

ZnGa₂O₄ 박막형광체 성장에 관한 연구

정영호 · 김영진

경기대학교 재료공학과

(1997년 12월 15일 접수)

A Study on the Growth of ZnGa₂O₄ Thin Film Phosphors

Young Ho Jeong and Young Jin Kim

Dept. of Materials Engineering, Kyonggi University

(Received December 15, 1997)

요 약

ZnGa₂O₄ 형광박막을 Si(100), Si(111) 웨이퍼위에 rf 마그네트론 스퍼터법으로 증착하여 기판의 영향과 증착변수인 기판온도, 가스비, rf 전력에 따른 증착거동을 규명하였다. 기판온도의 영향을 보면 온도변화에 따라서 성장방향의 전이가 관찰되었으며, 기판의 종류에 따라서 그 양상이 다르게 관찰되고 있었다. 또한, 산소첨가양에 따른 영향에 의하면 일정양의 산소가 있어야 배향성을 가진 다결정질 ZnGa₂O₄ 박막을 증착할 수 있었다. ZnGa₂O₄ 박막의 PL (Photoluminescence) 스펙트럼으로부터 발광특성을 분석한 결과 넓은파장영역의 발광스펙트럼을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

ZnGa₂O₄ thin film phosphors were deposited on Si(100), (111) wafers by rf magnetron sputtering. The effects of substrates and deposition parameters on the growing mechanisms were studied. As a results of the effect of substrate temperature, transitions of growth orientation and different growing behaviors were observed. Also, polycrystalline ZnGa₂O₄ thin film could not be achieved without oxygen gas. PL spectrum of ZnGa₂O₄ thin films were analyzed, and showed broad band luminescence spectrum.

Key words : ZnGa₂O₄, Spinel, Phosphor, Sputtering, Photoluminescence

1. 서 론

최근들어 기존의 cathode lay tube(CRT)에 비해 경량, 박형, 저소비전력형의 장점을 갖고 있는 디스플레이의 중요성이 부각되고 있다. 이러한 변화에 부응하는 제품으로는 liquid crystal display(LCD), plasma display panel(PDP), electroluminescence(EL), field emission display(FED)등이 있으며 그중에서도 FED는 기존의 CRT를 대체하면서도 표시메카니즘이 우수하고 박형구조가 가능한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 또한, FED는 낮은(<1000V) 양극전압에서 작동하고, 형광체의 charge-build up을 일으키지 않는 것으로 보고되어 있다. 그러나 아직 FED특성에 맞는 적합한 형광체 개발은 중간단계에 머물러 있으며, 특히 저전압형 형광체의 경우 많은 재료가 발표되고 있으나 아직 휘도나 고유특성등이 문제점으로 남아있다.^{2,3)}

기존의 ZnS계 형광체는 성능면에서는 우수하지만, 황

화물의 개스를 방출하여 디바이스의 수명을 단축하는 단점이 있어서 전력의 소비를 줄이면서도 안정된 형광 특성을 갖는 새로운 형광체의 개발이 시급하다. 이 중의 하나로서 결정구조가 스피넬구조를 이루고 있으며 밴드 갭이 4.4 eV인 ZnGa₂O₄ 형광체는 이러한 요구에 적합한 것으로 보고되고 있다. 구조적으로 볼때 Zn²⁺ 이온이 tetrahedral 위치를 채우고, Ga³⁺는 octahedral 위치를 차지하고 있으며 격자상수가 a₀=8.37 Å인 normal 스피넬이다. 또한, 고진공하에서 오염될 문제가 없으며 신뢰성 테스트에서도 열적 성질이 우수하고, 고온에서의 안정성 또한 우수하며, 전기 전도성도 높은 것으로 보고되어 있다. 이 밖에도 첨가물에 따라 발광 특성이 다양하게 변화되는 형광체로 알려져 있기때문에, Ag²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺ 등의 이온을 활성제로서 도핑하기도 한다.^{4,6)} 도핑되지 않았을때는 청색발광을 하며, Mn 도핑시에는 녹색발광을 하는 형광체로 알려져 있으며, 박막형으로도 제조가 가능하다.⁷⁾ 도핑시키는 방법으로는 powder

법, ion-implantation 법등이 있으며, 발표된 결과에 의하면 이 형광체는 저전압에서의 cathodoluminescence(CL) 특성이 뛰어나고, 효율도 좋은 것으로 알려져 있다.⁸⁹⁾

낮은 전압시스템에서 박막 형광체는 분말형광체에 비해 높은 대비(contrast)와 분해능을 요구하는 곳에 이용될 수 있고, 미세입자 분말형광체에 비하여 표면오염에 상대적으로 덜 민감하다는 장점을 갖고 있다.¹⁰⁾ 또한 FED에 대해 응용될 때 재현성과 분해능이 뛰어나고, 분말입자들이 미세음극구조를 손상시킬 수 있는 문제를 해결할 수 있기 때문에 박막형광체의 필요성은 절실하다. 그러나 국내외적으로 박막형 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 합성에 관한 연구는 거의 전무한 상태로서, 이에 대한 연구가 시급한 상태이다. 본 연구에서는 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착변수에 따라 $ZnGa_2O_4$ 박막 형광체를 증착하여 증착거동을 규명하고, 박막특성과 발광특성간의 상호관계에 관한 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

Fig. 1과 같이 기판이 타겟위에 위치하는 상향 rf 마그네트론 스퍼터링 시스템(upward sputtering system)을 이용하여 박막을 제조하였다. ZnO 와 Ga_2O_3 가 1:1의 비율로 혼합된 $\phi 3 \times 4(t)mm$ 의 $ZnGa_2O_4$ 타겟(99.99% 순도, 고순도 화학연구소)을 사용하여 박막을 증착하였다.

Si(100), Si(111) 웨이퍼가 기판으로 사용되었고, 산소와 아르곤이 작업가스로 사용되었다. 일정 가스비로 10분동안 챔버를 퍼지(purge) 한후, 증착전 타겟을 아르곤 플라즈마로 5분동안 전처리 스퍼터링(pre-sputtering)을 한후 기판과 타겟사이의 셔터를 제거하였다. 기판의 온도는 할로겐 램프를 사용하여 승온시켰으며, 기판의 열전도를 향상시키기 위해서 기판 홀더에 금속판을 붙이고 그 밑에 기판을 장착하여 박막을 증착시켰다.

증착변수로서 기판온도, rf 전력, 가스비를 변화시키면서 박막을 증착하였다. 초기 진공을 5×10^{-6} Torr로

유지시킨후 Ar/O_2 의 혼합가스를 챔버내로 주입시켰다. 이때 O_2 의 조성비는 0%~40%로 변화시켰으며, 박막 증착시 진공도는 5 mTorr로 하였다. 기판의 온도는 상온~600°C로, RF 전력은 100, 150 W로 변화시켰다.

증착된 박막의 결정학적 특성을 알아보기 위하여 X-ray diffractometer(XRD) 분석을 하였다. 사용한 X-ray는 $CuK\alpha$ 선으로 파장은 1.5406 Å이며 분석 조건은 30 KeV, 30 mA이고, 2 θ 는 20~70°로 하였다. 증착속도는 박막의 두께를 scanning electron microscope(SEM)으로 관찰하여 얻은 사진으로부터 계산하여 구한 후, 이 값을 증착시간으로 나누어서 계산하는 방식을 택하였다.

박막의 열처리에는 질소 가스를 주입시키면서 튜브로에서 수행하였으며, 700°C에서 열처리하였고, 열처리 유지는 3시간으로 하였다. Energy dispersive spectrometer(KeveX-EDS)가 장착된 SEM으로 Ga/Zn 원자비를 관찰하였고, 발광특성측정을 위해 사용된 photoluminescence 장비는 Xenon lamp를 사용한 Edinburgh사의 M300 Monochrometer (model명:FS900CDT)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

$ZnGa_2O_4$ 의 증착거동을 알아보기 위해서 기판온도, Ar/O_2 가스비, rf 전력을 변화시키면서 이에따른 증착속

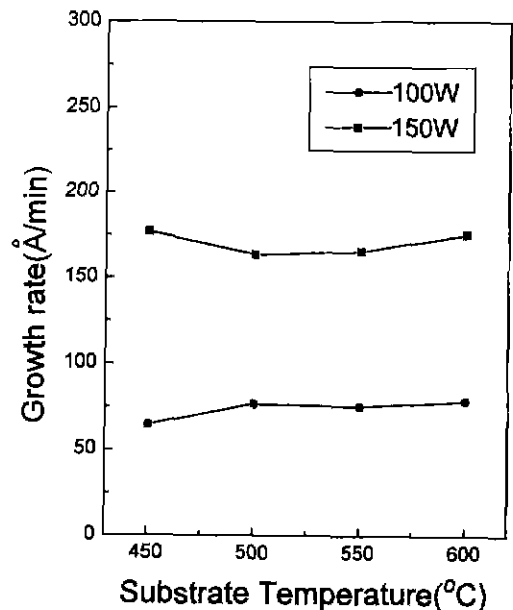


Fig. 2. Variation of growth rate of the $ZnGa_2O_4$ thin films, deposited under an Ar/O_2 ratio of 20/5, with a substrate temperature.

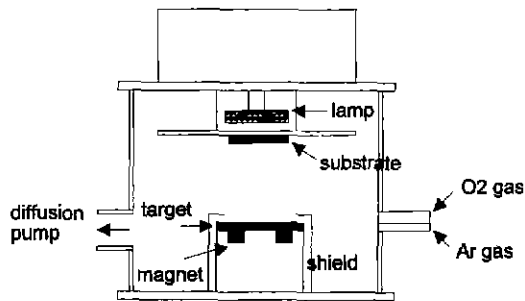


Fig. 1. Schematic diagram of rf magnetron sputtering system.

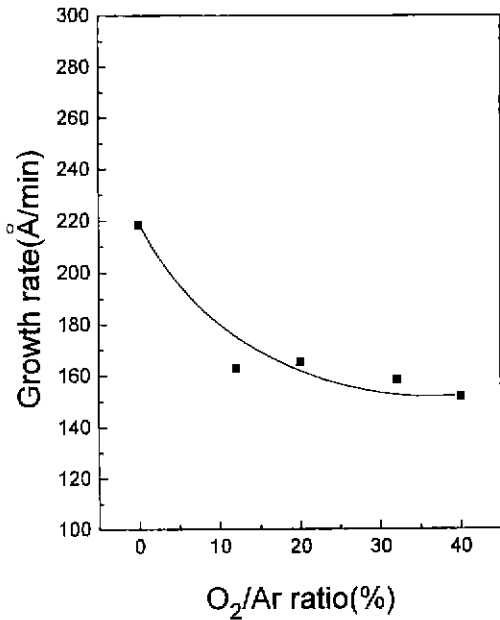


Fig. 3. Variation of growth rate of the ZnGa₂O₄ thin films, deposited under a substrate temperature of 600°C, an Ar/O₂ ratio of 20/5, with an rf power.

도와 결정상의 변화를 고찰하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 기판온도증가에 따른 증착속도의 큰 변화는 없었으나, Fig. 3에서 처럼 가스비의 변화는 증착속도에 크게 영향을 주고 있었다. 일반적으로 Ar 스퍼터링가스중에 아주 소량의 산소양이 혼합되면 타겟으로부터 방출되는 이차전자수가 증가하고 아르곤은 전자충격에 의해 더욱 이온화할 수 있으며, Launsbury¹¹⁾는 아르곤스퍼터링 플라즈마에 1% 산소를 첨가시켰을 때 플라즈마내부에 중성 아르곤원자의 수를 10%까지 증가시킬 수 있다고 보고한 바 있다. 그러나 이런 증가된 이차전자수는 중성 아르곤원자의 밀도감소에 의해 균형이 맞춰지고, Ar⁺ 양은 산소가스양의 증가에 따라 천천히 감소한다고 보고하였다. 그러나 본실험조건에서는 비교적 많은 양의 산소를 공급하였기 때문에 매우 적은 산소량을 첨가하였을 경우에 나타나는 증착속도의 증가는 관찰할 수 없었다. 따라서 산소가 아르곤 보다 스퍼터링율이 낮고, 산소이온에 의해 전자들이 포획되어 플라즈마 이온화를 감소시키기 때문에 플라즈마내부의 산소이온양이 증가함에 따라 스퍼터링율이 감소하여 증착속도는 감소하는 것이 관찰되었다. 반대로 상대적 Ar 양이 증가하면 이미 보고된 바와 같이¹²⁾ 플라즈마 방전전류의 증가로 인해 타겟으로 향하는 이온 전류밀도의 증가에 의해서 증착속도가 증가하였음을 알 수 있었다.

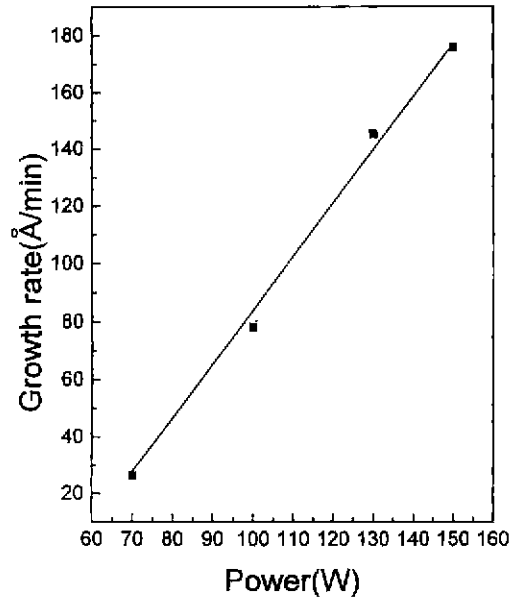


Fig. 4. Variation of growth rate of the ZnGa₂O₄ thin films, deposited under a substrate temperature of 550°C, an rf power of 150 W, with an Ar/O₂ ratio.

Fig. 4에서와 같이 rf 전력에 따른 증착속도 변화에서는 전력의 상승에 따라 증착속도는 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 rf 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착되는 경우 인가전력을 증가시키에 따라 증착속도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 그 이유는 rf 전력의 증가에 의한 플라즈마 효율이 증가하기 때문이다.

Fig. 5(a)와 (b)는 각각 Si(100)과 Si(111)웨이퍼위에 증착된 ZnGa₂O₄ 박막의 기판온도에 따라 증착된 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. ZnGa₂O₄ 분말의 경우 주피크는 (311)면에서 나타나며, 이러한 결정구조에서 형광체로서의 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 본 실험에서 사용된 박막에 대한 결과에서는 그림에서와 같이 증착온도의 변화에 의해서, 그리고 기판의 종류에 따라서 성장방향이 분말과는 다른 양상을 보이고 있다. Si(100) 웨이퍼위에 성장된 박막의 성장방향은 450°C에서 (400)이 주피크로 성장하고 550°C로 증가함에 따라서 (400)피크가 줄어들고 (311)피크의 높이가 상대적으로 증가하고 있다. 박막의 초기성장시에는 표면에너지를 최소화하려는 경향에 의해 최소표면에너지면이 기판에 평행하게 성장하는 것으로 알려져 있으며 이러한 예는 ZnGa₂O₄와 같은 스피넬 구조를 갖는 Mn-Zn 페라이트 박막이 비정질기판위에 증착되었을 때 일반적으로 (111)우선배향성을 갖는다는 결과와 스피넬구조에서 산

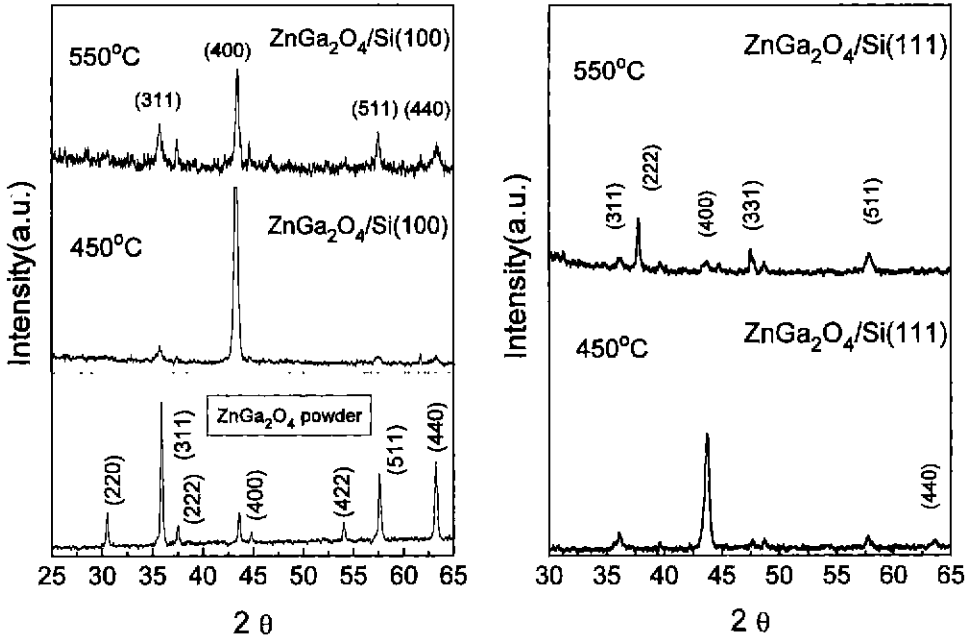


Fig. 5. Variation of XRD patterns of ZnGa₂O₄ thin films(150 W, Ar/O₂=20/5) deposited on (a) Si (100) and (b) Si (111) wafer with a substrate temperature.

소이온과 금속이온의 이온반경을 계산하였을 때 산소이온이 금속이온에 비해 훨씬크기 때문에 산소이온에 의한 영향으로 원자충진밀도를 계산하였을 때 (111)→(100)→(311)의 순서로 원자충진밀도가 감소한다는 결과에서 (111)면이 최소표면에너지면임을 알수 있다.^{17,18)} 그러나, 이와 같은 결과는 기판온도가 비교적 높아서 부착원자들의 표면이동도를 높여준 결과이고 매우 얇은 박막에서만 적용이 가능하다. 박막의 두께가 두꺼워지게 되면 초기박막성장의 현상과는 달리 기판에 빨리 성장하는 입자들에 의해 박막이 형성되어 (100)우선배향성이 나타날 수 있고, Ming¹⁹⁾ 등은 (111) 우선배향성을 가지는 박막에서도 박막성장이 진행됨에 따라서 twin의 영향으로 (100) 구조가 (111) 면의 성장속도보다 빠르게 성장하여 우선배향성이 바뀔수 있다고 보고하였는데 본 실험에서 증착된 ZnGa₂O₄ 박막의 전체적인 두께도 약 3 μm이상으로 두껍다고 할수 있고 박막의 기판온도가 표면이동도를 높여줄만큼 높지 않아서 최소에너지면인 (222)면으로의 성장이 이루어지기 보다는 (400)피크가 뚜렷이 관찰되었다고 생각된다. Fig. 5(b)의 Si(111) 웨이퍼에 증착된 박막에서는 450°C에서 (400)이 주피크로 성장하다가 550°C의 기판온도에서 (400)피크는 거의 사라지고 (222)피크의 성장이 (311)피크의 성장보다 상대적으로 두드러지게 나타나고 있는 것으로 Si(100)웨이퍼의 결정상변화와는 다른 양상을 보이고 있다. 이와

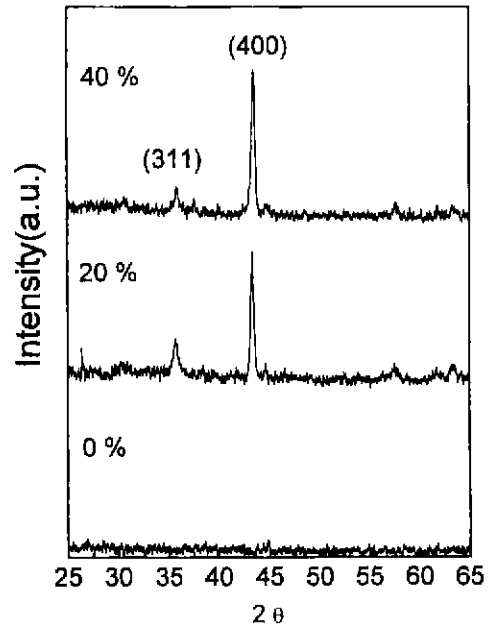


Fig. 6. Variation of XRD patterns of ZnGa₂O₄ thin films(150 W, 450°C) deposited on Si (100) wafer with an Ar/O₂ ratio.

같이 기판의 종류에 따라 결정방향이 서로 다른 양상을 보이고 있으며, 앞서 언급한 바와 같이 좋은 PL 스펙트

럼을 얻기 위해서는 (311)피크가 높은 것이 유리하므로, Si(100)웨이퍼가 적합하다고 판단된다.

Fig. 6은 산소첨가량을 변화시킴에 따라 Si(100)웨이퍼위에 증착된 ZnGa₂O₄ 박막의 XRD패턴을 나타내고 있다. 일반적으로 스퍼터링 가스안에서의 산소첨가는 박막의 결정성을 증진시키고, 증착속도에 관련되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 산소를 첨가하지 않은경우의 박막에서는 어떠한 결정상도 관찰되지 않은 것으로 보아 산소의 첨가는 ZnGa₂O₄ 박막의 결정상을 얻는 데 반드시 필요한 것으로 생각할 수 있다.

한편, P. Lin²⁰⁾ 등이 보고한 것에 의하면 ZnGa₂O₄의 발광특성은 Ga/Zn의 비화학적 조성비에 크게 영향을 받는다고 한다. 즉, ZnGa₂O₄ 박막안에 Zn에 대하여 과잉 Ga³⁺이온이 존재하게 되면 격자안의 빈자리 농도를 증가시키게 되고, 이러한 빈자리 결함에 의한 낮은 결정성이 임의로 원자들의 배열을 방해하여 발광을 일으키는 직접적인 원인이 되는 것으로 알려져 있다. 그 메카니즘은 다음과 같다. 첫째, 형광체로 도입된 빛에 의해 밴드갭에 흡수되어 자유전자나 홀 등을 경유하여 전하이동, 트랩, 재결합 등의 순차적인 과정을 거쳐 발광을 일으키는 광전도의 방법이 있고, 둘째, 전자기적인 multipole-multipole 상호작용과 교환상호작용에 기인하는 양자역학적인 공진과정이 있다. 일반적으로 공진메카니즘에 의한 발광이 지배적인 것으로 보고된바 있다.²⁰⁾ 원자비의 변화가 생기는 원인은 ZnO의 증기압이 Ga₂O₃보다 훨씬 높아서 기판온도의 증가에 따라 Zn의 손실이 증가하기 때문인 것이다. 일반적으로 ZnGa₂O₄의 방출스펙트럼은 Fig. 7에서와 같이 세가지 주요 방출피크(²E → ⁴A₂, ⁴T₂ → ⁴A₂, ⁴T₁ → ⁴A₂)로 구성되어진다.²⁰⁾ 이러한 에너지준위에 변화가 생기는 이유는 스퍼터링구조에서 octahedral 자리에 놓여있는 고립 갈륨이온은 다섯 개의 3d 오비탈의 에너지준위 분리를 갖지 않지만 과잉 갈륨에 의해 이것이 tetrahedral 자리인 Zn²⁺ 위치에 놓이면 octahedral 배열을 변화시키게되어 다섯개의 3d 오비탈은 더 이상 같은 에너지상태로 존재하지 않게되고, 여섯

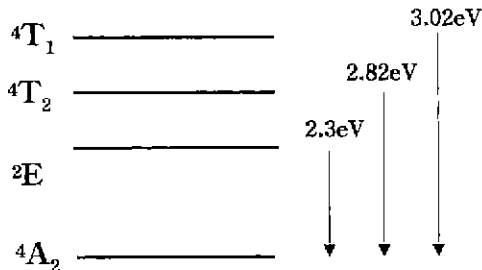


Fig. 7. Proposed energy level diagram of ZnGa₂O₄ thin films for cathodoluminescent spectra.²⁾

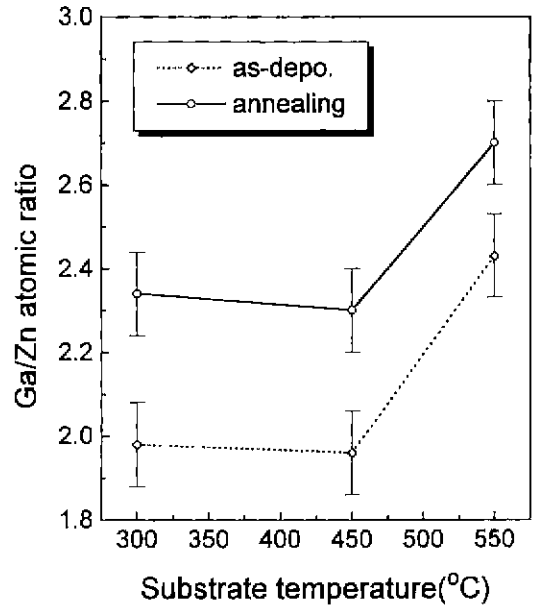


Fig. 8. Ga/Zn ratio of ZnGa₂O₄ thin films(150 w, Ar/O₂=20/5) deposited on Si (100).

개의 산소리간드와 오비탈의 상호작용은 각 오비탈의 에너지 준위를 이동시키게되어 에너지 준위의 분리가 일어나게 되는 것으로 알려져 있다.²⁾ 따라서 Ga/Zn의 원자비는 발광특성에 미치는 영향이 매우크며, 본 실험에서는 스퍼터링 증착온도변화에 따른 Ga/Zn비를 분석하였다. Fig. 8은 Si(100)웨이퍼위에 증착된 박막의 Ga/Zn 원자비 변화를 나타내는 것으로서, 550°C의 기판온도에서 원자비의 증가를 관찰할 수 있으며 열처리 후에는 전체적으로 원자비가 뚜렷이 증가되고 있는 결과를 얻을 수 있었다. Ga/Zn 원자비의 증가는 앞서 언급한 바와 같이 Zn의 손실로 인한 것이다. Zn 손실로 인하여 Ga₂O₃의 이차상 생성은 없는 것으로 판단된다. 왜냐하면 이것이 존재한다면 XRD에서 β-Ga₂O₃의 주피크인 2θ=30.29와 30.54피크가 관찰되어야 하지만, 실험결과에서는 나타나고 있지 않기 때문이다. 또한 I. J. Heish²⁾ 등의 논문에서도 Ga/Zn 비가 본 실험결과보다 훨씬 큰 값인 약 3.4까지 증가했음에도 불구하고 이차상이 생성되지 않았다고 보고하고 있다. 한편 열처리효과는 ZnGa₂O₄ 박막의 발광특성에 결정적인 역할을 하고 있는데, 이는 Ga/Zn의 비에 영향을 줄 뿐아니라 박막의 결정질향상에도 크게 기여하기 때문이다. PL 분석시 열처리 전의 모든 시편에서는 본 실험조건하에서는 검출이 거의 안될정도의 발광특성을 보이고 있지만, 열처리 후에는 450°C의 증착온도에서 얻어진 시편이 열처리전 550°C시편보다 Ga/Zn비가 낮음에도 불구하고, 강한 발

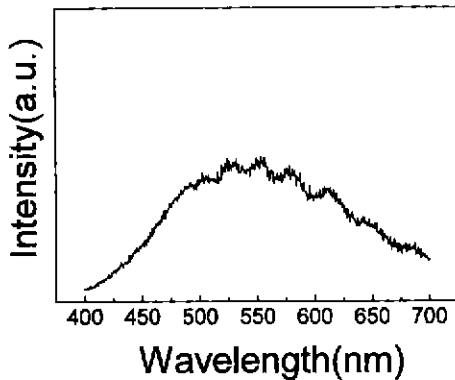


Fig. 9. PL spectra of (a) $ZnGa_2O_4$ and (b) $ZnGa_2O_4$:Mn thin films(450°C, 150 W, Ar/O₂=20/5) annealed at 700°C for 3h.

광특성을 나타내고 있었다. 이로보아 열처리에 의하여 박막내의 결함들이 소거되어 박막의 치밀화가 진행되었고, 이것이 발광특성 향상에 기여했을 것으로 판단된다.

PL 특성을 보기위하여 550°C, Ar/O₂(20/5)인 시편을 700°C에서 3시간 열처리후에 분석한 결과 Fig. 9와 같이 넓은 파장영역의 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 일반적으로 도핑이 안된 $ZnGa_2O_4$ 의 경우 본 실험결과와 같이 넓은 파장영역에서 나타난다고 보고한것과 일치하고 있었으며, 다만 장파장쪽으로의 이동이 관찰되고 있는데, 이는 분말형광체에 비하여 박막의 경우가 결정성이 낮기 때문인 것으로 추측된다.

4. 결 론

$ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 rf 마그네트론 스퍼터법으로 Si(100)과 Si(111) 웨이퍼위에 증착하여 증착속도를 관찰하였고, 기판에 따른 결정상의 변화를 얻었다. 또한, 발광특성의 원인이 된다고 알려진 Ga/Zn 원자비가 열처리 후에 뚜렷이 증가되고 있었으며, $ZnGa_2O_4$ 박막에서는 넓은 파장영역의 스펙트럼을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술 연구조성비(반도체:

ISRC-96-E-4041)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. Ivor Brodie and Paul Richard Schwoebel, Proceedings of The IEEE, Vol. 82, No. 7, 1006 (1994).
2. I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, J. Appl. Phys. 76(6), 3735 (1994).
3. S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto and T. Kishino, J. Electrochem Soc., Vol. 138, No. 5, 1509 (1991).
4. T. Abritta and F. H. Blak, J. Luminescence 48 (1991).
5. W. C. Zheng, Solid State Communications, Vol. 80, No. 3, 213 (1991).
6. H. M. Kahan, R. M. Macfarlane, J. Chem. Phys., Vol. 54, No. 12, 5197 (1971).
7. W. Jia, H. Liu, S. Huang, X. Wu, L. Lu and W. M. Yen, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 5, 1637 (1995).
8. T. K. Tran, W. Park, J. W. Tomm, B. K. Wagner, S. M. Jacobsen and C. J. Summers, P. N. Yocom and S. K. McClelland, J. Appl. Phys. 78(9), 5691 (1995).
9. S. Itoh, Y. Yonezawa, H. Tiki, Y. Kagawa, ASIA DISPLAY '95, 639 (1995).
10. D. W. Smith, A. Vecht, C. S. Gibbons, D. Morton and C. Walding, SID 95 DIGEST, 619 (1995).
11. J. B. Lounsbury, J. Vac. Sci. Technol. 6, 838 (1969).
12. C. R. Aita, A. J. Purdes, R. J. Lad and P. D. Funkenbusch, J. Appl. Phys. 51(10), 5533 (1980).
13. C. F. Yu and P. Lin, J. Appl. Phys. 79(9), 7191 (1996).
14. I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Kuo and P. Lin, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 6, 1617 (1994).
15. T. Omata, N. Ueda, K. Ueda and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 64(9), 1077 (1994).
16. T. Minami, T. Maeno, Y. Kuroi and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, L684 (1995).
17. K. Matsumoto, S. Nakagawa and M. Naoue, Proceedings ICF-5, India, 545 (1989).
18. H. S. Cho, M. H. Kim and H. J. Kim, J. Mater. Res., Vol. 9, No. 9, 2425 (1994).
19. N. B. Ming and I. Sunagawa, J. Cryst. Growth 87, 13 (1988).
20. P. Lin and C. F. Yu, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, No. 11, 5726 (1996).