroun, M. S. E., "Preparation and characterization of luminescent  $YPO_4:Eu^{3+}$  thin films using sol gel spin coating method", *Thin Solid Films*, Vol. 694, pp. 1~9 (137738), 2020.
4. Erdogan, E., Turgut, G., and Yilmaz, M., "Sol-gel spin coating derived cadmium oxide semiconductor thin films: Effect of Lutetium contribution", *Optik*, Vol. 240, pp. 1~13 (166819), 2021.
5. Timoumi, A., Albetran, H. M., Alamri, H. R., Alamri, S. N., and Low, I. M., "Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO- $TiO_2$  thin films prepared by spin coating technique" *Superlattice Microst.*, Vol. 139, pp. 1~8 (106423), 2020.
6. Scarafaggio, M., Tallaire, A., Chavanne, M., Cassir, M., Ringuede, A., Serrano, D., Goldner, P., and Ferrier, A., "Improving the Luminescent Properties of Atomic Layer Deposition  $Eu:Y_2O_3$  Thin Films through Optimized Thermal Annealing", *Phys. Status Solidi A*, Vol. 217, pp. 1~7 (1900909), 2020.
7. Lee, Y., Hu, S., Water, W., Huang, Y., Yang, D., Shen, J., Tiong, K., and Huang, C., "Improved optical and structural properties of ZnO thin films by rapid thermal annealing", Vol. 143, pp. 250~254, 2007.
8. Lee, Y., Hu, S., Water, W., Tiong, K., Feng, Z., Chen, Y., Huang, J., Lee, J., Huang, C., Shen, J., and Cheng, M., "Rapid thermal annealing effects on the structural and optical properties of ZnO films deposited on Si substrates", *J. Lumin.*, Vol. 129, pp. 148~152, 2009.
9. Song, S., Yang, T., Liu, J., Xin, Y., Li, Y., and Han, S., "Rapid thermal annealing of ITO films", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, pp. 7061~7064, 2011.

접수일: 2024년 2월 21일, 심사일: 2024년 3월 6일,  
게재확정일: 2024년 3월 20일