

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 형광체 박막의 성장 거동 및 발광 특성

김주원 · 김영진[†]
경기대학교 재료공학과

Growing Behavior and Luminescent Properties of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ Phosphor Thin Films grown by rf Magnetron Sputtering

Joo Won Kim and Young Jin Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(2005년 7월 13일 받음, 2005년 8월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Trivalent cerium(Ce^{3+}) activated YAG (yttrium aluminum garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) thin films phosphor were deposited on quartz glass substrates by rf magnetron sputtering. The effects of sputtering parameters, annealing atmosphere, and substrates on growing behaviors and luminescent properties were investigated. The sputtering parameters were $O_2/(Ar+O_2)$ gas ratio, rf power, and deposition time. XRD (X-ray diffractometry) spectra exhibited that as-deposited films were amorphous, while they were transformed to the crystalline phases by post-annealing. The crystallinity and the atomic ratio strongly depended on the sputtering gas ratio $O_2/(Ar+O_2)$. High quality YAG:Ce thin films could be obtained at the gas ratio of 50% oxygen. After annealing process, PL (Photoluminescence) spectra excited at 450 nm showed a yellow single band at 550 nm. The films deposited at the sputtering gas ratio of 50% oxygen exhibited the highest PL intensity.

Key words YAG, white LED, phosphor, thin film, photoluminescence.

1. 서 론

신호등, 자동차의 전조등, LCD(liquid crystal display)의 백라이트, 휴대폰 등 많은 곳에 사용되고 있는 LED(light emitting diodes)는 밝고, 전력의 효율이 좋으며, 낮은 전압에서 작동되고 긴 수명을 갖는 특징을 갖고 있다. 이러한 LED 중에서 특히 백색 LED가 차세대 조명으로 대두되면서 백색 LED에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 연구되고 있는 백색 LED는 단파장의 파란색 빛을 내는 InGaN 위에 패키징시 유리나 에폭시에 노란색의 YAG(yttrium aluminum garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) 형광체를 섞는 형태로 개발되고 있다. 하지만 이는 색온도가 높고, CRI(color rendering index)가 감소되는 문제점을 갖고 있으며, 효율적인 측면에서도 조명용으로 사용하기에는 아직까지 부족한 점이 많이 있다.^{1,2)} YAG 형광체는 레이저 발진용 물질로서 사용되기도 하지만, 활성제로 첨가되는 물질에 따라 다양한 색을 만들어 내는 주된 물질로서, 특히 YAG:Ce 형광체는 넓은 범위의 노란색 빛을 방출하는 특징을 갖고 있다.³⁾

YAG는 입방정계 가네트 구조로써, 8개의 기본 셀로 구성되어 있다. 이 구조에는 96개의 산소 이온과 알루미늄, 이트륨 이온이 3가지 종류의 격자 구조에 위치함으로써 가네트 구조를 형성하고 있다. 알루미늄이 들어있는 격자는 4면체와 8면체로서 각각의 격자에 16개와 24개의 알루미늄이 위치해 있고, 이트륨은 12면체 격자에 24개가 위치하고 있다. 그러므로, Al_2O_3 - Y_2O_3 계에서 4면체와 8면체 격자에 위치하고 있는 알루미늄의 치환에 따라서 YAG 구조를 형성하게 된다.

일반적으로 Ce^{3+} 는 적외선(ultra-violet, UV)이나 파란색 파장의 빛을 내는 발광 중심으로 알려져 있다. 그러나, Ce^{3+} 이 첨가된 YAG:Ce 형광체는 결정장 효과에 의해 550 nm에서 노란색 빛을 방출하는 특징을 갖고 있다.^{4,5)} 이 노란색 빛은 청색 LED에서 방출하는 빛을 흡수하여 넓은 범위의 여기 밴드를 가지면서 LED의 청색과 혼합하여 백색의 빛을 방출하는 특징을 갖고 있다.⁶⁾

YAG 분말 형광체 합성에 대해서는 많은 연구가 진행되어 있다. 그러나, YAG 박막의 합성과 발광 특성에 관한 연구는 거의 보고되고 있는 것이 없다. 따라서 본 실험에서는 Ce^{3+} 를 첨가시킨 YAG 분말을 이용하여, 타겟트를 제작한 후 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 박막

[†]E-Mail : yjkim@kyonggi.ac.kr

을 증착하고, 증착 변수, 열처리 조건 및 기판 종류에 의한 박막의 합성과 발광 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

상용화된 YAG:Ce 분말(Y₃Al₅O₁₂:Ce, 7.0±2.0 μm, DAEJOO Electronic Materials Co., Ltd.)을 지름 3" 몰드를 이용하여 3톤으로 프레스한 후, 1200°C 대기 분위기에서 5시간 동안 소성하여 스퍼터링 타겟을 제작하였다. 제작된 타겟으로 Fig. 1과 같은 스퍼터링 장치를 이용하여 박막을 증착하였는데, 박막의 조성 분석 및 두께 측정으로 위하여 기판은 Si(100) 웨이퍼를 사용하였고, PL(Photoluminescence)과 XRD(X-ray diffractometry) 측정을 위해서 석영 유리 기판을 사용하였다. 증착 변수로는 Table 1과 같이 반응 가스비, RF 전력, 증착 시간에 변화를 주었다. 반응 가스로는 산소와 아르곤을 사용하였고, 산소의 분압비(O₂/(Ar+O₂))는 10~50%, RF 전력은 100~150 W, 기판 종류는 Si(100) 웨이퍼와 석영 유리 기판을 이용하여 박막을 증착하였다. 증착된 박막은

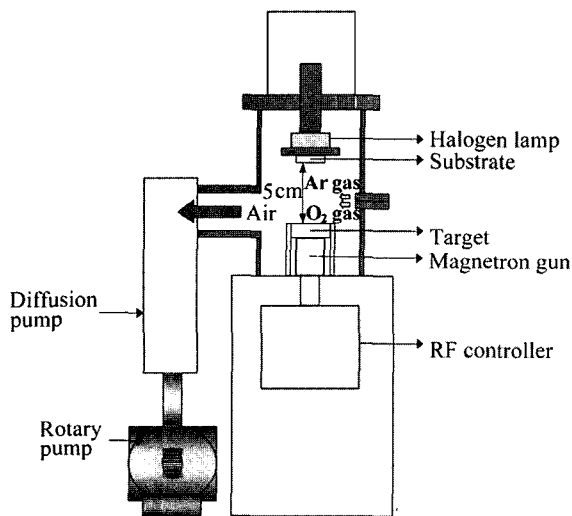


Fig. 1. A schematic diagram of rf magnetron sputtering system.

Table 1. Sputtering parameters for YAG:Ce thin film phosphor.

Parameters	Conditions
Target size	Φ2"
rf power	50~150 W
Substrate temperature	550°C
Working pressure	5 mTorr
Target-substrate distance	5 cm
O ₂ /(Ar+O ₂) gas ratio	10~50%
Substrate	Si(100) wafer, quartz glass

1200°C에서 진공+질소(N₂, 5N) 분위기와 대기 분위기에서 각각 열처리하였다. 진공+질소 분위기 경우에는 냉각 시간을 포함한 공정 시간동안 전기로 내부를 약 10⁻³ Torr로 진공을 유지하면서 질소가스를 5 sccm 씩 흘려주었다. 모든 박막 시편의 두께는 증착 시간을 조절하여 일정하게 하였다.

박막의 조성 분석 및 두께 측정, 이미지 관찰은 EDS (energy dispersive spectroscopy), SEM(scanning electron microscope, JEOL JSM-6500F)을 사용하였고, XRD (SIEMENS D5005)를 이용하여 박막의 결정성을 관찰하였다. 박막의 발광 특성은 PL(PSI Darsa5000)을 이용하여 관찰하였다. 여기 광원으로는 Xe 램프를 사용하였고, 모노크로미터를 이용하여 원하는 파장의 광원을 선택하였다.

3. 결과 및 고찰

YAG:Ce 형광체 박막의 증착 조건에 따른 성장 속도와 조성 분석을 위하여 Si(100) 웨이퍼 기판 위에 증착하였다. Fig. 2는 가스 분압비에 따른 Al/Y의 조성 분석을 나타낸 것이다. 낮은 산소 분압에서는 Al/Y 비가 정량비보다 훨씬 높은 값을 갖고 있으나, 산소 분압의 증가에 따라서 그 값은 단계적으로 감소하여, 50%의 산소 분압에서는 스퍼터링 타겟의 조성값과 거의 같은 Al/Y 비를 갖게 되었다. 이러한 Al/Y 비의 변화는 resputtering으로 설명될 수 있다. 일반적으로 스퍼터링에서 산화물 타겟을 사용할 때, 스퍼터링 가스에 산소가 주입되는 경우에는 높은 에너지의 산소 음이온의 충돌로 인하여 증착되고 있는 박막에서 선택적 resputtering이 일어나는 것으로 알려져 있다. 스퍼터링 가스 내에 산소가 주입이 되지 않는 경우에는 산화물 타겟에서 발생하는 산소 음이온만에 의하여 resputtering이 일어나므로 그 효과가 미약하지만, 스퍼터링 가스내에 산소가 주입되면

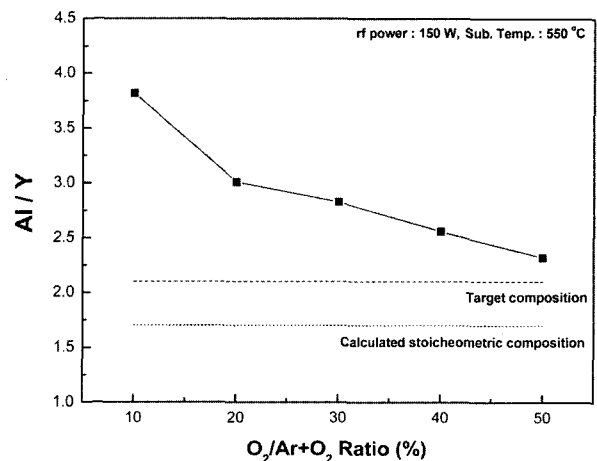


Fig. 2. Atomic ratio of Al/Y as a function of O₂/(Ar+O₂) ratio.

resputtering 효과가 극대화된다. 또한 증착되고 있는 박막의 원소들 중에서 특정 원소에 대하여 선택적 resputtering이 발생하게 되어 증착 박막의 조성 변화에 큰 영향을 미치게 된다. A. Hamerich⁷⁾와 J. M. Grace⁸⁾ 등의 보고에 의하면 이들은 각각 Y-Ba-Cu-O와 Bi-Sr-Ca-Ca-O계의 산화물에 대하여 resputtering 현상을 발표하였고, 그 결과에 의하면 스퍼터링 가스에 산소를 주입시에 특정 원소에 대한 선택적 resputtering이 발생하여 산소 분압에 따라서 조성 변화가 일어난다고 보고하고 있다. 본 실험 결과에서는 산소 분압 증가에 따라서 박막내의 Al/Y의 비가 감소하여 스퍼터링 타겟트의 원자비에 수렴해가고 있었다. 따라서 스퍼터링 가스내의 산소는 증착 박막의 산화에도 기여하지만 동시에 증착되는 박막에서 Al에 대한 선택적 resputtering이 발생하였다고 볼 수 있다. 50% 이상의 산소 분압에서는 플라즈마의 생성이 불안정하고 진공계 등의 산화에 따른 손상으로 실험을 수행하지 않았다.

산소 분압비의 변화는 박막 조성 변화 뿐만 아니라 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 증착 속도에도 영향을 주고 있다. 산소 분압비가 증가함에 따라 증착 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 스퍼터링 가스에서 산소의 증가는 이온화되는 아르곤의 양을 상대적으로 감소시켜 타겟트에 충돌하는 스퍼터링 이온이 감소하기 때문이다.⁹⁾ 또한 다른 이유로는 앞서 설명한 resputtering 때문이기도 하다. 산소 분압 증가에 따라서 선택적 resputtering 효과가 커지고 있으며, 따라서 증착된 박막이 다시 스퍼터링되어 증착 속도가 감소할 수 있다. 만약 본 실험의 산소 분압비 변화 범위 내에서 산소 분압비의 증가에 따라서 조성 변화가 감소하다가 어느 이상 분압비부터는 더 이상 Al/Y의 변화가 없는 산소 분압비가 있었다면 이 분압비 이상에서는 resputtering이 더 이상 발생하지 않는다고 볼 수 있으며, 결국 증착 속도의 감소는 스퍼터링을 일으킬 수 있는 아르곤 이온의 상대적 감소만에 의한다고 볼 수 있다. 그러나, 본 실험의 산소 분압비 내에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았기 때문에 증착 속도의 감소는 아르곤 이온의 감소와 resputtering에 의하여 동시에 일어난다고 볼 수 있을 것이다.

Fig. 4는 스퍼터링시의 챔버 압력에 따른 증착 속도를 나타낸 것이다. 압력이 높아질수록 증착 속도가 증가하다가 5 mTorr에서부터 증착 속도가 다시 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 전력이 일정할 때, 압력과 증착 속도 사이에서 최고점을 형성한다는 것이다. 높은 압력에서의 증착 속도 감소는 타겟에서 스퍼터링된 입자들이 기판으로 가는 도중에 과잉의 챔버내 가스들과의 충돌에 의한 산란 때문에 나타나는 현상이고, 낮은 압력에서의 증착 속도 감소는 음극에서 스퍼터링 이온 포획이 덜 일어나기 때문에 나타나는 현상이다.¹⁰⁾ 본 실험에서는 3~7 mTorr 사이에서 실험을 진행하였으며, 5 mTorr에

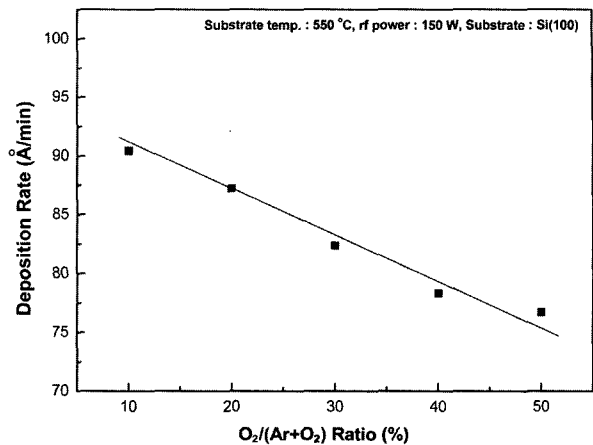


Fig. 3. Deposition rate as a function of O₂/(Ar+O₂) ratio.

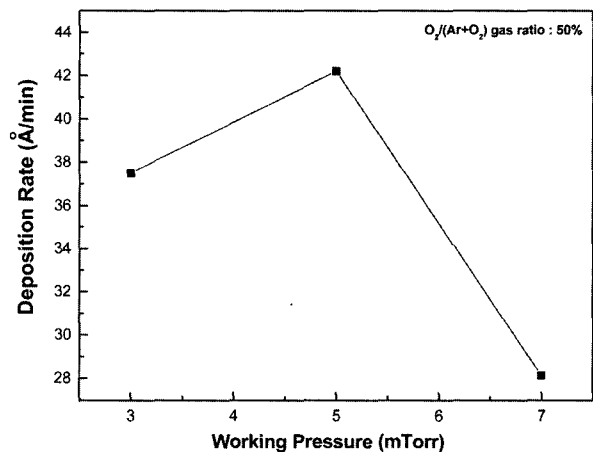


Fig. 4. Deposition rate as a function of working pressure.

서의 결과가 증착 속도가 적합하다고 판단되어 이후 실험에서는 챔버 압력을 5 mTorr로 고정하였다.

Fig. 5는 가스비에 따른 YAG:Ce 박막의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 열처리 전의 박막은 비정질 상태여서 XRD 피크를 발견할 수 없었다. 그러나, 열처리 후에는 다결정 상으로 상전이가 일어났음을 확인할 수 있었다. 이것은 박막의 원자들이 열처리 공정 중에 열에너지에 의해서 원자의 재배열이 일어나서 결정화되기 때문이다. 이때 기판은 석영 유리를 사용하였고, 기판이 손상 받지 않는 최대 온도인 1200°C로 열처리를 시도하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 낮은 산소 분압에서는 증착된 YAG:Ce 박막의 경우에는 주 피크인 (420) 피크가 거의 나타나지 않았지만, 산소 분압의 증가에 따라서 (420) 피크의 강도가 뚜렷하게 증가하였다. Fig. 2에서 설명한 바와 같이 산소 분압이 증가하면 resputtering에 의하여 Al/Y의 비가 감소하면서 정량비에 가깝게 되고, 결국 정량비의 YAG:Ce 박막이 형성되면서 높은 XRD 피크 강도를 갖게 된 것이다. 또한 산소 분압의 증가는 증

착시 충분한 산소를 공급하여 좋은 결정질의 산화물 박막이 성장되는데 기여했다고 볼 수 있으며, 결국 이것은 YAG:Ce 박막의 발광 특성에도 크게 영향을 미치게 된다.

두께에 따른 YAG:Ce 형광체 박막의 XRD 측정 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 박막의 두께가 증가할수록 피크 강도는 증가하고 있었지만, $4\mu\text{m}$ 의 경우에는 박막의 균열이 생기는 것이 관찰되었다. 따라서 본 실험에서는 깨끗한 양질의 박막이 관찰된 $3\mu\text{m}$ 두께의 YAG:Ce를 이용하여 발광 특성을 분석하였다. Fig. 7은 YAG:Ce 박막의 여기 파장(λ_{ex})과 발광 파장(λ_{em})을 나타낸 것이다. 발광 파장을 보면 550 nm 에서 노란색의 단일 밴드가 나타났음을 확인할 수 있었다. 이것은 YAG 격자 안에서 Ce^{3+} 이온이 5d 레벨에서 4f 레벨로의 전이에 의한 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 여기 파장을 보면 백색 LED에서의 파란색 LED의 발광 파장과 같은 450 nm 의 여기 파장에

서 높은 강도값이 나타났음을 확인할 수 있었다. 한편, 산소 분압이 증가할수록 발광 피크의 강도가 뚜렷이 증가함을 알 수 있었다. Fig. 2와 Fig. 5에서 설명한 바와 같이 산소 분압비의 증가에 따라서 Al/Y의 원자비는 정량비에 가까워지게 되며, XRD 결과에서도 볼 수 있듯이 양질의 박막을 얻을 수 있었다. 결국 이러한 박막은 좋은 발광 특성을 보이고 있는 것이다.

박막의 열처리 조건은 발광 특성에 큰 영향을 미치는데, Fig. 8에서와 같이 열처리 분위기에 따라서 PL 강도가 다르게 나타난다. 질소 가스를 주입하는 진공 분위기($N_2+Vac.$)에서 열처리된 경우가 대기중에서 열처리 한 경우 보다 PL 강도가 크다. 이것은 Fig. 9의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 대기중에서 열처리한 경우는 열처리 후에 박막 내에서 많은 기공이 형성되어 발광 특성이 좋지 않지만, N_2+Vac 분위기에서는 열처리 후에도 치밀한 박

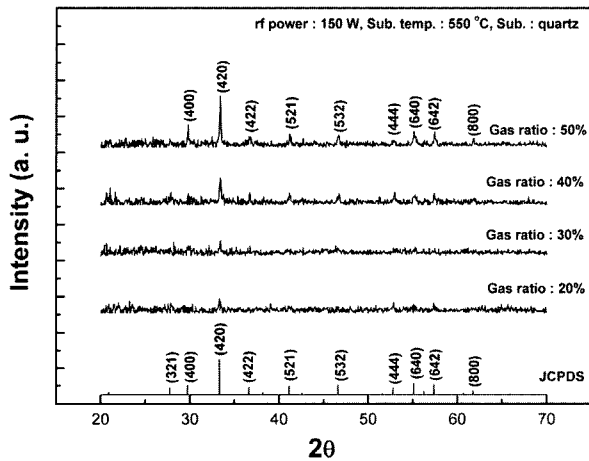


Fig. 5. XRD patterns of YAG:Ce thin films deposited with various gas ratio of $O_2/(Ar+O_2)$.

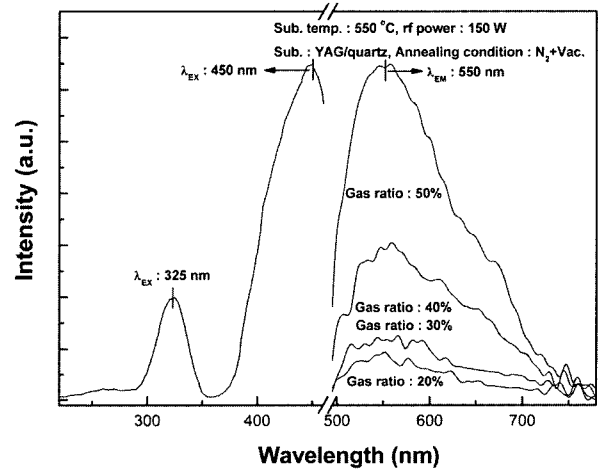


Fig. 7. PL spectra of YAG:Ce thin films deposited with various gas ratio of $O_2/(Ar+O_2)$.

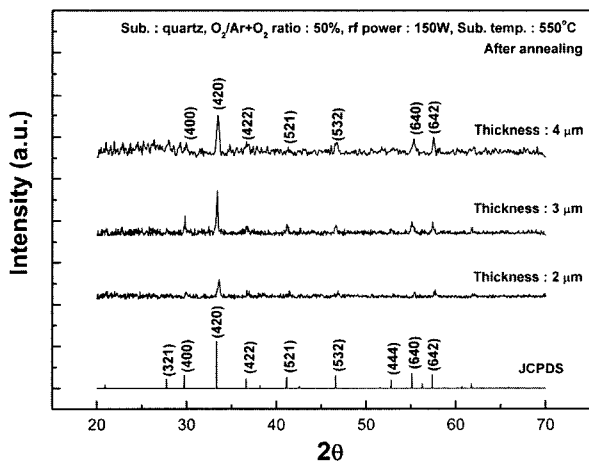


Fig. 6. XRD patterns of YAG:Ce thin films with variation of thickness.

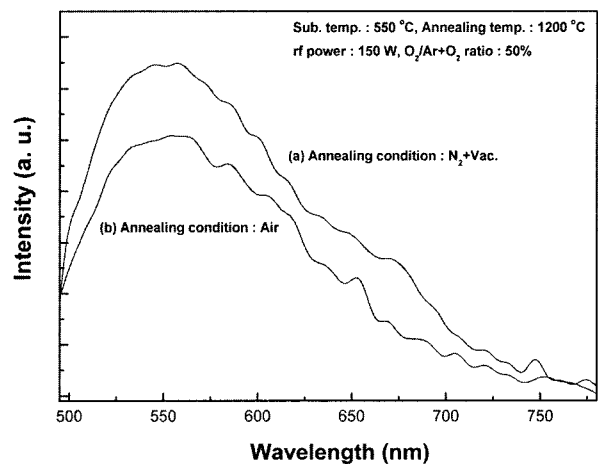


Fig. 8. PL spectra of YAG:Ce thin films annealed in (a) air and (b) vacuum purging N_2 gas($N_2+vacuum$).

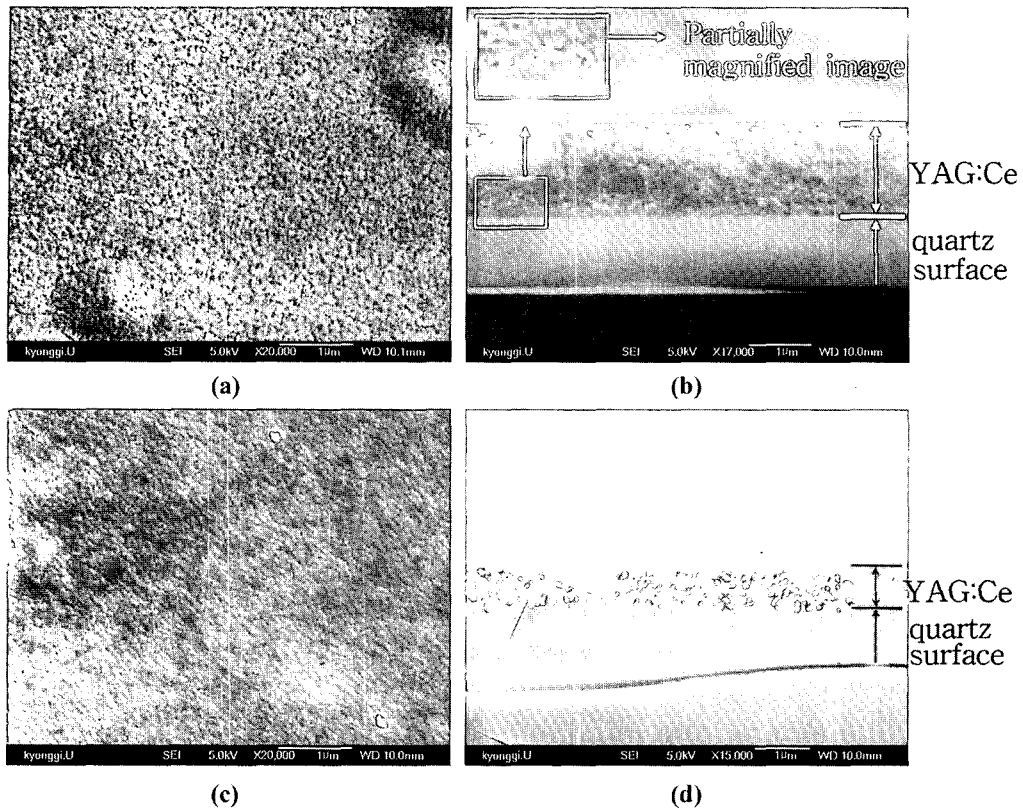


Fig. 9. SEM micrographs of plane and cross-sectional view of YAG:Ce thin films after annealing in air atmosphere (a) plane view and (b) cross-sectional, and in N₂+vacuum atmosphere (c) plane view and (d) cross-sectional.

막이 유지되고 있었기 때문에 높은 PL 강도를 보인다. 그리고 Al/Y의 조성비를 분석한 결과, 대기중에서 열처리한 박막의 조성비는 2.9이고, N₂+Vac 분위기에서 열처리한 박막의 조성비는 2.3이어서 N₂+Vac 분위기에서 열처리한 박막의 조성비가 타겟 조성비에 가까워짐을 확인할 수 있었다. 결론적으로 N₂+Vac에서 열처리된 시편은 대기중에서 한 것에 비하여 Al/Y 원자비도 타겟 조성에 훨씬 더 가까울 뿐만 아니라 SEM 사진으로부터 치밀한 조직의 박막을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 발광 특성에서도 이러한 이유로 높은 PL 강도를 보이게 된다.

Fig. 10은 열처리 온도에 따른 PL 강도의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 열처리 온도는 결정화와 발광 특성에 영향을 주는 중요한 인자이다. 본 실험에서는 열처리 온도에 따른 특성을 관찰하였는데, 특히 기판으로 사용한 석영 유리 기판의 특성상 1300°C 이하에서 열처리를 하였다. 그림에서와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 PL 강도가 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 열처리 온도의 증가에 따라서 결정화가 더 잘 되었고, 또한 결정 내에 있는 비발광성 결함들이 감소하였기 때문이다. 본 실험에서는 모든 열처리 온도를 1200°C에서 수행하였는데, 1300°C에서 열처리를 한 경우 기판이 과도

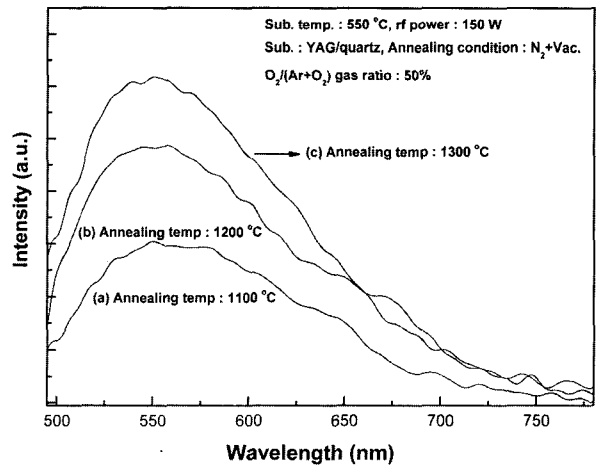


Fig. 10. PL Spectra of YAG:Ce thin films annealed at (a) 1100°C, (b) 1200°C, and (c) 1300°C.

한 열 에너지에 의해 열화되면서 깨지는 현상이 발생하였기 때문이다.

4. 결 론

YAG:Ce 형광체 박막을 RF 마그네트론 스피터링법으

로 석영 유리 기판위에 증착하고, 열처리를 통하여 박막의 발광 특성을 향상시킬 수 있었다. 스퍼터링 가스 내의 산소에 의한 resputtering이 관찰되었으며, 이는 박막의 조성비와 결정성, 발광 특성에 크게 영향을 주고 있었다. 50%의 산소 분압비에서 양질의 결정질 YAG:Ce 박막이 성장되었으며, 열처리 후 550 nm에서 노란색 발광을 하였다. 열처리 분위기에 따라서 발광 특성이 변화하였으며, 대기중에서 열처리 후에는 박막의 표면과 내부에 기공이 관찰되었고, 이로 인하여 N_2+Vac 에서 열처리 한 박막에 비하여 PL 강도가 떨어지고 있었다. 반면에 N_2+Vac 분위기에서 열처리한 경우에는 발광 특성이 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 경기대학교 학술 연구비(일반 연구 과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Y. Narukawa, S. Sajjou, Y. Kawakami, S. Fujita, T. Mukai

- and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(4), 558 (1999).
2. A. M. Srivastava, H. A. Comanzo and T. F. McNulty, USA Patent No.6621211 B1 (2003)
3. Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang and H. Zhang, *Mat. Lett.*, **56**, 628 (2002).
4. Y. Pan, M. Wu and Q. Su, *Mat. Sci. and Eng. B*, **106**(3), 251 (2004).
5. R. A. Rodriguez-Rojas, E. De la Rosa-Cruz, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, R. Melendrez, M. Barboza-Flores, M. A. Meneses-Nava and O. Barbosa-Garciz, *Opt. Mat.*, **25**(3), 285 (2004).
6. Y. Pan, M. Wu and Q. Su, *J. Phys. and Chem. of Solid*, **65**(5), 845 (2004).
7. A. Hamerich, R. Wunderlich and J. Muller, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**(5), 2873 (1994).
8. J. M. Grace, D. B. McDonald, M. T. Reiten, J. Olson, R. T. Kampwirth and K. E. Gray, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(4), 1600 (1992).
9. J. B. Lounsbury, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**(5), 838 (1969).
10. S. Schiller, U. Heisig and K. Goedicke, *Thin Solid Films*, **40**, 327 (1977).
11. G. Del Rosario, S. Ohara, L. Mancic and O. Milosevic, *Appl. Surf. Sci.*, **238**, 469 (2004).