



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

RF Magnetron Sputtering 법을 이용한
 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막 형광체증착 및 특성 연구



부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

서 광 일

공 학 석 사 학 위 논 문

RF Magnetron Sputtering 법을 이용한 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$
박막 형광체증착 및 특성 연구

지도교수 김 종 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2009년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

서 광 일

서광일의 공학석사 학위논문을 인준함.

2009년 8월



주	심	이학박사	정연태	인
위	원	이학박사	정용석	인
위	원	이학박사	김종수	인

<제 목 차 례>

국문 요약.....	i
ABSTRACT	ii
제 I 장 서 론.....	1
제 II 장 이 론.....	4
제 1절 RF Magnetron Sputtering.....	4
1.1 플라즈마 포텐셜과 Sheath.....	4
1.2 Sputtering.....	7
1.3 RF Sputtering.....	8
1.4 Magnetron Sputtering.....	11
제 2절 형광체 (phosphor).....	15
2.1 형광체의 개요.....	15
2.2 에너지 전달 (Energy Transfer).....	20
제 III 장 실 험.....	25
제 1절 증착 장치.....	25
제 2절 박막 증착.....	28
2.1 ZnO:Mn Target 합성.....	28
2.2 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 박막 증착.....	30
제 3절 박막 형광체의 특성 평가.....	31

제 IV장 결과 및 고찰.....	33
제 1절 열처리 온도에 따른 박막의 특성 변화.....	33
제 V 장 결 론.....	43
참고 문헌.....	44



<표 차례>

[표 1.] 형광체의 발광 에너지원과 응용소자.....	17
--------------------------------	----



<그림 차례>

그림 [1]. 마그네트론의 개략도	13
그림 [2]. a) 균일한 자기장 내에서 전자의 운동. (b) 균일한 전자기장 내에서 전자의 운동	14
그림 [3]. 형광체에서의 여기 에너지 흡수 및 발광의 모식도	18
그림 [4]. Configurational coordinate diagram	19
그림 [5]. donor와 acceptor의 에너지 준위와 방사 및 흡수 모식도	24
그림 [6]. RF Magnetron Sputtering system의 개략도	26
그림 [7]. Sputter gun의 개략도	27
그림 [8]. UV-vis spectrophotometer의 개략도	32
그림 [9]. 박막 형광체 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 의 후처리 온도에 따른 XRD 패턴 변화	34
그림 [10]. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 의 온도 증가에 따른 박막두께 변화 그래프 및 표면 SEM 이미지	36
그림 [11]. 1200℃에서 후열처리 한 시료의 Zn, Si EDX line profile	37
그림 [12]. (a) 1200℃에서 후처리 한 시료와 (b) as-grown 시료의 투과도 spectra	39
그림 [13]. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 의 열처리 온도 증가에 따른 PL spectra	39

국문요약

RF Magnetron Sputtering 법을 이용한 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

박막 형광체 증착 및 특성 연구

서 광 일

부 경 대 학 교 대 학 원 이미지시스템공학과

요 약

RF Magnetron Sputtering 법을 이용하여 Quartz 기판위에 $\text{ZnO}:\text{Mn}$ 박막을 증착 시키고 열확산을 이용하여 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막 형광체를 제작하였다. 후 열처리 온도 변화에 따른 박막의 구조적 특성 및 발광 특성을 분석하였다.

본 연구에서의 박막 형광체에서 texture 구조가 나타났으며 온도가 900°C 에서 1200°C 로 올라감에 따라 두께 및 결정성이 증가 하였다. 본 연구에서의 박막 형광체는 commercial $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 분말 형광체 대비 약 20%정도의 높은 발광 휘도를 나타 내었으며 적색광 영역에서 높은 광 투과율을 보였다. 이러한 높은 광 발광 특성과 투명성은 texture 구조의 결정성장과 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 막과 기판사이의 경계면이 연속적으로 변화하는 것으로 설명 할 수 있다.

A study on properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ thin film phosphor
by RF Magnetron Sputtering

Kwang il Seo

Department of Division of Image information Engineering,
The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Highly efficient transparent $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ film phosphors on quartz substrates were deposited by the thermal diffusion of sputtered ZnO:Mn film. They show a textured structure with some preferred orientations. Our film phosphor shows, for the best photoluminescence(PL) brightness, a green PL brightness of about 20% of a commercial $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ powder phosphor screen. The film shows a high transmittance of more than 10% at the red-color region. The excellence in PL brightness and transmittance can be explained in terms of the textured crystal growth with a continuous gradient of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ crystals.

keywrod : $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor film, Sputtering, Thermal diffusion, Luminescence

제 I 장 서 론

많은 형광체들이 fluorescent lamp와 emissive display에서 가시광의 빛을 방출한다. fluorescent lamp와 plasma-display panel에서 형광체의 여기는 유도 방출을 일으키는 UV에 의해서 이루어진다. 형광체의 음극선발광, 열발광, 전기발광은 Cathodo-ray tube(CRT), field-emission display(FED), radiation detector, and electroluminescence display(EL)등의 이용에 중요하다. Display와 lamp의 향상된 성능은 휘도와 장시간 안정성을 가지고 있는 등의 높은 품질의 형광체를 요구한다.

최근에 산화물 계열의 형광 물질들은 현재 상업적으로 사용 중인 황화물 계열의 형광 물질들 보다 우수한 형광 출력, 고진공 상태에서의 안정성, 그리고 고밀도 전류하에서 보다 안정함으로 인하여 평판 디스플레이에 이용하려는 연구들이 활발하게 진행 중이다. 기존의 황화물 계열의 형광체는 천연색의 표시 특성이 우수함에도 화학적 불안정성, 습기에 대한

민감성과 고온, 고진공과 관련된 표시소자의 형광체로 사용할 때 소자의 수명이 단축되는 등의 여러 가지 문제를 발생시키게 되어 산화물 계열의 형광체에 많은 관심이 집중되기 때문이다. 또한 산화물 계열의 형광체는 화학적으로 안정되어 방출가스가 거의 없고 전기전도성이 우수하다.

투명 디스플레이는 자동차 네비게이션이나 발광장치 디자인 등에 있어서 가지는 장점으로 인해 큰 관심을 끌고 있다^[1]. 불투명 디스플레이는 사물을 가려 시야가 줄어들고 거울처럼 빛을 반사하여 디스플레이의 콘트라스트를 감소시킨다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 투명 디스플레이에서는 투명한 박막 형광체를 필요로 한다. 게다가 박막 형광체는 분말 형광체에 비해 뛰어난 접착력과 빛의 산란 감소로 인한 높은 콘트라스트와 해상도를 가지고 표면적 감소로 인한 배기 감소, 장시간 구동 시에도 안정한 이점을 가진다^[2,3]. 박막형광체를 성장시키는 방법에는 Pulsed-Laser Deposition (PLD), Sputtering, Evaporation, Sol-gel spin coating, spray pyrolysis 등의 다양한 기법들이 사용되어져 왔다^[4-8]. 박막형광체에 대한 활발한 연구에도 불구하고 낮은 발광 효율로 인해 아직까지 실용적인 용도로 개발되지 못하고 있다. 발광효율이 낮은 것은 내부 전반사와 높은 굴절률을 가진 물질의 wave-guid-

ing effect로 인한 낮은 외부 발광 효율 때문이다. 실용적인 측면에서 보면 PLD로 만든 수 μm 두께의 빨간색 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막 형광체만이 Cathodoluminescent (CL)이나 Photoluminescent(PL)의 밝기가 상용 분말 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 70%이다^[2,10]. Spray pyrolysis법으로 증착된 3 μm 두께의 파란색 $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 박막 형광체의 경우 CL의 밝기가 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 분말 형광체의 20%정도이다[8]. 그러나 이는 박막 상태일 때와 분말 상태일 때의 CL 및 PL 스펙트럼이 매우 다르게 나타나 신빙성이 떨어진다. 녹색 박막 형광체 실험으로 급부상한 Chemical Vapor Deposition(CVD)법으로 만든 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막 형광체는 CL의 밝기가 상용 녹색 형광체의 53%정도이다^[11].

본 연구에서는 RF Magnetron Sputtering 법을 이용하여 Zinc silicate 박막 형광체를 제작하였다. X-ray Diffraction(XRD), Photoluminescence(PL), Photoluminescent excitation(PLE), Scanning Electron Microscopy(SEM), UV-vis spectra 측정을 통해 박막의 후열처리 온도 변화에 따른 결정성과 발광 성질, 표면의 거칠기, 계면 특성을 연구하였다.

제 II 장 이 론

제 1절 RF Magnetron Sputtering

1.1 플라즈마 포텐셜과 sheath^[12]

플라즈마는 탐침과 같은 도체 면이나 혹은 플라즈마를 가두고 있는 진공 용기의 벽면과 같은 도체 경계면이 있을 때 이온보다 전자의 운동 속도가 크기 때문에 전자가 먼저 도체 표면에 도착하게 된다. 도체 면에 멀리 떨어진 지역은 상대적으로 이온이 많기 때문에 양의 전위를 갖게 된다. 이때 도체 주위에 전압강하가 주로 생기는 영역을 sheath라 하고, 도체면 멀리서 플라즈마 이온에 의해서 형성된 전위를 플라즈마 포텐셜(plasma potential)이라 한다. 전자 및 이온에 의

한 전류 밀도는 다음과 같이 주어진다.

$$j_e = \frac{en_e \bar{v}}{4} \approx 38 mA/cm^2$$

$$j_i = \frac{en_i \bar{v}}{4} \approx 21 \mu A/cm^2$$

여기서 $\bar{v}$ 는 평균 입자 속도, $(8kT/\pi m)^{1/2}$ 이다. $j_e \gg j_i$ 이므로 전기적으로 고립된 어떤 물체가 플라스마 내에 노출되었을 경우 곧 음으로 하전되어 더 이상의 전자의 접근을 막고 이온을 끌어당기게 된다. 이를 통하여 결국 전자와 이온의 유속이 같아지게 된다. 이때 기판은 음으로 하전 되는데 이 때문에 floating 포텐셜, V_f 를 형성하게 된다. V_f 는 플라스마 포텐셜, V_p 보다 낮은 값을 가지며, 이로 인하여 기판 근처에서 전자는 $e(V_p - V_f)$ 의 에너지 장벽을 갖는다. 전자가 기판에 접근하려면 이 에너지 장벽을 극복하고 접근하여야 한다. Maxwell-Boltzmann 분포함수에 의하면 전체전자 중 이 에너지 장벽을 극복할 수 있는 입자의 비율은 다음과 같다.

$$\frac{n'_e}{n_e} = \exp \left[- \frac{e(V_p - V_f)}{kT_e} \right]$$

전기적으로 중성을 유지해야하고 전류밀도가 평형을 이루어야 하므로

$$j'_e = \frac{n'_e \bar{c}_e}{4} = j_i = \frac{n'_i \bar{c}_i}{4}$$

이 성립하며 식을 $n_i = n_e$ 와 $\bar{c} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ 를 이용하여 풀면

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{e} \ln \left[\frac{\bar{c}_e}{\bar{c}_i} \right] = \frac{kT_e}{2e} \ln \left[\frac{m_i T_e}{m_e T_i} \right] \simeq 15 V$$

가 된다.

플라즈마 전체는 전기적으로 중성이지만 floating된 물체를 삽입하면 국부적인 중성이 깨지고 플라즈마 내부의 입자들이 스스로 재 분포 된다. 이러한 현상을 Debye shielding이라고 하고, 이런 영향이 유효한 거리를 Debye length라 한다.

1.2 Sputtering

스퍼터링 현상은 1852년 Grove에 의하여 처음 발견되었으며, 현재는 여러 가지 박막의 형성에 광범위하게 사용되어지고 있다. Sputtering은 높은 에너지(>30 eV)를 가진 입자들이 target에 충돌하여 target 원자들에게 에너지를 전달해 줌으로써 target 원자들이 방출되는 현상이다. 충돌입자들이 양이온(positive ion)인 경우 cathodic sputtering이라하며, 대부분 양이온을 사용한다. 양이온을 사용하는 이유로는 전기장(electric field)을 인가해 줌으로써 가속하기가 쉽고 또한 target에 충돌하기 직전 target에서 방출되는 Auger전자에 의하여 중성화되어 중성 원자로 target에 충돌하기 때문이다. 고체 표면에 이온이 충돌할 경우 이온 반사, 전자 방출, 이온 주입, 구조 변화, 스퍼터링 등 여러 가지 현상이 일어날 수 있고, 특히 고체의 표면에서 방출되는 이차 전자의 경우 플라즈마를 유지하는데 중요한 역할을 한다.

1.3 RF Sputtering^[12]

RF sputtering 장치는 절연체의 박막을 증착시키기 위하여 개발 되었다. 전형적인 RF 진동수로는 대부분 13.56MHz를 사용하는데, 그 이유는 이 진동수가 국제적으로 플라즈마 공정에 허용되었기 때문이다.

RF 방전에서는 자연 발생적으로 self-bias가 생성되는데, 이 self-bias 때문에 부도체 target을 RF를 이용하여 스퍼터링 할 수 있다.

RF 방전을 처음 시작할 때 초기의 half-cycle 동안 target에 전자가 충돌하도록 한다. 그러면 다음의 half-cycle 동안에는 당연히 양이온이 target에 충돌할 것이다. 그런데 양이온의 이동도보다 전자의 이동도가 빠르기 때문에 target에 도착하는 양이온의 수는 이미 도착한 전자의 수보다 적게 되어 target은 음으로 하전되게 된다. 이때의 I-V특성은 정류기나 다이오드 처럼 비대칭성을 갖는다.

그러나 RF 발생기에서 가해주는 순전류가 0이기 때문에 결국 target에 도착하는 전자의 개수와 양이온의 개수가 같아지게 되고, 이를 보상하기 위하여 target쪽은 음의 전압을 갖게 된다. 이러한 영역을 sheath라 하며, 이것이 바로 self-bias이

다.

효과적인 스퍼터링을 위해서는 coupled electrode(target)의 크기가 direct electrode의 크기보다 작아야 한다. RF 발생기를 직접 접지에 연결하거나 챔버 벽 또는 기판 고정 장치에 접지를 시켜서 작은 크기의 coupled electrode를 만들 수 있다. 그러나 이러한 공명회로를 이루는데 필요한 inductance를 만들기 위해서는 RF 발생기와 load 사이에 impedance matching network 장치가 필요하다. RF 장치에서는 inductive, capacitive의 손실을 감소시키기 위하여 적당한 접지, 도선 길이의 최소화, 불필요한 연결 부분을 제거하는 것이 필요하다.

때로 RF를 사용하여 discharge를 하면 target이나 기판 모두가 스퍼터링 될 것으로 예상되어지나, 이는 potential이 어떻게 걸리느냐에 따라 달라지기 때문에 적당히 장치를 개선하면 해결될 수 있는 문제이다. RF를 사용할 경우 target은 RF 발생기와 coupling 되어 있다. 따라서 등가 회로를 생각해 볼 때 target sheath 영역과 substrate가 각각 축전기 역할을 하기 때문에 두 개의 축전기가 존재한다고 간주할 수 있다. 교류 회로에서 capacitive reactance는 축전기의 면적에 반비례함으로 축전기의 면적이 작으면 작을수록 전압은 더욱 떨어지게 된다. 이는 곧 target의 면적이 작으면 작을수록 전압 강하가 많아져

큰 음의 self-bias가 걸린다는 것을 의미한다. 일반적으로 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4$$

V_1 과 V_2 는 각 전극에서의 sheath 전압을 의미하고 A_1 과 A_2 는 각 전극의 면적을 의미한다.

RF 스퍼터링을 이용하면 금속, 합금, 산화물, 질화물, 탄화물 등 거의 모든 종류의 물질을 증착할 수 있지만, 생성된 막이 target의 조성비율과 반드시 일치하지 않기 때문에 반응성 기체를 이용한 증착을 하기도 한다.

1.4 Magnetron Sputtering

마그네트론 스퍼터링(Magnetron Sputtering)이란 그림 [1]과 같이 target의 뒷면에 영구자석이나 전자석을 배열하여 전기장에 의해 cathode로부터 방출되는 전자를 target 바깥으로 형성되는 자기장내에 국부적으로 모아 전자들을 좀 더 효과적으로 이용하는 방법이다. Target 표면 근처에 있는 전자들이 정지해 있다고 가정하면 전자기장내에서 전자의 운동 방정식은 다음과 같다.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E} + e(\vec{v} \times \vec{B})$$

가장 간단한 경우로 $\vec{E}=0$ 이고 균일한 자기장내에 전자가 운동하고 있을 때를 생각하면 전자에 작용하는 힘은 자기장에 의한 힘뿐이다.

$$\vec{F}_m = e(\vec{v} \times \vec{B})$$

전자가 자기장에 수직인 방향으로 운동한다면 전자는 로렌

쓰 힘에 의해 그림 [2] (a)와 같이 일정한 궤도 반경을 갖고 자기력선에 수직한 원운동을 한다. 전자의 궤도 반경은 다음과 같다.

$$r = \frac{m_e v \sin \theta}{B_e}$$

자기장의 방향에 평행한 속도 성분은 자기장의 영향을 받지 않기 때문에 결국 전자는 자기력선을 따라서 위 식의 궤도 반경을 갖고 나선운동을 한다.

$E \neq 0$ 인 경우 자기장과 전기장의 방향이 같으면 전자가 가속되어지는 것 외에는 앞에서 서술한 것과 같은 나선운동을 한다. 그러나 자기장과 전기장의 방향이 수직하면 전자는 그림 [2] (b)와 같이 $\vec{E} \times \vec{B}$ 평면상에서 사이클로트론 운동 경로를 따라 위 식의 궤도 반경을 갖고 나선운동하고 이때 전자의 운동 속도는 $v_{E \times B} = E/B$ 이다. 이 방법은 마그네트론 스퍼터링에서 스퍼터링 기체의 이온화율을 높이기 위해서 많이 쓰인다.

마그네트론 스퍼터링 방법은 target으로부터 방출되는 전자를 target 표면 근처에서 나선운동하게 함으로써 다음과 같은 이점을 갖는다^[13]. 첫째, 전자가 이온과 재결합하는 주된

영역인 챔버의 벽 쪽으로 가지 못하도록 함으로써 전자와 Ar 기체의 충돌을 촉진시켜 이온화율을 높이므로 Ar 이온의 입사 이온 flux를 수십배 증가시켜 박막의 성장속도를 높일 수 있다. 둘째, 챔버의 벽과 기관의 스퍼터링을 피할 수 있다. 셋째, 증착 과정 시 Ar 기체의 기관 가열 효과를 줄일 수 있다. 넷째, 방전을 유지하는데 필요한 스퍼터링 기체의 압력을 줄일 수 있다.

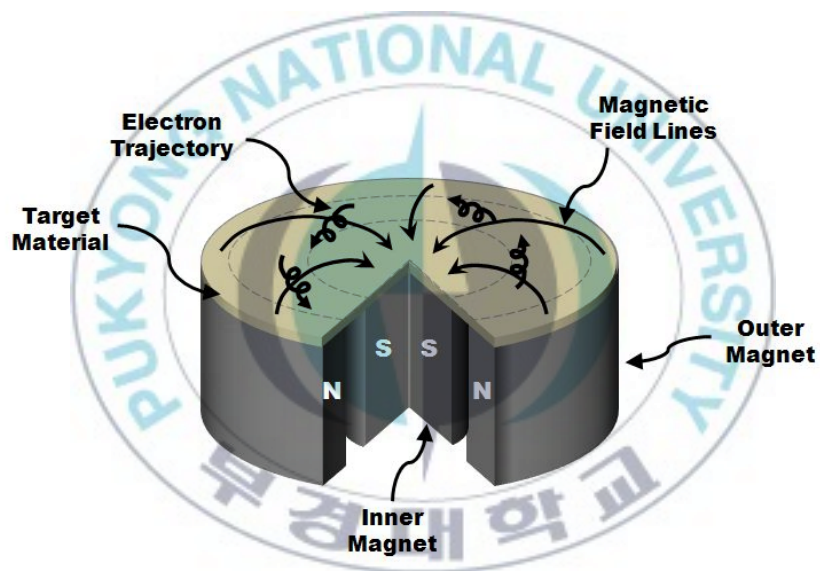


그림 [1]. 마그네트론의 개략도

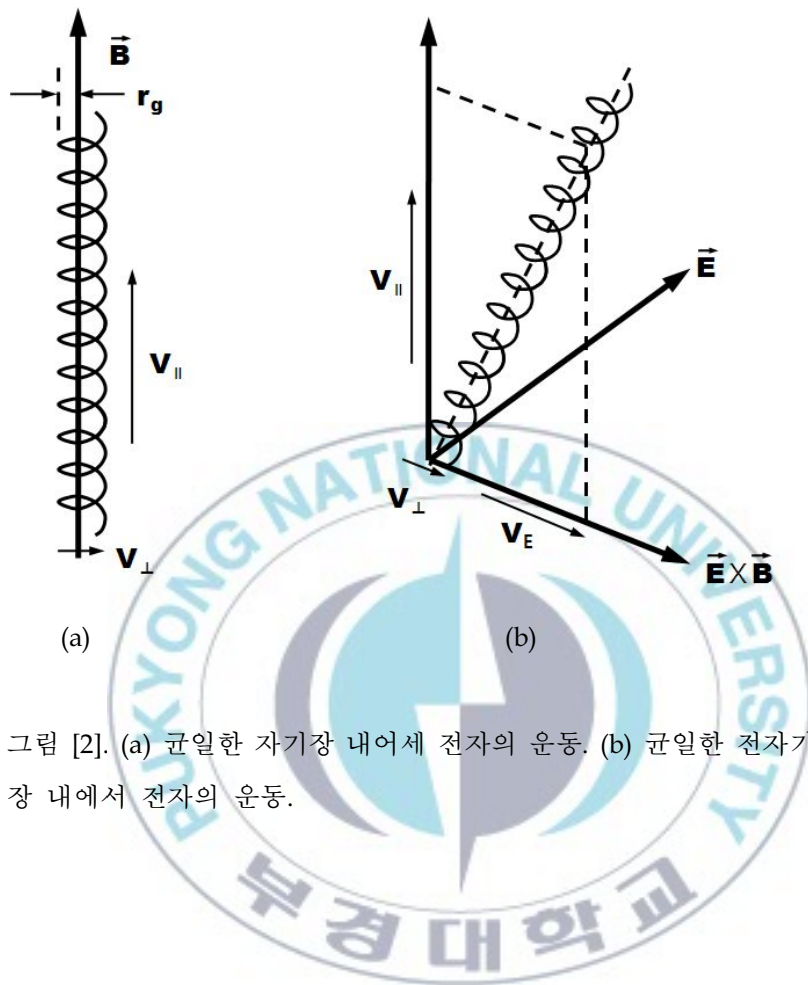


그림 [2]. (a) 균일한 자기장 내에서 전자의 운동. (b) 균일한 전자기
장 내에서 전자의 운동.

제 2절 형광체 (phosphor)

2.1 형광체의 개요

형광체(phosphor)란 여러 형태의 에너지를 받아들여 빛을 방출하는 물질을 말하며, 특히 가시광선 영역에서 형광을 하는 물질을 일컫는다. 형광체의 어원은 인(phosphorus)이 공기 중에서 빛을 내는 현상에서 유래되었다고 하며, 이를 발광(luminescence)이라고 한다. 형광체의 발광은 형광체가 에너지를 받아들여 높은 준위로 여기된 후에 안정된 상태로 되돌아가면서 받아들여진 에너지가 가시광선 영역으로 방출되는 현상이다. 이때 외부로부터 주어지는 에너지의 형태에 따라 아래의 표 [1] 같은 음극선 발광(cathodoluminescence) 광발광(photoluminescence), 전계 발광(electroluminescence) 등으로 분류되고, 그 특성에 따라 다양하게 응용된다. 일반적인 무기물 형광체는 다양한 종류의 전위금속 혹은 히토류 원소등의 화합물로서 형광체 모체(host lattice)와 활성제(activator) 혹은 첨가제(sensitizer)로 구성된다. 이 활성제의 역할은 발광 과정에 관련된 에너지 준위를 결정함으로써 발광 색을 결정하며 발광 효

율에 영향을 미친다. 그림 [3]은 형광체에서의 여기 에너지 흡수 및 발광을 모식적으로 나타낸 그림이다. 형광체의 방출 복사(emission radiation)는 전자에너지 전이에 의한 발광 중심(luminescent center)에서의 방출 복사에 기인하는 것으로 일반적으로 발광 중심은 결정 격자 내에 자리잡고 있다. 형광체에서 발광 중심은 활성이온이며, 외부에서 가해지는 에너지에 의해 활성이온 내의 전자가 기저 상태에서 여기 상태로 되었다가 다시 기저 상태로 돌아올 때 그 에너지 차를 빛으로 발하게 된다. 즉 이 활성이온들이 발광과정에 관여하는 에너지 준위들을 결정하는 것이다.

형광체의 흡수 및 발광 현상은 발광 중심 (여기서는 활성제)과 주변 이온 (여기서는 형광체 모체)의 vibrational interaction을 포함한 configurational coordinate diagram (CCD) model로 표현된다. CCD는 그림 [4]와 같이 발광 중심과 주변 이온 사이의 거리에 대한 potential energy의 함수이다. 이때 에너지는 전자의 에너지와 이온의 에너지의 합인 total 에너지를 나타내며 parabolic shape을 나타낸다. 이것은 vibration motion을 harmonic motion으로 가정했기 때문이다. 이때 restoring force는 Hooke' law ($F = -kx$)를 따른다.^[14]

발광에너지	여기에너지	응용소자
Cathodoluminescence	음극선(cathode ray) 5~35 kV	Mono CRT 전기 계측용 정보 표시용
	20 V~1 kV	FED VFD(Vacuum fluorescent display)
	X-선	증감제 CT용
Photoluminescence	자외선 147 nm	PDP 형광램프 일반조명
	254 nm	LCD backlight 산업용(복사기,...)
	250~400 nm 가시광	수은 램프 야광도료, 형광안료
Electroluminescence	Electric field	EL display

표 [1]. 형광체의 발광 에너지원과 응용소자

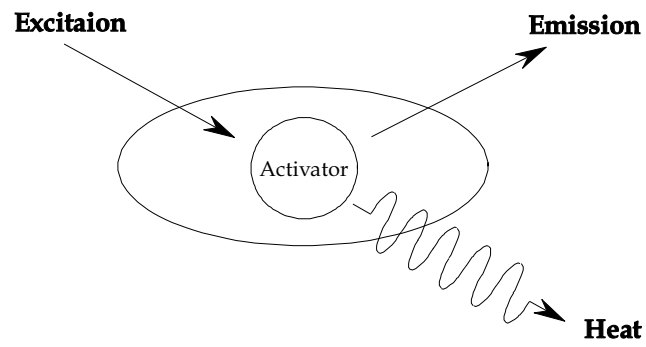
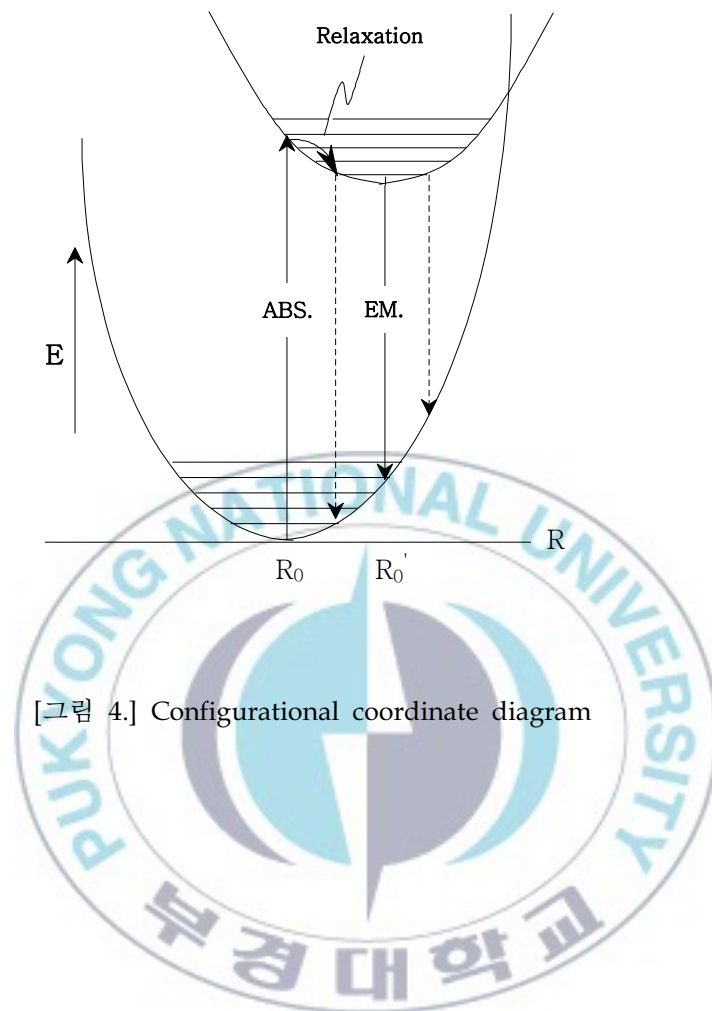


그림 [3]. 형광체에서의 여기 에너지 흡수 및 발광의 모식도





[그림 4.] Configurational coordinate diagram

2.2 에너지 전달 (Energy Transfer)

광학적으로 활성인 발광 중심들이 외부로부터 에너지를 흡수하여 여기상태에 도달하면 여러 가지 경로를 통해 바닥상태로 되돌아간다. 대표적인 전이로는 광자를 방출하는 방사 전이 (radiative transition)와 주변의 포논 (phonon)과 상호작용을 통하여 비방사적으로 에너지를 방출하는 비방사 전이 (nonradiative transition)가 있다. 또한 발광중심의 농도가 증가하게 되면 발광중심들 사이의 거리가 가까워지게 되고 서로 간에 상호작용에 의한 에너지 전달이 발생하게 된다. Donor로부터 acceptor로의 비방사 에너지 전달(nonradiative transition)이 발생할 때 이는 여기 상태인 donor가 소멸하는 또 다른 경로가 존재하는 것을 의미하며 따라서 acceptor가 없을 때에 비하여 여기상태에 머물 수 있는 donor의 수명 시간(decay time)이 짧아지게 된다. 이러한 현상은 에너지 전달이 발생할 때에 관찰되는 가장 대표적인 현상이다.^[14] 그러나 donor로부터 방사된 광자가 acceptor로 흡수되어 발생하는 방사 에너지 전달 (radiative energy transition)의 경우에는 acceptor의 농도에 따라 donor의 발광 수명시간이 거의 영향을 받지 않으며, donor와 acceptor가 동일한 이온일 경우에는 방출된 광자가 시료 내

에 다시 갇히게 되고 (trapped) 결과적으로 수명 시간이 증가되기도 한다.^[14]

두 개의 서로 다른 중심인 D (donor)와 A (acceptor)간의 상호작용에 의한 D에서 A로 에너지 전달이 발생하는 경우를 먼저 고려해 보기로 한다. 고체 내에서 donor와 acceptor사이에 에너지 전달이 발생하기 위해서는 먼저 donor와 acceptor의 기저상태와 여기상태 사이의 에너지 차가 같아야 하는데 이러한 에너지 공명 조건은 donor의 발광 스펙트럼과 acceptor의 흡수 스펙트럼이 중첩되는지를 통해 조사할 수 있다. 에너지 전달이 발생하기 위한 또 하나의 조건은 두 계 사이에 적절한 상호작용이 존재하여야 한다. 여기서 상호작용이란 이온간 거리가 매우 가까워서 파동함수가 중첩될 때 발생하는 exchange 상호작용일 수도 있고 전기적, 자기적 상호작용일 수도 있다.

[그림. 5]는 거리가 R 만큼 떨어진 donor와 acceptor사이의 에너지 전달 현상을 설명하기 위하여 에너지 준위와 방사 및 흡수 전이를 나타낸 것이다. 여기서 *는 여기상태를 의미하며 $g_D(E)$ 와 $g_A(E)$ 는 각각 $D^* \rightarrow D$ 방사 전이와 $A^* \rightarrow A$ 흡수 전이의 규격화된 선형 함수 (normalized lineshape function)를 나타내고, $|D^*, A\rangle$ 와 $|D, A^*\rangle$ 는 각각 초기상태와 에너지 전달 후의 상태를 나타낸다. 이 때 donor 와acceptor간의 상호작용을 H_{DA}

라 하면 에너지 전달 확률(energy transition probability) P_{DA} 는 다음과 같이 주어진다.

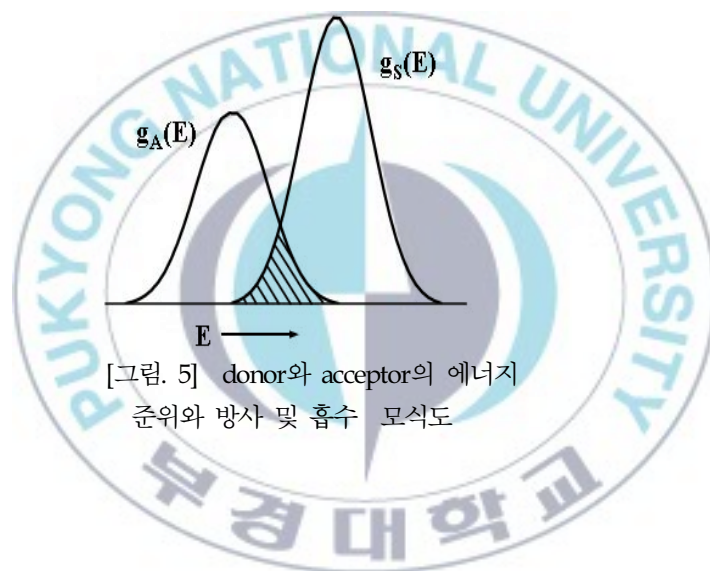
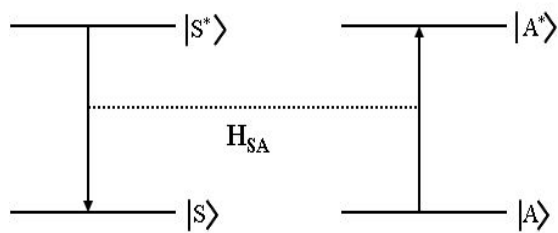
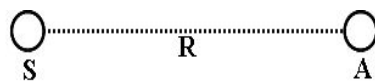
$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D, A^* | H_{DA} | D^*, A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (1)$$

위의 식에서 우측의 적분항은 방사와 흡수 스펙트럼의 중첩을 의미하며 donor로부터 acceptor로의 에너지 전달 확률 P_{DA} 의 거리 의존성은 상호작용 메커니즘에 따라 달라지게 된다. 만약 상호작용 H_{DA} 가 exchange 상호작용에 의한 것이라면 donor와 acceptor사이의 거리 R 이 증가함에 따라 지수 함수적으로 감소하게 되고, multipolar 상호작용에 의한 것이라면 R^{-n} 에 비례하여 감소하게 된다. 여기서 n 값은 상호작용의 형태에 따라서 결정되며, dipole-dipole 상호작용의 경우에 $n=6$, dipole-quadrupole 상호작용의 경우에 $n=8$, quadrupole-quadrupole 상호작용의 경우에 $n=10$ 의 값을 갖는다.^[14]

본 연구의 $(Ba, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 형광체에서는 앞서 3.2절에서 설명한 바와 같은 5개의 양이온자리를 가지고 있으며, 이에 치환되는 활성제 및 부활제 Eu^{2+} 이온과 Mn^{2+} 이온의 기하학적 위치의 상관관계에 따라 Eu^{2+} 이온과 Mn^{2+} 이온 간의 exchange 상호작용과 dipole-quadrupole 상호작용이 복합적으로 나타남이

Eu^{2+} 이온과 Mn^{2+} 이온의 농도에 따른 발광 스펙트럼 (Photoluminescence)과 시분해 스펙트럼(Decay time)에서 Eu^{2+} 이온의 수명 시간이 짧아짐을 통하여 관찰되었다.

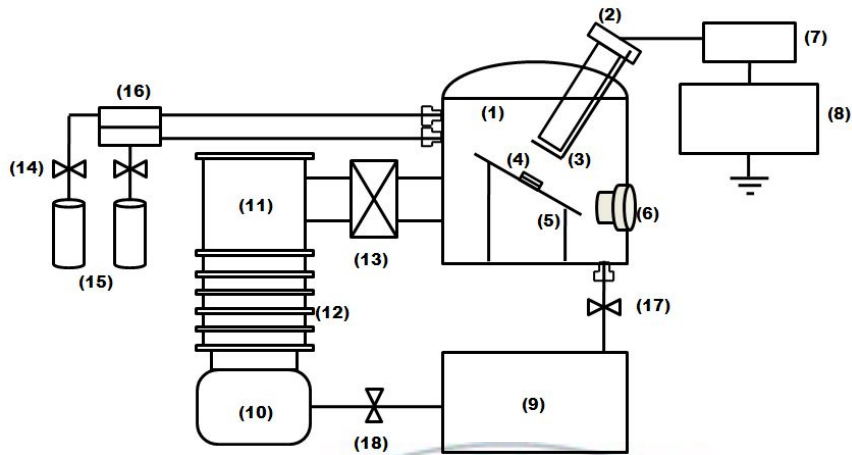




제 III장 실험

제 1절 증착 장치

본 실험에서 사용된 RF Magnetron Sputtering 장치는 크게 진공 챔버, 진공배기장치, 전원 공급 장치로 구성되어 있다. 그림 [6]에서 그 개략도를 보여 주고 있다. 진공 배기장치로는 유회전 펌프(Oil rotary pump)와 유확산 펌프(Oil diffusion pump)를 사용 하였다. 고 진공용 펌프인 유확산 펌프는 수냉식 배플(Water baffle)과 냉각 트랩으로 구성되어 있다. 진공 게이지는 저 진공에서 convectron 게이지를 사용 하였고, 고진공에서는 이온 게이지를 사용하여 진공도를 측정하였다. 진공 챔버의 위쪽에 target이 내장되어 있는 Sputter gun이 장착되어 있고, 아래쪽에 기판을 장착하여 시료를 생장시킬 수 있도록 기판 홀더를 장착 하였다. 그림 [7]에서 스퍼터링 건의 개략도를 나타내었다. 전원 공급 장치로는 MMN-100N 모델을 사용하였고, RF matching box를 사용하여 RF 반사파 조절하였다. Target은 ZnO:Mn^{2+} pellet, 스퍼터링 기체는 고순도 Ar 가스와 O_2 가스를 사용하였으며 그 유량은 MFC(DFC-4000)으로 조절하였다.



- | | |
|------------------------------------|---------------------|
| (1) Main Chamber | (2) Sputter gun |
| (3) Shutter | (4) Sample |
| (5) Sample holder | (6) View port |
| (7) RF matching box | (8) RF power |
| (9) Rotary pump | (10) Diffusion pump |
| (11) Cold trap | (12) Water baffle |
| (13) Gate valve | (14) Gas valve |
| (15) Ar, O ₂ gas bottle | (16) MFC |
| (17) Foreline valve | (18) Roughing valve |

그림 [6]. RF Magnetron Sputtering system의 개략도

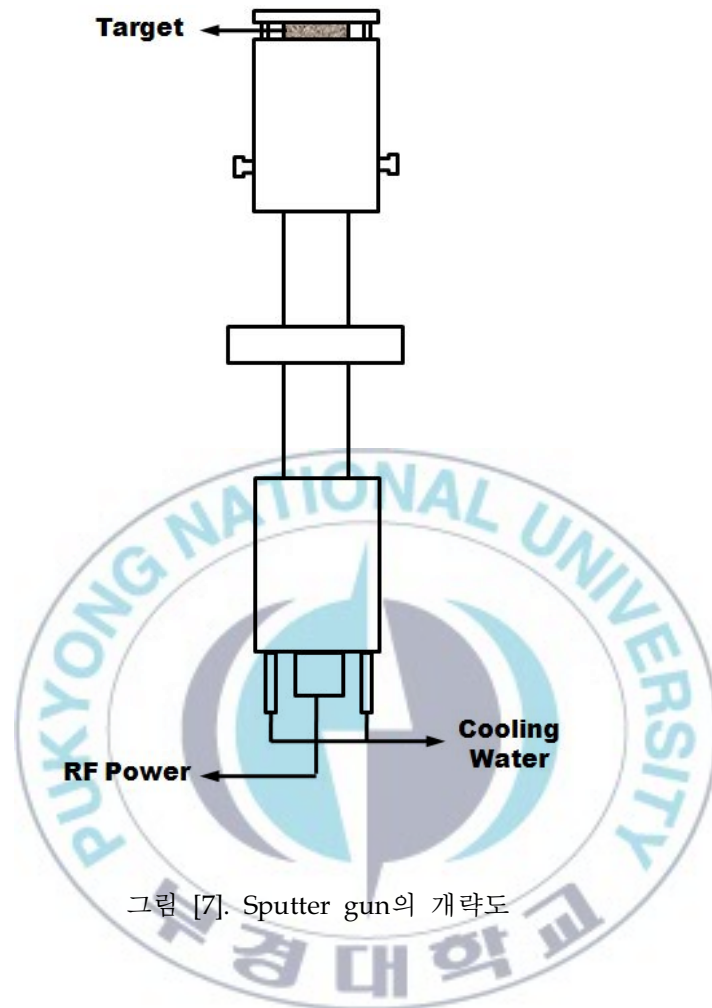


그림 [7]. Sputter gun의 개략도

제 2절 박막 증착

2.1 ZnO:Mn Target 합성

고체 시료가 적당한 구조를 가지도록 만들어 주는 것을 합성이라고 한다. 전통적으로 사용된 분말 합성법으로는 Husson 등이 제시한 고상 반응법 (solid state reaction)을 이용한 고온 합성법과 이보다 균일하게 혼합이 가능한 졸-겔법 (sol-gel method)이 있다. 졸-겔법의 경우 고상법보다 낮은 온도에서 원하는 결정의 형광체 분말의 제조가 가능하며, 또한 도핑 물질의 균일한 분산이 가능하고 순수한 결정을 가지는 분말의 제조가 가능하기 때문에 발광 효율이 우수한 형광체의 제조가 가능한 장점을 가지고 있다. 하지만 액상법은 일부 형광체의 경우를 제외하곤 분말의 크기 및 형태 조절이 어려운 단점을 가지고 있다. 다른 합성법으로는 연소법 (combustion method), 공침법 (co-precipitation), 수열반응법 (hydrothermal reaction)등을 이용한 저온 합성법이 있다. 최근에는 액체 상태의 시료를 압을 이용해 분사시켜 합성하는 기상법 (Spray pyrolysis)의 방법도 사용되고 있다. 본 연구에서는 고상반응법 (solid state

reaction)을 통하여 타겟을 제작하였다.

고상반응법은 분말 상태의 서로 다른 물질을 화학 당량비 (molar ratio)에 의해서 섞은 후 1000 ~ 1500 °C 의 고온으로 온도를 높여 물질을 합성시키는 방법이다. 온도를 올리면 열에너지에 의해 물질을 이루는 원자의 운동 에너지가 증가하여, 이 원자가 이웃한 물질로 침투하여 새로운 화합물을 합성하게 된다. 이 때 물질의 합성은 두 물질의 경계면에서 일어나므로 반응 물질의 입자 크기가 반응 속도를 좌우하는 요소가 된다.

본 실험에서는 고순도의 ZnO와 MnO (99.9%)를 1:0.05의 비율로 막자사발에 넣어 잘 섞고 산화분위기에서 1200°C에 4시간 동안 소결하였다. 소결된 분말을 600kgf/cm²의 압력을 가하여 25 $\varnothing$ × 4mm 크기의 디스크 형태로 만들고 다시 산화분위기에서 1200°C에 4시간동안 재소결 하여 target을 제작하였다.

2.2 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막 증착

제작된 ZnO:Mn 타겟을 Radio Frequency(RF) Magnetron sputtering 방법을 이용하여 석영기판위에 박막을 성장시켰다. Ar과 O_2 의 혼합가스(1:1)를 30sccm씩 흘리고 RF power 100W, 타겟과 기판의 거리를 10cm로 고정시켰다. 기판의 온도 50°C , 내부 압력을 $3.5 \times 10^{-2}\text{Torr}$ 로 고정시킨 후 4시간동안 sputtering 시켰다. 250nm로 성장시킨 박막을 공기 중에서 90°C , 1000°C , 1100°C , 1200°C 에서 각각 2시간동안 후처리 하였다. 제작된 박막과 분말형광체 막의 PL을 비교하기 위해 Plasma display panel(PDP)에 사용되는 paste형태의 상용 분말형광체(LG electronics)를 석영기판위에 실크스크린법으로 도포하여 400°C 에서 30분간 건조하였으며 그 두께는 $30\mu\text{m}$ 이다.

제 3절 박막 형광체의 특성 평가

본 연구에서는 RF Magnetron Sputtering법을 이용하여 합성한 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막 형광체의 구조적 특성을 분석하기 위해 Cu-K α 선을 이용한 X-ray diffractometer (Rigaku(Japan), D/MAX 2500)를 이용하여 20 kV, 30 mA의 조건하에서 X-ray diffraction 측정으로 구조를 분석하였다. 또한 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막 형광체의 광학적 특성을 분석하기 위해 254nm UV lamp 및 PR-650 Spectrascan을 이용하여 PL을 측정하였다. 박막의 두께는 Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi S2500)을 이용하여 측정 하였으며, Energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDX) line profiler (Horiba-6072H)를 이용해 기판과 형광체 박막사이에서의 Zn과 Si의 농도변화를 측정하였다. 또한 박막 형광체의 투명도를 측정하기 위해 UV-vis spectrophotometer (Shimadzu UV-3101 PC)를 이용하여 300nm에서 800nm 파장대의 빛 투과율을 측정하였다. 그림 [8]는 본 연구에서 사용된 UV-vis spectrophotometer의 개략도 이다.

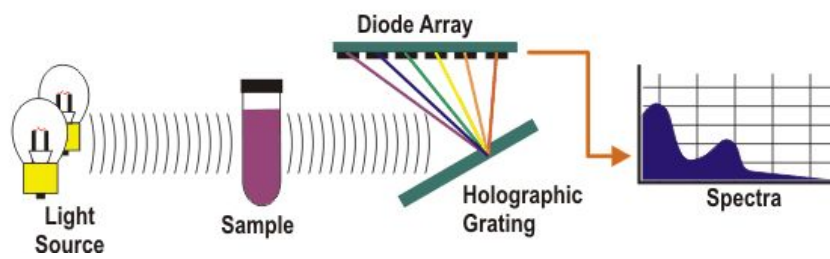


그림 [8]. UV-vis spectrophotometer의 개략도



제 IV장 결과 및 고찰

제 1절 열처리 온도에 따른 박막의 특성 변화

그림 [9]는 후처리 온도 변화에 따른 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막 형광체의 XRD 패턴을 보여준다. 후열처리를 하지 않은 시료는 26° 에서 sharp한 피크가 나타나는데 이는 저온 석영의 상이며 [Joint committee on powder diffraction standards (JCPDS) file #65-0466], amorphous 상태인 석영기판에서 나타나는 것이다. 후열처리를 한 모든 시료에서는 amorphous 상태인 석영 기판의 피크인 $2\theta=21^\circ$ 를 포함한 두 가지의 상을 보인다. 그 중 하나의 상은 Willemite라 불리는 rhombohedral 구조의 Zn_2SiO_4 이며(JCPDS #37-1485) 다른 하나는 hexagonal 구조의 ZnO이다(JCPDS #79-0205). Zn_2SiO_4 의 피크가 (113), (223), (333), (633), (416)에서 나타나고, ZnO의 피크가 (101), (002), (101)에서 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 결정구조와 lattice matching이 유사하므로 결정 성장이 매우 잘 된 것이다. Zn_2SiO_4 결정의 세 격자면 {113}, {223}, {333}의 격자간격은 $d_{\{113\}}=0.2835\text{nm}$, $d_{\{223\}}=0.23175\text{nm}$, $d_{\{333\}}=0.18597\text{nm}$ 이고, ZnO의 {100}, {002}, {101}면

의 격자간격 $d_{\{100\}}=0.28083\text{nm}$, $d_{\{002\}}=0.25974\text{nm}$, $d_{\{101\}}=0.24704$ 로 이 값들의 차이는 epitaxial 성장 시킨 다른 재료보다 작다. 즉, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 결정은 ZnO 결정과 격자간격이 같으므로 amorphous 기판위에서 성장이 잘 된다.

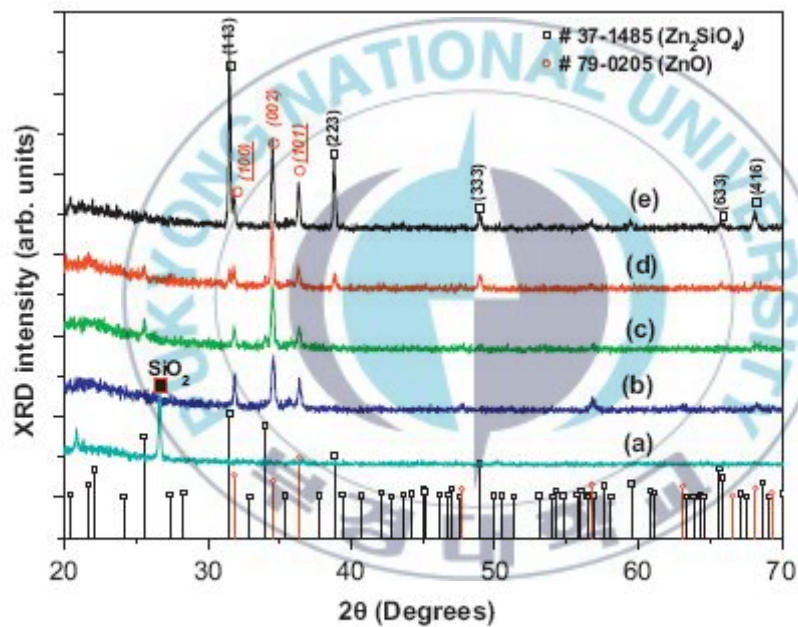


그림 [9]. 박막 형광체 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 후처리 온도에 따른 XRD 패턴 변화 : (a) as-grown, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1200°C

온도를 증가시킬수록 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 결정의 XRD 패턴은 1200°C에서 후처리한 시료에서 두드러지게 증가하는데 반해 ZnO 결정의 경우 매우 적게 증가하는데 이는 높은 온도에서 Zn과 Mn의 이온이 석영 기판 속으로 확산 되어 기판의 Si 이온과 화학 반응을 일으켜 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 결정이 생성되기 때문이다^[17-20].

그럼 [10]은 후처리 온도에 따른 석영 기판 위의 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막 형광체의 두께 변화 및 표면 SEM 이미지이다. 박막의 두께는 250nm에서 1440nm까지 급격하게 증가하며 이는 Fick's thermal diffusion law로 설명할 수 있다^[21]. 확산 거리 $L = (4Dt)^{1/2}$ 의 식에 따라 x방향으로 t 시간 동안 확산 되며 확산 계수 $D(t) = D_0 \exp(-E_a/kT)$ 는 온도 (T)와 활성화 에너지 E_a 의 함수에 따라 결정되며 최대 확산 계수 D_0 는 온도가 무한대일 때의 값이다. 온도에 따른 박막두께 변화 곡선은 $L = [4D_0 \exp(-E_a/kT)t]^{1/2}$ 식에 따라 지수함수 적으로 증가한다. $L=1400\text{nm}$, $t=2\text{h}$ 이고 $T=1200^\circ\text{C}$ 일 때 $L = (4Dt)^{1/2}$ 이므로 확산 계수 D는 $5 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ 가 된다. 석영에서 Zn의 확산속도는 Ti, Al, Ga 등의 금속이온보다는 빠르고 알칼리 이온과 비슷하다^[22].

표면 SEM 이미지를 보면 열처리를 하지 않은 ZnO 시료는

100nm 사이즈의 타원형 입자들이 고르게 형성되어 있고, 1200℃에서 열처리 한 시료는 각지고 거친 equiaxed grains 들이 조밀하게 형성 되어 있다. 여기서 확산 속도가 빠른 Zn 이온이 투명 세라믹 제조공정에서 사용하는 flux 물질처럼 작용하였다고 유추 할 수 있다. 게다가 조밀하게 형성된 구조로 인해 광 산란이 감소하고 광 투과율을 증가시킨다.

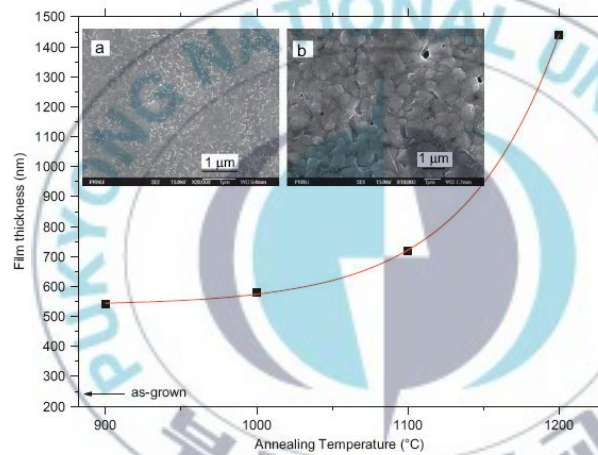


그림 [10]. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 온도 증가에 따른 박막두께 변화 그래프 및 표면 SEM 이미지 : (a) as-grown, (b) 1200℃

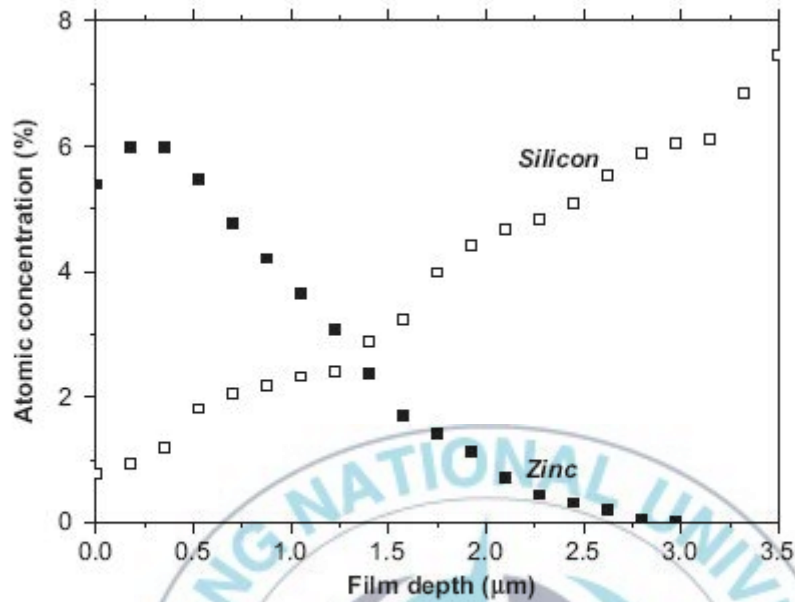
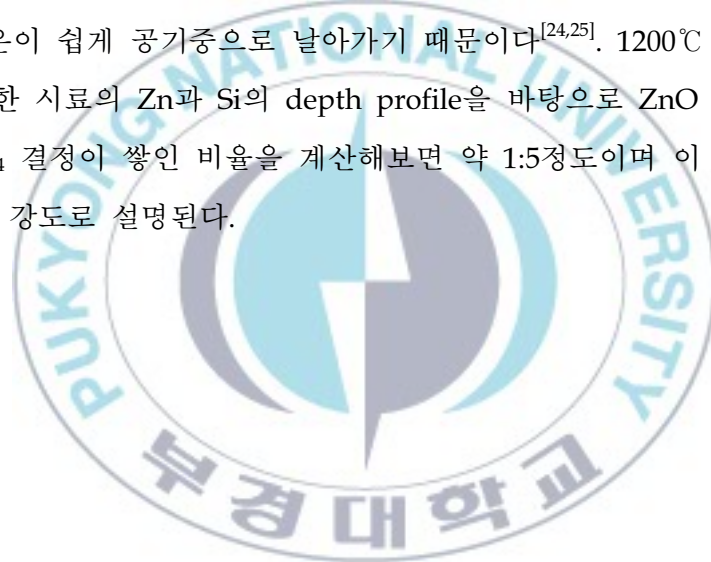


그림 [11]. 1200℃에서 후열처리 한 시료의 Zn, Si EDX line profile

그림 [11]은 1200℃에서 열처리한 시료의 Zn 이온과 Si이온의 EDX line profiles 이다. 표면에서부터 깊이가 깊어질수록 Si의 농도가 높아지고 Zn의 농도는 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 이는 석영 기판 표면의 Si 이온들이 표면에 sputtering 된 ZnO:Mn과 반응하여 Zn_2SiO_4 결정을 형성하기 때문이다. 표면 으로부터 더 깊이 들어가게 되면 Si 이온이 충분해져 확산된 Zn 이온은 화학당량비 만큼의 SiO_2 를 흡수하여 석영 기판 내부

에 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 결정을 형성하게 된다. 참고문헌 17에서 굴절률은 표면근처의 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 결정에서 1.67으로 나타나고 SiO_2 기판 쪽으로 들어갈수록 1.47까지 감소한다. Zn 이온의 profile을 Zn_2SiO_4 의 profile로 생각한다면 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 비율은 박막이 형성된 표면으로부터 기판 쪽으로 들어갈수록 감소하고 그에 따라 굴절률 또한 연속적으로 변하여 여기 광과 방출되는 광이 효과적으로 빠져나올 수 있다. 표면에서 Zn 이온의 농도가 낮게 나타나는데 이는 Zn 이온의 높은 증기압에 의해 표면의 Zn 이온이 쉽게 공기중으로 날아가기 때문이다^[24,25]. 1200°C로 열처리한 시료의 Zn과 Si의 depth profile을 바탕으로 ZnO와 Zn_2SiO_4 결정이 쌓인 비율을 계산해보면 약 1:5정도이며 이는 XRD의 강도로 설명된다.



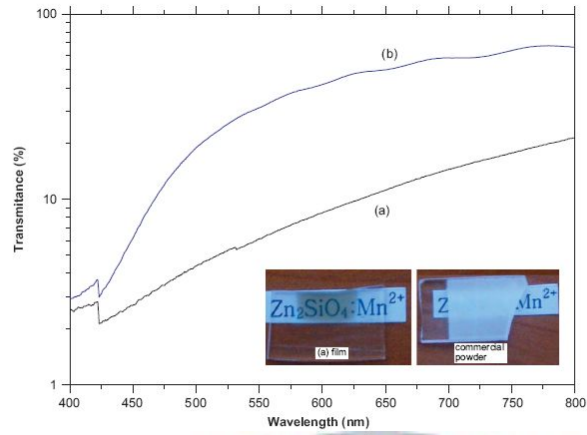


그림 [12]. (a) 1200℃에서 후처리 한 시료와 (b) as-grown 시료의 투과도 spectra.

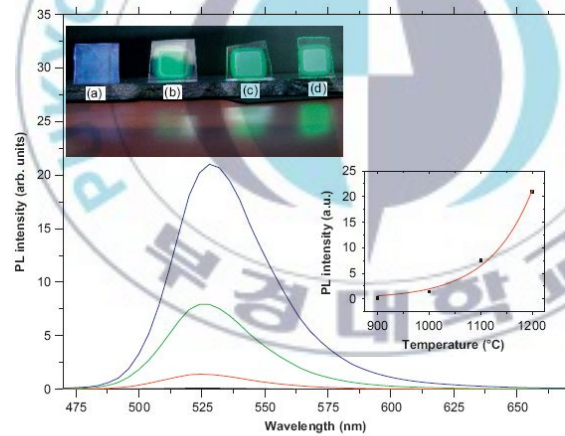


그림 [13]. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 열처리 온도 증가에 따른 PL spectra : (a) 900℃, (b) 1000℃, (c) 1100℃, (d) 1200℃

그림 [12]는 열처리 하지 않은 시료와 가장 밝은 1200℃로 열처리한 시료의 가시광 영역에서의 transmittance spectra이다. 시료의 광 투과도는 청색광 영역인 450nm에서 3%, 적색광 영역인 620nm에서 10%이며, 투명도는 그림 [12]의 inset 이미지에 서처럼 박막 시료 반대편의 글자를 읽을 수 있을 정도이다. 그에 반해 30 μ m 두께로 도포된 분말형광체는 매우 불투명한 것을 볼 수 있다. 이러한 투명도 감소는 형광체 입자나 pore에 의한 광 산란과 박막 표면에서의 반사로 설명 할 수 있다. pore 없이 texture grain으로 성장된 박막은 grain 경계가 적어 경계면에서의 산란이나 흡수가 감소한다^[23]. 이러한 투명성은 고온 고압 하에서 만들어진 광학 세라믹의 연구에서 보고 된 바 있다^[22,26]. 또한 연속적인 경계면은 굴절률이 서로 다른 두 경계면에서 반사로 인한 광 손실을 줄이는데 유리하다^[24]. 이는 oscillation pattern 간섭의 유무로 설명할 수 있다. 그림 [12]에서 보면 열처리된 시료의 transmittance spectrum은 박막의 연속적인 경계면의 변화로 면사이의 간섭이 없어 oscillation pattern이 나타나지 않지만 열처리 하지 않은 시료는 oscillation pattern이 나타나는 것을 볼 수 있다. 500nm 두께 이하의 박막은 일반적으로 투명하다고 알려져 있지만^[27], 1440nm의 후막에서의 높은 투과

도는 500nm이상의 박막 형광체에서는 처음으로 보고되는 것이다. 박막 표면을 더 치밀하게 만들고 확산 분위기를 최적화한다면 더 투명한 박막 형광체를 만들 수 있을 것이다.

그림 [13]은 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막 형광체의 열처리 온도에 따른 PL 변화 spectra 이다. 이는 XRD에서 나타난 ZnO의 회도를 제외한 녹색광이며, peak는 524nm이고 반치폭은 42nm이다. 이는 Mn^{2+} 이온의 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 전이에 의한 것이다^[15,16]. 온도가 증가할수록 PL의 강도는 급격히 증가하고 1200℃ 최대가 되는데, 이는 온도가 증가할수록 결정성이 좋아지고 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 결정의 두께가 급격히 증가하기 때문이다. 특히 1200℃에서 열처리한 녹색 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막 형광체는 30 μm 두께로 도포한 상용 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 분말 형광체(LG electronics) 대비 20%의 PL 밝기를 나타내었다. 박막 형광체의 발광 이미지는 UV 램프 하에서 매우 깨끗하게 나왔고 PL 또한 이전에 보고된 모든 녹색 박막 형광체보다 밝다. 참고문헌 [2]에 따르면 표면의 거칠기는 PL의 밝기에 매우 큰 영향을 준다고 되어있다. 그러나 밝기에 대해 표면이 주는 영향에 대한 이론은 표면 거칠기가 200nm 이하일 때로 제한되며 이는 grain 사이즈가 μm 크기인 본 실험의 박막에는 적용할 수 없다. 이렇게 매우 밝은 PL은 그림 [12]에서 본 높은 광 투과도와 그림 [11]에서 본 연속적인 경계면의 변화

로 설명 할 수 있다. 여기광이 다른 두 매질의 만나는 경계면의 연속적인 변화로 굴절률 차이에 의한 반사 감소와 grain 경계의 산란 감소로 형광체 입자를 효과적으로 잘 여기 시킬 수 있으며, 방출되는 빛 또한 grain이나 경계면에서의 손실 없이 잘 빠져 나올 수 있기 때문이다. 즉 광의 효과적인 출입이 PL을 더 밝게 해주는 것이다. 또한 기판이 투명하고 형광체로부터 방출된 빛이 입자나 경계면등의 방해물로 인한 방해 없이 전 방향으로 방출될 수 있기 때문에 내외부 효율이 높아지고 그로인해 높은 PL이 나타난다.



제 V장 결론

본 연구는 효율이 높고 투명한 형광체에 대한 연구를 위해 RF Magnetron sputtering 법을 사용하여 Quartz 기판 위에 ZnO:Mn 박막을 형성한 후 열 확산법을 이용한 증착으로 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막 형광체를 만들었다. ZnO:Mn 박막의 Zn과 Mn 이온과 기판의 Si 이온은 열에 의해 기판 내부로 확산되고 상호 간에 반응으로 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 결정을 연속적으로 형성한다. 온도에 따른 박막의 두께와 화학적 합성은 열 확산 법칙을 따른다. 특히 본 실험의 박막 형광체는 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 분말형광체 대비 20%의 PL 밝기를 나타내고 적색광 영역에서 10%가 넘는 높은 광 투과도를 보인다. 이러한 장점들은 낮은 굴절률의 차이와 조밀한 구조로 인해 광 전달이 증가하기 때문이다. 본 실험의 특수한 구조의 박막은 박막 형광체를 실용적인 투명 디스플레이에 적용함에 있어 큰 가능성을 보여준다. 결정 성장과 후처리 분위기 제어를 최적화 한다면 더 밝고 더 투명한 박막 형광체를 만들 수 있을 것이다.

참고 문헌

- [1] M. Antikainen, J. Haaranen, J. Honokala, M. Lahonen, V.M. Liias, A. Pakkala, T. Pitkanen, E. Soininen, R. Tornqvist, SID 2000 Digest 885 (2000).
- [2] S.L. Jones, D. Kumar, K.G. Cho, R. Singh, P.H. Holloway, Displays 19 (1999) 151.
- [3] S. Shionoya, W.M. Yen, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, CRC Press, NY, 2006.
- [4] J. Yan, Z. Ji, J. Xi, C. Wang, J. Du, S. Zhao, Thin Solid Films 515 (2006) 1877.
- [5] C.M. Lin, Y.Z. Tsai, J.S. Chen, Thin Solid films 515 (2007) 7994.
- [6] S. Onodera, Mater. Res. Bull. 31 (1996) 793.
- [7] Z. Ji, L. Kun, S. Yongliang, Y. Zhizhen, J. Cryst. Growth 255 (2003) 353.
- [8] J. Hao, M. Cocivera, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 740.
- [9] Y.R. Do, Y.C. Kim, S.H. Cho, J.H. Ahn, J.G. Lee, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4172.

- [10] K.G. Cho, D. Kumar, D.G. Lee, S.L. Jones, P.H. Holloway, R.K. Singh, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3335.
- [11] Z.T. Kang, Y. Liu, B.K. Wagner, R. Gilstrap, M. Liu, C.J. Summers, J. Lumin. 121 (2006) 595.
- [12] Brian Chapman, Glow discharge process, Jhon Wiley & Sons Inc (1980)
- [13] J. E. Greene and F. Sequeda-Osorio. J. Vac. Sci. Tech. 13 (1973) 165.
- [14] G. Blassw, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Spring, Berlin, 1994)
- [15] Y. Hao, Y. Wang, J. Lumin. 122 (2007) 1006.
- [16] R.P.S. Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J.L. Rao, J. Chem. Phys. 121 (2004) 10250.
- [17] A. Rose, G.J. Exarhos, Thin Solid Films 308 - 309 (1998) 42.
- [18] X. Xu, C. Guo, Z. Qi, H. Liu, J. Xu, C. Shi, C. Chong, W. Huang, Y. Zhou, C. Xu, Chem. Phys. Lett. 364 (2002) 57.

- [19] X. Xu, P. Wang, Z. Qi, H. Ming, J. Xu, H. Liu, C. Shi, G. Lu, W. Ge, J. Phys. 15 (2003) L607.
- [20] Naoki Wakiya, Hirokazu Ishigaki, Kazuo Shinozaki, Nobuyasu Mizutani, Ceram. Int. 30 (2004) 1247.
- [21] R.C. Ropp, Lumin. Solid State, Elsevier, NY, 1991.
- [22] D.J. Cherniak, E.B. Watson, D.A. Wark, Chem. Geol. 236 (2007) 65.
- [23] R. Apetz, M.P.B. Bruggen, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 480.
- [24] A.R. West, F.P. Glasser, J. Mater. Sci. 7 (1972) 895.
- [25] C.S. Fuller, F.J. Morin, Phys. Rev. 105 (1957) 379.
- [26] G.V. Anan'eva, E.I. Gorokhova, L.N. Kinzhibalo, V.V. Kuprevich, T.I. Merku-lyeva, O.A. Kristich, J. Opt. Technol. 66 (1999) 404.
- [27] D.H. Park, Y.H. Cho, Y.R. Do, B.T. Ahn, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) H63.

감사의 글

늦은 시간에 감사의 글을 쓰고 있으려니 그 동안 실험실 생활을 하면서 있었던 많은 추억들이 떠오릅니다. 길지는 않았지만 결코 짧지도 않았던 지난 2년간 저에게 큰 버팀목이 되어주고 지금의 제가 있게 해준 많은 사람들에게 감사의 말을 전하고자 이 글을 씁니다.

먼저 말도 많고 탈도 많았던 저의 대학원 생활동안 언제나 한결같이 바른길로 이끌어 주셨던 김종수 교수님께 진심으로 깊은 존경과 감사의 말씀을 드립니다. 이리도 못한 저를 지금에까지 있게 해주신 은혜는 평생을 다해 갚도록 하겠습니다. 그리고 학부 때부터 지금까지 실험뿐만 아니라 실험 외적으로도 많은 도움을 주신 정연태 교수님, 정용석 교수님, 허훈 교수님, 임권택 교수님, 오정수 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

실험실에서 언제나 함께 고생하고 밤새워 실험 했던 우리 실험실 식구들, 언제나 웃으면서 후배를 먼저 생각하는 재홍선배.. 비록 마찰도 있었지만 오히려 더 서로에 대해 잘 알게 된 것 같네요. 비록 오랜 시간은 아니었지만 많은 도움을 주고 떠난 성진선배, 언제나 밝고 즐겁던 성훈선배-찌질해졌다고 한건 정말 “반” 농담이었으니 맘에 담아두지 마시길..ㅋㅋ 동기 잘못 되서 고생만 하다 이제는 졸업하고 떠나 버린 동기 부원이, 남식이 그리고 많이 못 챙겨주고 제대로 신경 못써줘서 항상 미안한 실험실 막내 재범이.. 언제나 곁에 있어줘서 고맙고 감사했습니다. 그리고...광원선배.. 선배에게 고마운 걸 어찌 글로 다 표현하겠습니까. 굳이 글로 적지 않아도 그 마음 알아주시리라 믿습니다.

이제는 각자의 길에서 잘 살아가고 있는 우리 친구놈들-대웅이, 주영이, 형일이, 안녕, 경호, 용행님, 혜경이, 병관이, 은진이 기타 등등 내 폰에 번호 저장 안 된 친구들 ㅋㅋ- 항상 곁에서 든든한 버팀목이 되어 줘서 고맙다. 앞으로 많은 일들이 있겠지만 항상 그 자리에 있어줬으면 좋겠다. 그리고 어느덧 5년 동안 내 곁에 있어준 사랑하는 우리 미숙이 항상 무뚝뚝하고 잘 못 챙겨줘서 미안한 마음뿐이다. 앞으로 함께 할 많은 시간동안 더 나은 목표를 향해서 같이 걸어갔으면 좋겠다. 정말 고맙고 사랑한다.

마지막으로 언제나 든든한 후원자가 되어 주었던 가족들 정말 감사합니다. 며칠 전 또 다른 시작을 하게 될 저를 위해 29년 만에 처음으로 저에게 책을 선물해주신 아버지..그 때의 기분이 아직 가시질 않네요. 당신의 건강보다 가족을 먼저 생각하시는 어머니.. 제가 아직 건강한건 다 어머니 덕택인 것 같습니다. 세상에서 제일 사랑하고 존경하는 두 분께 정말 감사드립니다. 그리고 나이가 들수록 예뻐지는(?) 누님, 항상 유쾌하고 많은 조언을 해주신 매형, 조용하지만 항상 내편이 되어주고 많은 도움을 줬던 형님에게도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

이렇게 많은 분들의 은혜를 등에 업고 또 다른 출발점까지 왔습니다. 제가 더 노력하고 열심히 사는 것이 그 은혜에 보답하는 길이라 생각하고 나아가겠습니다. 다시 한 번 모든 분들께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

