

Sputtering 조건이 $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ 형광체 박막의 물성에 미치는 영향

정승목 · 김영진 · 강승구 · 이기강
경기대학교 첨단산업공학부 신소재전공

Effects of Sputtering Conditions on Properties of $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ Phosphor thin Films

Seung Mook Jeong, Young Jin Kim, Seung Gu Kang and Gi Gang Lee
Dept. of Materials Engineering, Kyonggi University

요 약

$\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ 형광체 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 Si(100), ZnO/glass, Corning glass 그리고 ITO/glass 기판 위에 제조하였다. 산소 분압, 기판 온도 및 열처리 분위기 등의 증착 변수에 따른 박막의 결정성 및 조성의 변화를 관찰하였다. $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ 형광체 박막은 613 nm에서 최대피크를 가지는 적색 영역의 발광 특성을 가졌으며, 질소분위기보다 진공분위기에서 향상된 PL특성을 보였다.

Abstract

$\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ phosphor thin films were prepared on Si(100), ZnO/glass, Corning glass and ITO/glass by rf magnetron reactive sputtering. The effects of deposition parameters such as oxygen partial pressure, substrate temperature, and annealing conditions on crystallinity and compositional variation of the films were investigated. PL spectra of $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ phosphor thin films exhibited red regime peaking at 613 nm and enhanced PL intensity was observed for the film annealed in vacuum atmosphere as compared to the deposit annealed in N_2 environment.

1. 서 론

현재 사용 또는 개발이 되고 있는 FPD(Flat Panel Display)로는 LCD(Liquid Crystal Display), FED(Field Emission Display), EL(Electroluminescence), VFD(Vacuum Fluorescent Display), LED(Light Emitting Diode), PDP(Plasma Display Panel) 등 다양하게 있으며, 이 모든 FPD는 CRT(Cathode ray-tube)의 단점인 화면의 크기에 따라 증가하는 무게와 부피이외에도 높은 발광휘도, 고해상도, 저소비전력, 빠른 응답속도 등을 향상시키고자 연구가 진행 중에 있다. 근래에 들어 많이 사용이 되는 LCD가 있지만 보다 낮은 소비전력, 고해상도, 빠른 응답속도, 넓은 시야각을 보이는 FED의 개발은 매우 저조한 실정이다.

FED의 동작원리는 emitter로부터 나온 전자가 형광체에 충돌하여 발광하게 된다는 것인데 냉전자를 이용한다는 것 이외에는 CRT와 비슷한 원리이며, 반도체기술의 비약적인 발전에 의해 제조원가가 낮아질 것이라 전망되어진다. 하지만 빛을 발광하는 저전압형 형광체의 경우 아직까지도 개발이 미흡한 실정이다.¹⁻³⁾ 이들 형광체 중에서도 산화물계 형광체는 현재에 CRT 등에 널리 사용중인 황화물계와는 달리 오염이 극히 적어 FED 내의 tip의 수명저하나 FED 진공 package에 영향을 거의 주지 않는 장점이 있으나 표면 전하의 축적으로 야기되는 대전으로 휘도나 색순도에 영향을 미치는 것이 단점으로 지적되고 있으며 FED에 적용하기 위해서는 10~1500 eV의 낮은 가동전압과 높은 전류밀도를 가지고 10^{-7} 의 고진공

상태에서 화학적 안정성과 저전압에서 구동시 우수한 효율을 나타내는 산화물계 형광체 박막의 개발이 요구되고 있으며 형광체 박막은 색의 순도를 위하여 균일한 재료의 분포와 짧은 잔광을 위해 재료의 미립자화가 필수적이다.⁴⁾ 본 실험에서는 적색의 색순도가 우수하면서 3.7 eV의 에너지 밴드 갭과 우수한 전기 전도도와 4ms의 감쇄시간을 가지는 Perovskite형 구조의 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체를 2차 전자에 의한 손상이 적고 전자들의 구속력이 뛰어나며 미립자화가 가능한 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착하였고, 열처리 전·후와 기판에 따른 영향을 관찰하였으며 형광체 발광특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 타겟의 제작 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 일본 고순도 화학 연구소의 순도가 99.999%의 CaCO_3 와 TiO_2 의 파우더를 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ 로 측정, 혼합 후 PrCl_3 (99.99%)을 (0.0015~0.0040)로 첨가하여 볼-밀을 하였고 프레스를 하였다. 전기로를 사용하여 1250°C의 온도로 CaO 와 TiO_2 가 단일상의 CaTiO_3 로 합성이 용이한 높은 산소 분압을 갖는 air분위기에서 소결 하였다. 일반적인 스퍼터링법에 비하여 효율이 우수한 rf 마그네트론 스퍼터링

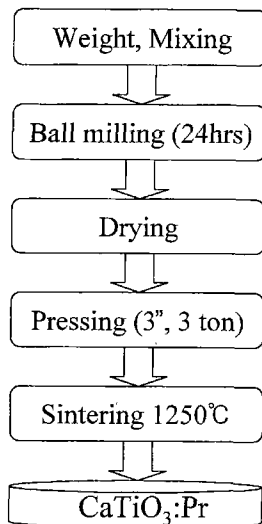


Fig. 1. Fabrication flow chart of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ Target.

Table 1. Sputtering Condition

rf power	150 W
Background Vacuum	5×10^{-6} Torr
Working pressure	5 mTorr
Ar/(Ar+O ₂)	5~50%
Working Temperature	250°C~550°C

법을 이용하여 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막을 제조하였다. 기판으로는 ITO(Indium Tin Oxide) /glass, ZnO/glass, Corning glass, Si(100) 웨이퍼를 기판으로 이용하였으며 박막을 제조하기 전에 챔버내 압력을 10^{-7} 까지 진공으로만들고 증착전에 pre-sputtering을 5분간 행하였다. 증착된 박막은 승온속도는 4°C/min으로 튜브로 안에서 3시간 동안 700°C로 진공, 질소분위기로 열처리를 하였으며 증착조건은 Table 1에 나타내었다. 제조된 분말과 박막의 결정구조는 XRD를 이용하여 증착된 박막의 결정상을 분석하였다. 이때의 X-ray는 Cu-K α 선으로 1.5406 Å이고, 조건은 30 keV, 30 mA이며 2 θ 는 20°~70°이다. SEM과 EDS를 이용하여 미세구조와 Ca/Ti의 원자비를 측정하였다. 발광특성의 변화를 측정하기 위하여 PL(Photoluminescence)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ 에 Pr을 0.0015~0.0040 첨가한 분말을 소결한 후 제조 분말의 결정성과 발광 특성을 관찰하기 위해서 XRD와 PL로 측정 한 결과이다. Pr 첨가량을 0.0015에서 0.0040까지 증가를 시켰을 경우에 XRD 패턴의 변화를 관찰 할 수 없었으며, perovskite형 구조를 가지는 CaTiO_3 가 합성되었다는 것을 알 수 있었다. 또한 PL 스펙트럼으로 볼 때 Pr의 양이 0.0035 이상의 경우 발광 강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 에너지 천이 확률이 발광 확률을 초과하게 되어 여기 에너지는 하나의 활성제 이온으로부터 다른 활성제 이온으로 이동하게 되어 발광을 저해하는 요인으로 작용하게 되므로 발광의 세기를 감소는 concentration quenching effect에 의한 것으로 판단된다.⁵⁻⁶⁾

Fig. 3은 기판온도 450°C에서 ITO/glass 위에 증착한 박막의 열처리 전, 후 x-선 회절 분석 결과이다.

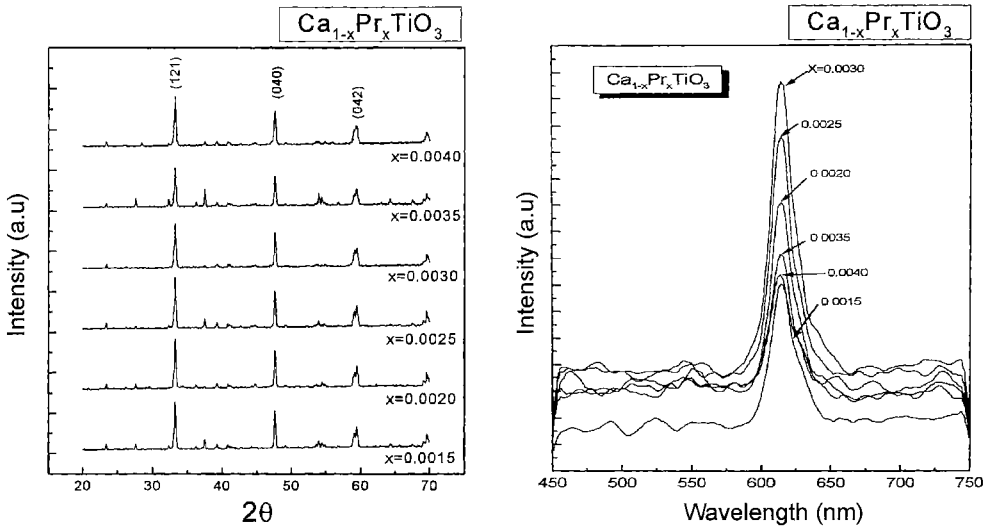


Fig. 2. (a) XRD patterns of CaTiO_3 : Pr powder with various contents of Pr (b) PL spectra of CaTiO_3 powder as a function Pr contents.

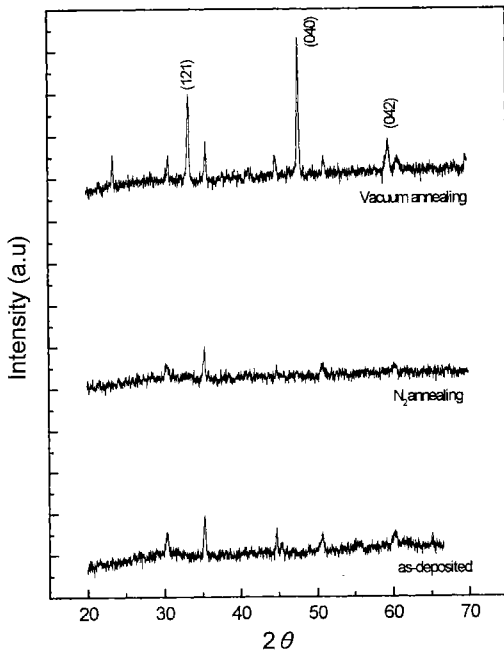


Fig. 3. XRD patterns of CaTiO_3 : Pr thin films deposited on ITO/glass.

질소 분위기에서 열처리한 경우에는 x-선 회절 패턴의 강도 변화를 관찰할 수 없었지만 진공분위기에서 열처리를 한 후에는 전체적인 x-선 회절 패턴의 강도가 증가되었음을 관찰하였으며, 결정성의 향상

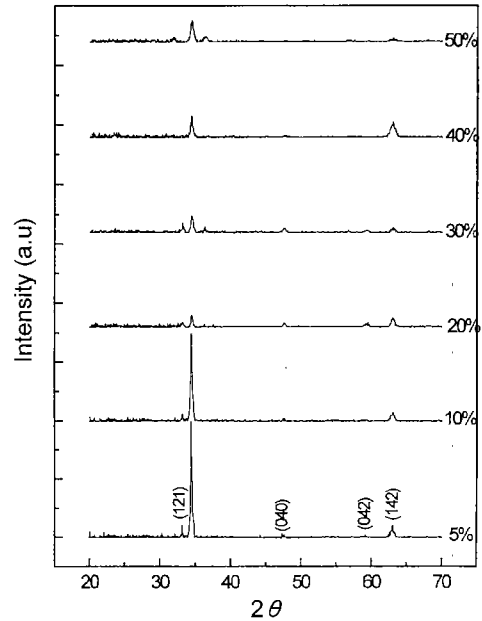


Fig. 4. XRD patterns of CaTiO_3 : Pr thin films deposited ZnO/glass at a different O_2 ratio ($\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$).

에 진공분위기에서의 열처리가 더욱 효과적임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 산소분압비에 따라서 ZnO/glass를 이용하여 증착 후 진공분위기에서 열처리를 한 XRD 결과이다. 산소분압비가 낮아짐에 따라서 주피크인

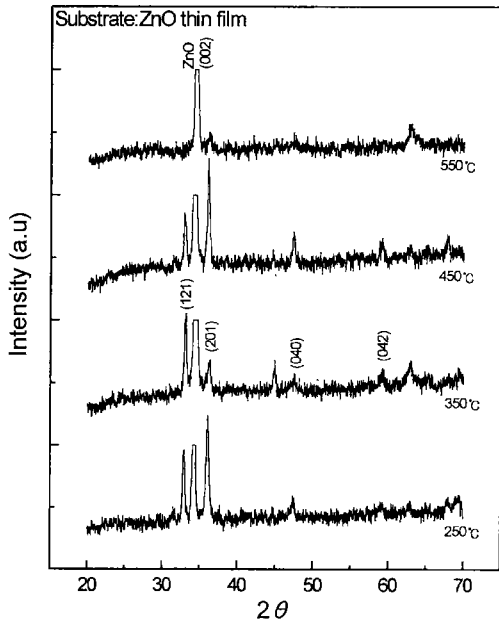


Fig. 5. XRD patterns of CaTiO₃:Pr thin films deposited on ZnO thin film at different substrate Temperature.

(121)피크가 높게 나타났고 이는 산소분압이 높아짐에 따라서 산소이온에 의한 resputtering이 발생하여 박막의 결정성이 퇴화되었다고 생각된다.

Fig. 5는 온도변화에 따른 XRD 결과이다. 온도가 350°C에서 (121) 주피크의 성장이 두드러짐을 알 수 있는데 이는 온도 증가에 따라 박막이 성장할 수 있도록 충분한 열에너지 공급 때문이지만, 450°C가 되면 오히려 CaTiO₃:Pr 박막이 퇴화되고 있음을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 과잉의 기판온도가 기판에 공급되어 원자의 배열에 에너지로 사용되기 보다는 오히려 원자간의 결합과괴, 재취발 등을 유발시켰고 이러한 결과 발광특성에 감소를 가져온다는 것을 알 수 있었다.⁸⁾ 주피크의 영향이 발광특성에 미치는 영향을 PL로 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이러한 결과로 보아 주피크인 (121) 피크가 발광특성에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. CaTiO₃:Pr의 발광기구는 P. T. Diallo 등이 보고한 바에 의하면 CaTiO₃에서 UV 여기는 O(2p)→Ti(3d) 또는 Pr³⁺(4f)→Ti(3d) charge transfer를 만들어 이때 나오는 electron-hole 쌍을 방출할 수 있다. 전자는 전자트랩으로 작용할 수 있는(Pr³⁺ Ca²⁺)⁰의 여기된 4f shell로

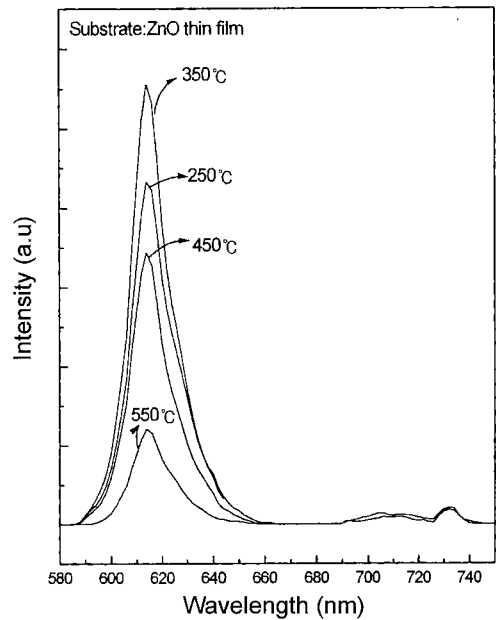


Fig. 6. L spectra of CaTiO₃:Pr thin films deposited on ZnO thin film at different substrate Temperature.

포획될 수 있다. Pr³⁺ 도핑된 CaTiO₃는 UV 영역에서 여기될수 있고 이것은 Pr³⁺ ¹D₂ 준위로부터 고유의 적색방출을 하는 4f5d band와 전도대를 통해 일어날 수 있는 것이다.⁹⁾ 이러한 거동은 covalency 효과에 기인하며 4f5d의 강한 down shift를 이끌어 발광을 하게 된다고 한다. Pr³⁺의 발광레벨은 Y₂O₃의 경우 Pr³⁺ 이온과 주위 산소이온의 리간드에 의해 결정이 되며 거리가 짧을수록 적색발광을 하며 이때의 산소 이온과 리간드사이의 거리는 약 2.4 Å이 된다고 Okumura 등이 보고하였다.⁷⁾

Fig. 7은 Fig. 5와 Fig. 6에 측정된 시편을 EDS를 이용하여 CaTiO₃:Pr 박막의 Ca/Ti의 원자비를 측정 한 것으로 타게트의 경우 원자비가 1.010으로 측정 이 되었고 기판의 온도가 상승함에 따라서 Ca/Ti의 원자비가 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과로 보아 기판의 온도가 발광특성에 미치는 영향은 Ca/Ti의 원자비의 변화인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 열처리 조건에 따른 XRD 결과이다. 기판 으로는 Corning glass를 사용하였고 증착 후에는 열 처리를 각각 질소분위기와 진공분위기에서 행하였다. 진공분위기에서 열처리를 한 시편이 주피크의 성 장이 높게 나타났으며 이는 기판에서 원자간의 재배

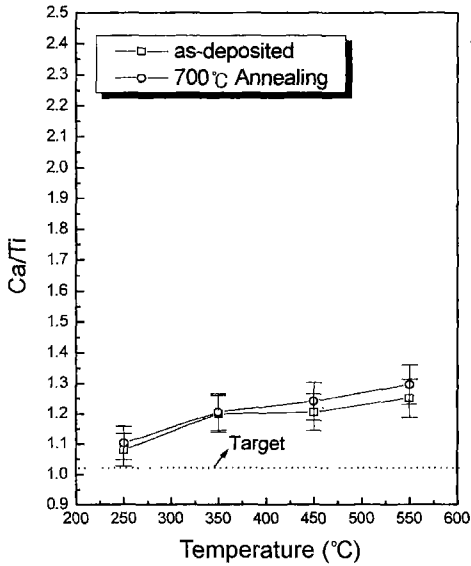


Fig. 7. Ca/Ti ratio of CaTiO₃:Pr thin films (150 W, O₂/(Ar+O₂)=5%) deposited on ZnO/glass substrates.

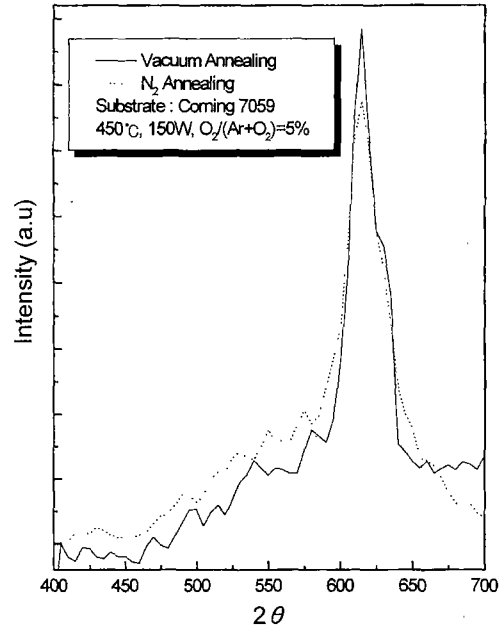


Fig. 9. PL spectra of CaTiO₃:Pr thin films after annealing conditions.

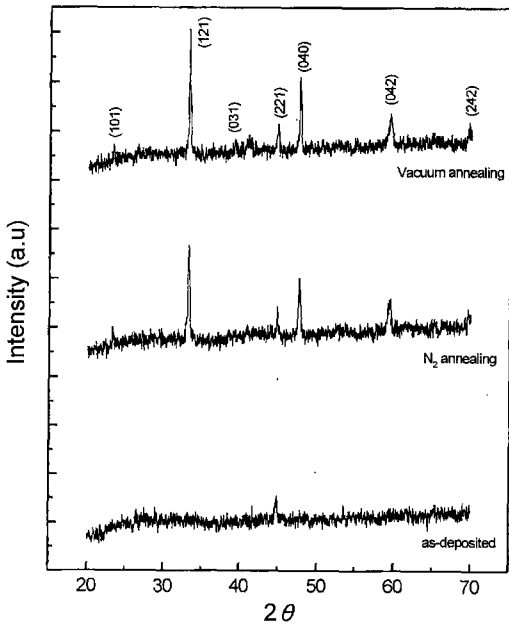


Fig. 8. XRD patterns of CaTiO₃:Pr thin films deposited on Corning glass.

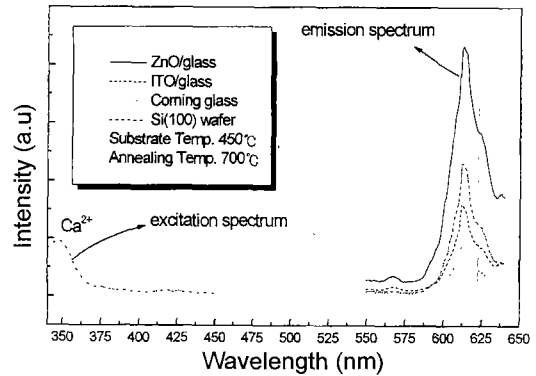


Fig. 10. Excitation spectrum and emission spectra of CaTiO₃:Pr thin films deposited at ZnO/glass, ITO/glass, Si(100)wafer, Corning 7059 glass.

열, 불순물의 휘발 그리고 형광체입자의 성장이 일어났다고 생각되며 이러한 결과를 PL 측정결과 확인할 수 있었다. 이를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 10은 증착한 박막을 진공분위기에서 700°C에

서 3시간 열처리를 한 것을 Xenon lamp를 이용하여 PL을 측정한 것으로 excitation 스펙트럼과 emission 스펙트럼을 측정한 것이다. 348 nm에서 excitation 피크가 발생하였고 613 nm에서 emission 피크가 발생하였다. 측정시 680 nm부터는 하모닉현상이 발생하였다. CaTiO₃ 박막에서 발광시 Ca와 Pr의 치환에 의하여 Ca_{1-x}Pr_xTiO₃로 된다고 P. T. Dillo 등이 보고하였다.⁸⁾ 이렇게 발광 특성이 보여지는 곳은 앞에서

도 언급하였듯이 ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ 로 전이에 의한 것이다. 그리고 그림에서 보이는 것과 같이 기판의 종류에 따라서도 emission 피크의 차이가 크게 나타났다. 이것은 기판에 영향에 의한 것인데 발광의 크기가 강할수록 성장된 입자의 크기가 더 작기 때문인 것으로 생각된다. 특히 amorphous한 ITO/glass 보다는 c-축 배향성을 가지는 ZnO/glass나 Si(100) 기판이 발광 특성이 PL 강도가 높게 나왔으며 이때의 PL의 최고 점은 613 nm이다. 또한 635 nm~640 nm 사이에서의 약한 발광 피크가 관찰되는데 이는 3P_0 에서 1D_2 준위로 비복사 감쇄되어 피크가 약하게 나타난다고 Hoshina, T. 등이 보고하였다.⁹⁾

4. 결 론

CaTiO₃:Pr 형광체를 제조시 Ca_{1-x}Pr_xTiO₃에서 x=0.0030인 경우에 가장 큰 PL 스펙트럼을 얻을 수가 있었고 이때의 위치는 613 nm이었으며 적색의 영역임을 알 수 있었다. Pr 농도가 적정량 이상으로 증가 시에는 concentration quenching effect에 의해서 PL 특성이 감소되는 것을 관찰하였다. CaTiO₃:Pr 형광체 박막을 증착할 때 산소분압비가 높아짐에 따라 ionic bombardment에 의해 박막에 damage를 받아서 주피크인 (121) 피크의 감소가 발생하였고 이는 PL 측정결과 감소를 가져왔으며 이것으로 보아 발광특성과 주피크의 상호관계를 알 수 있었고 기판온도의 증가시 350°C에서 가장 높은 발광특성을 나타냈으며 이상의 온도에서는 주피크의 감소가 나타났다. 기판의 종류에 따라서도 c-축배향성을 가지는 ZnO

thin film에서 주피크인 (121) 피크의 성장이 다른 기판에 비해서 크게 나타났으며, 주피크의 성장과 발광 특성이 가지는 상호관계를 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단 과학기술 기초중점연구(과제번호: 1998-016-E00095)결과이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Cardona, M., *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 391 (1962).
- 2) Vecht, A., Smith, D. W. and Chada, S. S., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(2), (1994).
- 3) Campos, A. F., *Journal of Luminescence*, **72**, 166 (1997).
- 4) Ryba-Romanoski, W., Sokolska, I. and Golab, S., *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 6 (1997).
- 5) Isnard, R., PIXEL International, (IVMC '94) (1994).
- 6) Salem, Y., Joubert, M., Linarr, C., Jacquier, B. and Luminescence, J. (1998).
- 7) Miwa Okumura, Masaaki Tamatani, Arianc k, Albessrd and Naotoshi Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997).
- 8) Diallo, P. T., Boutiano, P., Mahiou, R. and Couseeins, J. C., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **160**, 225 (1997).
- 9) Hoshina, T., Luminescence of rare earth ions, Sony Research Center Rep. (1983).