

논문 20-3-13

열처리 분위기에 따른 유로퓸 실리케이트 박막의 특성 변화

Property Changes of Europium-Silicate Thin Films depending on the Ambient Gas

김은홍¹, 신영철¹, 임시종¹, 한철구², 김태근^{1,a}

(Eun-Hong Kim¹, Young-Chul Shin¹, Si-Jong Leem¹, Cheol Koo Hahn², and Tae-Geun Kim^{1,a})

Abstract

We investigate the influence of the ambient gas during thermal annealing on the photoluminescence (PL) properties of europium-silicate thin films. The films were fabricated on substrates by using a radio-frequency magnetron sputtering method and subsequent rapid thermal annealing (RTA). The mechanism for the formation of the europium silicates during the annealing process was investigated by using X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, Auger electron spectroscopy (AES) and transmission electron microscopy (TEM). A series of narrow PL spectra from Eu^{3+} ions was observed from the film annealed in O_2 ambient. Broad PL spectra associated with Eu^{2+} ions, with a maximum intensity at 600 nm and a FWHM of 110 nm, were observed from the thin film annealed at 1000 °C in N_2 ambient.

Key Words : Europium silicate, RF-sputtering, Rapid thermal annealing, Photoluminescence

1. 서론

고효율의 백색 LED(light emitting diodes)는 백열등 및 형광등으로 대표되는 기존의 조명기기에 비해 80 % 이상의 저 전력 소모와 10~20배 이상의 긴 수명시간을 갖는 장점 등을 바탕으로 하여 차세대 조명기기로 각광받고 있다[1,2]. 현재 백색 LED를 구현하는 방법으로는 크게 세 가지로 구분 할 수가 있는데, 첫 번째로는 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색 삼색의 LED칩을 한 패키징에 조합하여 함께 구동하는 형태이다. 두 번째로는 청색 LED를 여기광원으로 사용하고, YAG(Yttrium Aluminum Garnet)의 노란색(560 nm)을 내는 형광체를 접목시킨 형태와 세 번째로는 자외선 LED에 삼색의 형광체를 접목시키는 방법으로 나누어질 수가 있다. 이 중에서 자외선 LED에 삼색 형광

체를 사용하는 방법은 전극방전에 의해 254 nm 혹은 185 nm의 자외선으로 형광등 램프를 구현하는 방법과 매우 비슷한 방법으로서 삼색 LED 위에 삼색의 다층 형광 물질을 도포하여 백열전구와 같은 아주 넓은 파장 스펙트럼을 갖는 우수한 색안정성을 확보 할 수가 있다. 또한 CCT와 CRI를 어느 정도 마음대로 조절 할 수가 있어서 조명용 LED광원 구현을 위한 가장 우수한 방법으로 대두되고 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다[1-3]. 하지만 자외선 LED의 경우 자외선의 장파장 영역을 흡수하여 형광체를 통한 발광이 이루어지므로 여기에 사용되는 형광체의 효율에 따라 LED의 성능이 좌우되는 특징을 갖고 있어 형광체의 효율을 향상시키기 위한 연구가 필요하다[4-6].

일반적으로 형광체를 제작하는 방법으로는 ZnS 또는 ZnS와 CdS의 혼합물에 미량의 전이금속들(Ag, Mn, Zn 등)이나 란타늄 금속들(Ce, Eu, Tb)을 첨가하여 1,000 °C 정도의 온도에서 소성하는 방법이 상용화되어 있는데[7,8], 이러한 방법 중 란타늄 원소를 이용한 실리케이트 화합물은 광학적 특성이 우수하고, 높은 온도 안정성에 대한 연구

1. 고려대학교 전자공학과
(서울시 성북구 안암동 5가)
2. 전자부품연구원 나노광전센터
a. Corresponding Author : tgkim1@korea.ac.kr
접수일자 : 2006. 9. 28
1차 심사 : 2006. 11. 15
심사완료 : 2006. 12. 18

결과가 보고되고 있다[9-12]. 특히, 유로퓸 실리케이트 화합물은 가시광 영역에서 안정적인 광 특성을 갖고 있기 때문에 결정 구조와 전기적/광학적/자기적 특성들에 관한 다수의 연구들이 이루어지고 있다[10-13]. 그러나, 이러한 실리케이트 화합물의 특성상, 유로퓸 실리케이트의 단결정 성장이 어렵고, EuO와 SiO₂를 이용하여 단결정 유로퓸 실리케이트 박막을 성장시키기 위해서는 Eu₂SiO₄와 EuSiO₃는 각각 1800 °C[9], 1400 °C[12]의 높은 온도에서 열처리를 해주어야 하는 문제점들이 있으며[13-17], 이를 해결하기 위한 유로퓸 실리케이트의 특성에 관한 추가적인 연구들이 요구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 R.F. 스퍼터링 법을 이용하여 증착된 유로퓸 실리케이트 박막의 열처리 조건에 따른 특성을 X선 회절 패턴(X-ray diffraction), Auger 전자 분광법(Auger electron spectroscopy), PL(photoluminescence) 스펙트럼 분석 결과를 통하여 결정 구조와 광학적 특성을 조사 하였다.

2. 실험

본 연구는 Si 기판 위에 유로퓸-산화막을 증착한 시편에 열처리를 하는 것으로 유로퓸 실리케이트를 형성하였다. 유로퓸-산화막은 Eu₂O₃ (99.95%) 타겟을 사용하여 R.F. 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착하였다. 증착 시, 기판은 p-type Si(100)을 사용하였으며, 초기 진공도는 6.0×10⁻⁶ Torr, 증착 압력은 4.4 mTorr이었고, 공정 가스는 Ar을 사용하여 flow rate를 50 sccm으로 유지하였으며, R.F. power는 70 W를 인가하였다. 표 1에 유로퓸-산화막 박막의 증착 조건을 정리하였다. 그림 1은 p-type Si(100) 기판 상에 증착된 유로퓸-산화막 박막의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope) 측정 결과를 나타낸 것이다. 박막의 두께는 약 170 nm이었으며, 증착 후 시편을 RTA 장비를 이용하여 산소와 질소 분위기 하에서 900~1000 °C로 각각 5분 동안 유지하여 열처리하였다.

또한, X선 회절 패턴, Auger 전자 분광법을 통하여 증착된 박막의 특성을 조사하였다. X선 회절 패턴은 DMAX 2500의 Cu-Kα radiation (λ=1.542 Å)을 사용하여 20~80°의 회절각(2 θ) 범위에서 수행하였고, Auger 전자 분광법은 PHI-680 Auger Nanoprobe를 사용하여 막의 두께에 따른 물질의 구성을 살펴보았다. 그리고 상온에서 325 nm의 파장을 갖는 He-Cd 레이저를 사용하여 증착된 박막의 광 발광 특성을 조사하였다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering condition.

Parameter	Condition
Substrate	P-type Si(100)
Base pressure	6.0×10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	4.4 mTorr
RF power	70 W
Deposition time	40 min
Pre-sputtering time	5 min
Substrate temperature	room temperature

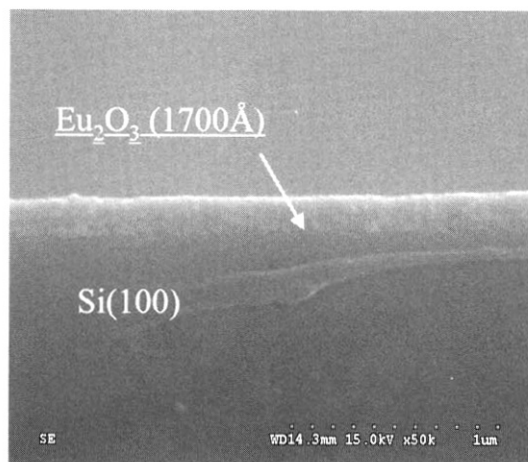


그림 1. p-type Si(100) 기판 상에 증착된 유로퓸-산화막 박막의 주사 전자 현미경 단면사진.

Fig. 1. SEM image of Europium-oxide film growth in the p-type Si(100).

3. 결과 및 검토

유로퓸 실리케이트 형성을 위해 고온의 열처리가 필요하나 본 실험에서 도입한 Eu₂O₃를 스퍼터링법으로 증착한 후 RTA 장비로 1000 °C 이하에서 열처리 시에 열처리 조건에 영향을 받게 된다. 따라서 본 연구에서는 열처리 분위기에 따른 유로퓸 실리케이트 형성 과정을 고찰하였다.

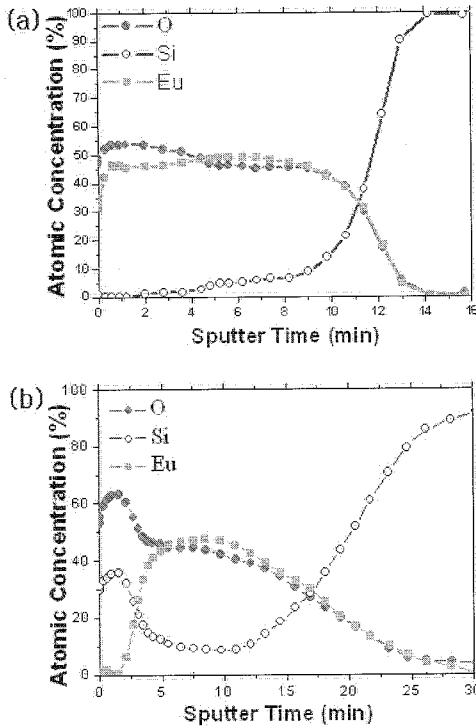


그림 2. 산소(a)와 질소(b) 분위기에 따른 1000 °C에서 5분 동안 열처리한 시편의 Auger 전자 분광법 분석 결과.

Fig. 2. Auger depth profiles for the samples annealed at 1000 °C for 5 min in (a) O₂ ambient and (b) N₂ ambient.

그림 2는 산소와 질소 분위기에서 1000 °C로 5분 동안 열처리한 유로퓸 실리케이트 박막의 Auger 전자 분광법 분석 결과이다. 그림 2(a) 산소 분위기에서 열처리한 시편은 형성된 박막의 대부분이 O와 Eu로 구성된 것을 알 수 있었으며, 이는 유로퓸-산화막 박막이 반응을 하지 않은 것으로 사료된다. 이와 같이, 유로퓸 실리케이트 박막이 아닌 유로퓸-산화막 박막으로 이루어진 것은 기판의 Si 이 박막으로의 확산이 억제되어 박막의 실리케이트화가 거의 진행되지 않은 것으로 사료된다. 그러나 그림 2(b)에서 보여지는 질소 분위기에서 열처리한 시편은 Eu, O, Si으로 박막이 구성된 것을 볼 수 있었다. 이러한 분석 결과는 유로퓸 실리케이트 박막이 형성된 것으로 사료되며, X선 회절 패턴 분석 결과를 통해 박막의 구성을 재차 확인할 수 있었다.

그림 3은 산소와 질소 분위기에서 1000 °C로 5분 동안 열처리한 유로퓸 실리케이트 박막의 X선 회

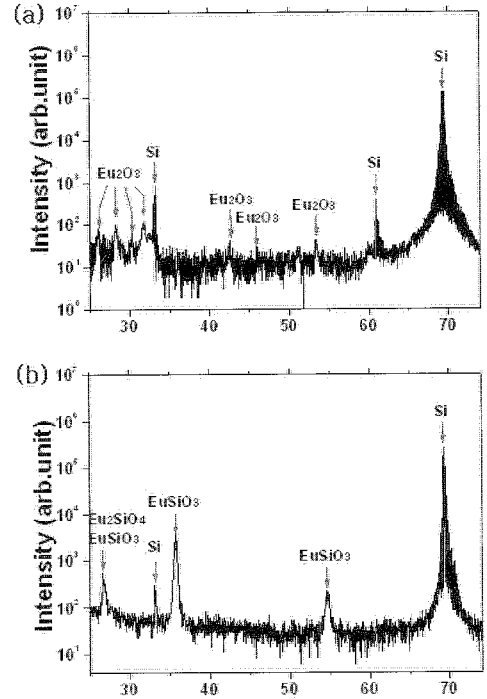


그림 3. 산소(a)와 질소(b) 분위기에 따른 1000 °C에서 5분 동안 열처리한 시편의 X선 회절 패턴 분석 결과.

Fig. 3. XRD patterns of the samples annealed at 1000 °C for 5 min in (a) O₂ ambient and (b) N₂ ambient.

절 패턴 분석 결과로서 그림 3(a) 산소 분위기에서 열처리한 시편은 박막이 유로퓸-산화막 (Eu₂O₃) 과 Si으로 형성된 것을 확인할 수 있었고, 그림 3(b) 질소 분위기에서 열처리한 시편은 박막이 유로퓸 실리케이트(EuSiO₃, Eu₂SiO₄)와 Si으로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 분석 결과로부터, 동일한 공정 조건과 박막에도 불구하고, 열처리의 분위기가 달라짐에 따라 서로 다른 구조의 박막이 형성되는 것을 알 수 있었다.

성장된 유로퓸 실리케이트 박막의 광학적 특성을 조사한 PL분석 결과를 그림 4과 그림 5에 나타내었다. 산소 분위기에서 열처리한 시편은 560 nm~740 nm 파장에서 폭이 좁은 PL 스펙트럼을 관찰할 수 있었다. 그러나 질소 분위기에서 열처리한 시편은 중심 파장이 600 nm 이고, 110 nm의 반치폭(Full width at half maximum)을 갖는 폭이 넓은 스펙트럼을 관찰할 수 있었다.

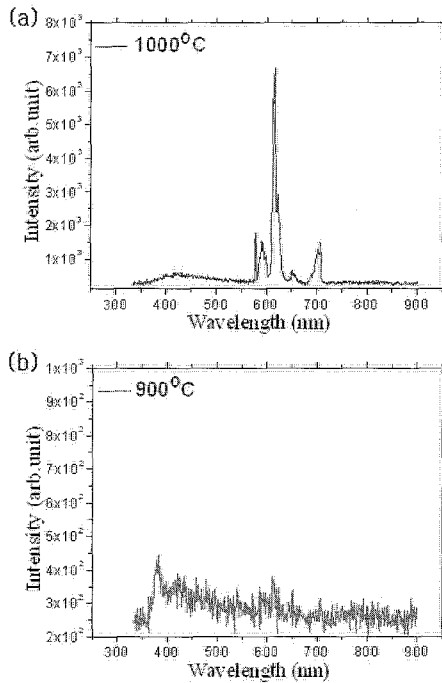


그림 4. 산소 분위기에 따른 1000 °C(a)와 900 °C (b)에서 5분 동안 열처리한 시편에 325 nm He-Cd 레이저를 사용하여 측정된 PL 스펙트럼 분석 결과.

Fig. 4. Photoluminescence emission spectra with an excitation wavelength of 325 nm (He-Cd laser) from the samples annealed at 1000 °C(a) and 900 °C(b) at 5 min in a O₂ ambient.

기존 연구에 의하면, 산소 분위기에서 열처리한 시편의 PL 스펙트럼 특성은 Eu³⁺ 이온의 5d-7f 전이에 의한 것이고, 질소 분위기에서 열처리한 시편의 PL 스펙트럼 특성은 Eu²⁺ 이온의 4f-5d 전이에 의한 것으로 보고되었다[15]. 이와 같은 결과는 일반적으로 Eu²⁺의 4f 전자는 최외각전자 껍질의 차폐효과에 의해 주위의 영향에 덜 민감한 것으로 알려져 있으나, 5d 전자들은 외부의 환경변화에 따라 쉽게 분열되어 결국 넓은 밴드 형태의 발광 스펙트럼을 형성하게 되는 것으로 알려져 있다. 산소 분위기에서 열처리한 시편과 달리 질소 분위기에서 열처리한 시편은 온도가 900 °C에서 1000 °C로 증가함에 따라 PL intensity가 증가되고, 열처리 온도가 높아져도 PL 스펙트럼의 에너지 위치가 변하지 않는 것을 관찰 할 수 있었다. 이처럼 유로퓸 실리케이트 박막은 열처리 조건에 따라 광학적

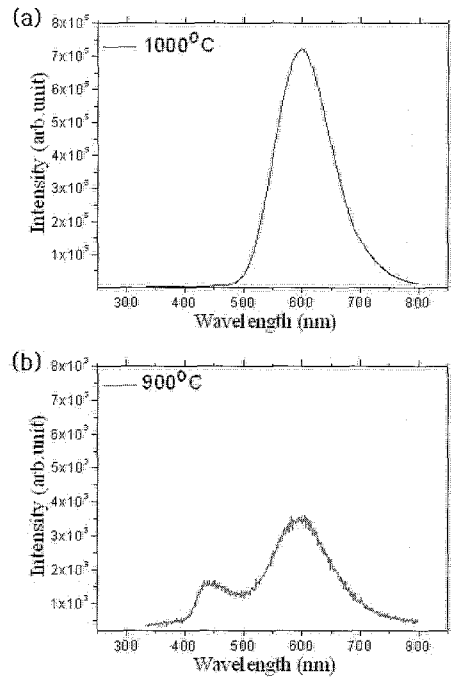


그림 5. 질소 분위기에 따른 1000 °C(a)와 900 °C (b)에서 5분 동안 열처리한 시편에 325 nm He-Cd 레이저를 사용하여 측정된 PL 스펙트럼 분석 결과.

Fig. 5. Photoluminescence emission spectra with an excitation wavelength of 325 nm (He-Cd laser) from the samples annealed at 1000 °C(a) and 900 °C(b) at 5 min in a N₂ ambient.

특성을 제어할 수 있으며, 각각의 특성들은 박막 형광체, 능동부품, 전장발광소자와 같은 수광소자에 폭 넓게 이용될 수 있을 것이다.

4. 결론

본 실험에서는 R.F. 마그네트론 스퍼터링법과 R.T.A. 장비를 이용하여 열처리 분위기에 따른 유로퓸 실리케이트 박막의 PL 특성을 조사하였다. 산소 분위기에서 열처리한 시편에서는 유로퓸-산화막 박막이 형성되어 Eu³⁺ 이온의 5d-7f 전이에 따른 폭이 좁은 PL 스펙트럼들이 관찰되었고, 질소 분위기에서 열처리한 시편에서는 유로퓸 실리케이트 박막이 형성되어 Eu²⁺ 이온의 4f-5d 전이에 따른 중심 파장이 600 nm 이고, 110 nm의 반치폭

을 갖는 폭이 넓은 스펙트럼을 관찰 할 수 있었다. 이처럼 유로퓸 실리케이트 박막은 열처리 조건에 따라 광학적 특성을 제어할 수 있으며, 각각의 특성들은 박막 형광체, 능동부품, 전장발광소자와 같은 수광소자에 폭 넓게 이용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 서울시 R & BD 산학협력 사업의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] T. Tamura, T. Setomoto, and T. Taguchi, "Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LED under AC 100V operation", *J. Luminl.*, Vol. 87, p. 1180, 2000.
- [2] S. M. Kim, S. H. Gee, J. I. Goo, and T. O. Kim, "Properties and shape control of YAG powder prepared by hydrothermal reaction", *J. Kor. Cer. Soc.*, Vol. 37, p. 740, 2000.
- [3] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, and T. Trottier, "High-power phosphor-converted light-emitting diodes based on III-Nitrides", *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, Vol. 8, p. 339, 2002.
- [4] Yamazaki, K., Nakabayashi, H., Kotera, Y., and Ueno, A., "Fluorescence of Eu^{2+} -activated binary alkaline earth silicate", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, p. 657, 1986.
- [5] S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. Kuip, and G. Blasse, "Luminescence of Eu^{2+} in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row", *J. Alloy. Comp.*, Vol. 241, p. 75, 1996.
- [6] Y. H. Lin, Z. Z. Z. Tang, X. Wang, J. Zhang, and Z. Zheng, "Luminescent properties of a new long afterglow Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphor", *J. Eu. Cer. Soc.*, Vol. 21, p. 683, 2001.
- [7] H. D. Chung, G. C. Park, and K. S. Lee, "Structural and optical characteristics of ZnS:Mn thin film prepared by EBE method", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 10, No. 10, p. 1005, 1997.
- [8] H. J. Yeum and R. Y. Lee, "Low voltage cathodoluminescence properties of ZnS:Ag blue phosphor coated with MgO and ZnO", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 12, No. 8, p. 704, 1999.
- [9] W. Choi, H. Lee, E. Kim, Y. Kim, C. Park, and H. Kim, J. Lee, "Violet/blue light-emitting cerium silicates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 2389, 1999.
- [10] M. W. Shafer, T. R. McGuire, and J. C. Suits, "Europium orthosilicate, a new transparent ferromagnet", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 11, p. 251, 1963.
- [11] E. Kaldis, P. Streit, and P. Wachter, "Luminescence properties of the monoclinic phase of ferromagnetic $\text{Eu}_2(\text{II})\text{SiO}_2$ ", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 32, p. 159, 1971.
- [12] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, M. Koizumi, K. Suito, and A. Onodera, "High-pressure synthesis, crystal structures, and luminescence properties of Europium(II) metasilicate and Europium(II)-activated calcium and strontium metasilicates", *Inorg. Chem.*, Vol. 21, p. 1512, 1982.
- [13] S. Yi, "Crystalline-phase-dependent luminescence behaviors of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin-film phosphors grown on Si(100) substrates", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, p. 1625, 2004.
- [14] A. Potdevin, G. Chadeyron, D. Boyer, B. Caillier, and R. Mahiou, "Sol-gel based YAG:Tb³⁺ or Eu³⁺ phosphors for application in lighting sources", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 38, p. 3251, 2005.
- [15] J. Park, N. Back, K. Hong, C. Kim, D. Yoo, M. Kwak, J. Han, S. Hong, B. Moon, H. Seo, and B. Choi, "Annealing effect on photoluminescence intensity of Eu-doped Y_2O_3 nanocrystals", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 47, p. 368, 2005.
- [16] J. Bae, K. Shim, B. Moon, S. Kim, J. Jeong, S. Yi, and J. Kim, "Enhanced luminescent characteristics of $\text{Y}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ceramic phosphors by Li-doping", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 46, p. 1193, 2005.
- [17] J. Qi, T. Matsumoto, M. Tanaka, and Y. Masumoto, "Electroluminescence of europium silicate thin film on silicon", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, p. 3203, 1999.