

원자층증착법으로 성장한 CaS:Pb 청색 형광체 박막의 열처리 효과와 전자빔 조사에 의한 열화현상 연구

Studies on thermal annealing effect and electron beam induced degradation of ALD-grown CaS:Pb blue phosphor

윤 선진, 박 상희, 변 정우, 서 경수

(Sun Jin Yun, Sang-Hee Ko Park, Jung-Woo Byun, and Kyung-Soo Suh)

Abstract

원자층증착법으로 제조한 청색 CaS:Pb 박막 형광체에 대한 열처리 및 전자빔 조사 효과를 연구하였다. CaS:Pb 형광 박막의 열처리는 500 - 700°C 온도범위에서 급속 열처리 공정으로 수행하였고, 1 kV, 20 μ A/cm² 조건의 전자빔을 연속적으로 조사하여 열화를 가속시킨 후 처리 전, 후의 재료 및 cathodoluminescence (CL) 특성을 비교 분석하였다. 원자층증착법으로 성장한 CaS:Pb 박막은 화학적 조성과 결정성이 우수하여 후속 열처리에 의해 발광특성이 크게 증가하는 경향을 보이지 않았으며, 전자빔에 의한 열화 정도는 판매되고 있는 형광체에 비하여 오히려 적었다. CL 강도가 초기값의 50%로 감소할 때까지 전자빔을 조사한 후에도 주목할만한 결정성 및 조성의 변화는 관찰되지 않았으나 전자빔 조사에 의해 표면에 두께 10 nm 내외의 탄소오염층이 형성됨을 알 수 있었다.

Key Words: CaS:Pb, phosphor, ALD, CL, degradation, annealing

1. 서론

II-VI족 알칼리금속 황화물 모재료에 전이금속, 희토류 금속 이온들을 발광중심이온으로 첨가한 형광체 들은 음극선관 (cathode ray tube, CRT)과 평판 디스플레이 들의 형광체로서 수십 년동안 널리 연구 개발되어 왔다. 이 중 우수한 cathodoluminescence(CL) 특성을 나타내는 형광체 들은 분말 형태로 제조되고 후막으로 성형되어 CRT 뿐만 아니라 평판 디스플레이의 일종인 field emission display (FED) 용 형광막으로도 사용되고 왔다.

최근 정보통신 기술의 발달과 함께 경량 박형 디스플레이에 대한 요구가 커짐에 따라 평판 디스플레이의 시장이 급격히 확장되고, 아울러 다양한 응용 분야에 적용하기 위하여 저전압 FED, 고해상도 FED등의 중요도가 크게 부각되고 있다.

저전압형 FED, 초고해상도 FED는 모두 박막형 형광체를 필요로 하는데 그 이유는 무엇보다도 형광막의 미세 패턴 형성이 가능하고, 형광 박막 표면에 비발광영역이 적어서 저전압에서도 높은 발광효율을 얻을 수 있을 것으로 기대되기 때문이다. 전자빔의 투과 깊이는 전자의 가속전압에 의존하므로 가속전압이 낮아질수록 형광막의 표면영역의 특성이 중요해진다. 따라서 박막형광체를 저전압 영역에서 사용할 경우 형광막의 표면 오염이나 열화는 CL의 강도에 큰 영향

1) 한국전자통신연구원 응용소자연구부
(대전시 유성구 가정동 161,
Fax: 042-860-5202
E-mail : sjyun@etri.re.kr)

을 미치게 된다. 그러므로 전자빔 조사에 의한 형광 박막의 열화 현상을 분석하고 그 원인을 규명하는 일은 매우 중요하다.

본 논문에서는 우수한 CL 특성을 나타내는 CaS:Pb 청색 형광막을 원자층 증착법으로 80nm, 200 nm 두께로 성장하여 전자빔 조사에 의한 열화 현상을 연구하였다. 먼저 전자빔 조사시간에 따른 CL 강도의 감소를 관찰하고, 전자빔 조사 후 재료 및 표면상태의 변화를 분석하였다. 아울러 형광막 성장 후 급속열처리에 의한 재료 및 CL 특성 변화를 연구하였다.

본 연구에서 사용한 CaS:Pb 청색 형광체는 매우 우수한 EL 및 CL 특성을 나타냄을 보고한 바 있다[1,2]. 물리적 증착법으로 제조할 경우 CaS:Pb 형광체는 Pb 농도가 증가함에 따라 색의 파장이 자외선에서 청녹색으로 점차적으로 변화하는 것으로 알려져 있었으나 원자층증착법으로 CaS와 PbS 적층 과정을 조절하여 성장함으로써 PbS 0.6 - 2.5 mol%의 비교적 넓은 Pb 농도영역에서 우수한 청색 발광을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 열처리 및 전자빔 조사에 의한 CL 파장의 변화 여부도 함께 관찰하였다.

2. 실험 방법 및 조건

Si 단결정 기판 위에 traveling wave reactor 방식의 원자층증착 장치를 사용하여 CaS:Pb (1.4 - 1.6 mol%) 박막을 증착하였다. Ca, S, Pb 전구체로는 각각 $\text{Ca}(\text{thd})_2$ (thd=2,2,6,6-tetramethylheptanedionate), H_2S , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 를 사용하였다. 후속 열처리는 급속열처리 장치를 사용하여 질소 분위기, 500 - 700°C 온도 범위에서 수행하였다. CaS:Pb 박막에 대한 전자빔 조사는 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1 kV 조건으로 10^{-6} torr 진공도를 가진 챔버 내에서 펄스 모드가 아닌 연속빔 모드로서 열화를 크게 가속하는 조건으로 수행하였다.

박막의 결정성, 조성 및 표면상태는 각각 thin film diffraction과 Rutherford backscattering 방법, 그리고 Auger electron spectroscopy (AES)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

가장 먼저 전자빔 조사에 의한 CL 강도의 변

화를 관찰하였다. 그림 1에 80nm, 200nm 두께의 CaS:Pb 박막에 전자빔을 조사하면서 시간에 따른 CL 강도의 감소를 측정한 결과를 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 연속적인 전자빔으로 가속 열화를 시키면, 1시간 정도 조사한 후 CL 강도는 약 초기값의 50% 정도로 감소하였다. 참고로 CaS:Pb 박막은 상표화되어 있는 ZnS:Ag,Cl 분말형광체에 비하여 동일한 조건의 전자빔 조사에 의해 열화되는 속도가 더 느림을 확인한 바 있다[2]. 통상적으로 50%로 휘도가 감소하는데 걸린 시간을 그 형광체의 수명으로 정의하므로 본 연구에서는 휘도가 50%로 감소한 형광체 박막을 분석하여 전자빔 조사 효과로 연구하였다.

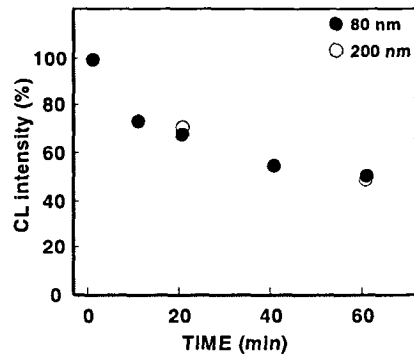


그림 1. 80nm, 200nm CaS:Pb 박막 형광체의 전자빔 조사시간에 따른 CL 강도의 변화
Fig. 1. Dependence of CL intensity of 80 nm and 200 nm-thick CaS:Pb films on e-beam irradiation time

그림 1의 결과에 의하면 전자빔에 의해 열화되는 정도가 80nm, 200nm 두께에 대해 거의 동일함을 알 수 있다.

CaS 모재로 내에서 Pb^{2+} 이온은 clustering을 잘하는 경향이 있기 때문에 Pb^{2+} 농도가 커질수록 clustering이 일어나 Pb^{2+} -cluster 크기가 증가할 확률이 커지므로 파장이 더 긴 방향으로 이동하며, 또 한편으로 Pb는 열처리 등에 의해서 쉽게 이동하는 것으로 알려져 있다[3]. 그래서 열처리 및 전자빔 조사에 의해서 Pb^{2+} 이온

들의 clustering 이 일어난다면 CL 파장이 변화할 것이므로 본 연구에서는 전자빔 조사 및 열처리 후 CL 스펙트럼을 관찰하였다. 그림 2에 전자빔에 의해 열화된 형광막에서 얻은 CL 스펙트럼들을 전자빔을 조사하지 않은 경우와 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전자빔의 조사에 의해서는 CL 파장이 전혀 변화하지 않았다.

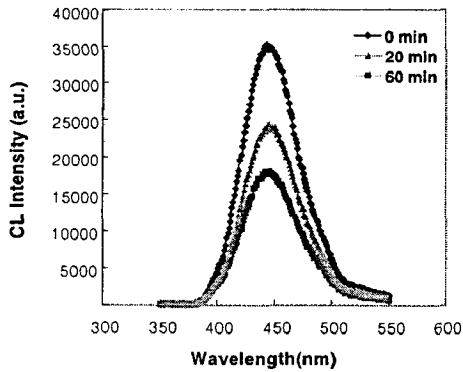


그림 2. 전자빔을 각각 0분, 20분, 60분간 80nm 두께의 CaS:Pb 형광막에 조사한 후 얻은 CL 스펙트럼들

Fig. 2. CL spectra of 80 nm-thick CaS:Pb films e-beam irradiated for 0, 20, and 60 min.

그림 3에는 700°C 후속 열처리 전후의 CaS:Pb CL 스펙트럼을 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리에 의해서도 CL 파장의 변화는 거의 일어나지 않았으며, CL 강도의 증가 역시 매우 적었다.

전자빔을 각각 20분, 60분간 조사한 후 결정성, 조성 및 표면상태를 thin film diffraction과 Rutherford backscattering, 그리고 Auger electron spectroscopy (AES)를 사용하여 분석하였다. CL 강도가 50% 감소한 박막의 경우에도 결정성 및 조성의 변화는 관찰되지 않았다.

황(S)은 보다 쉽게 휘발하므로 보통 전자빔 조사 후 형광체 표면 및 근표면 영역이 황이 부족한 상태가 되기 쉬운 것으로 알려져 있으나 본 연구에서는 60분간의 전자빔 조사 후 또는 열처

리 후에도 Ca 대 S의 비는 1:1로 잘 유지되고 있었다.

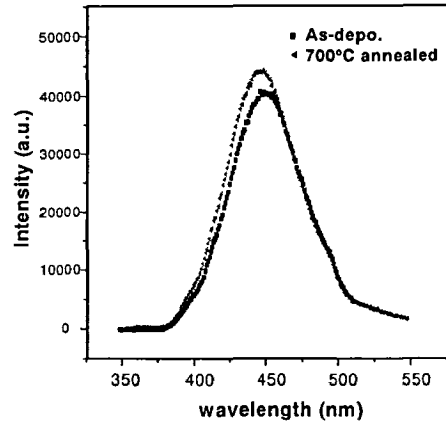


그림 3. CaS:Pb 박막 형광체의 급속 열처리 전후에 얻은 CL 스펙트럼의 비교

Fig. 3. CL spectra of CaS:Pb films before and after 700°C rapid thermal annealing

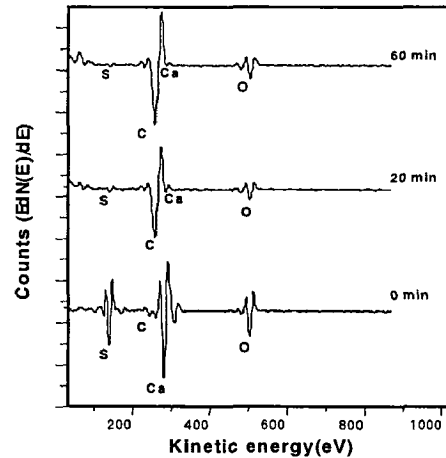


그림 4. 전자빔 조사 전과 20분, 60분간 조사한 후 얻은 AES 스펙트럼들의 비교

Fig. 4. AES spectra of CaS:Pb films c-beam irradiated for 0, 20, and 60 min.

반면 전자빔을 조사한 시편의 AES 분석에서 표면에 두께 10nm 내외의 탄소 오염층이 형성

되어 있음을 발견하였다. 그림 4에 전자빔 조사 전 후에 얻은 AES 스펙트럼들을 제시하였다. 그림에서 전자빔을 조사하지 않은 시편과 전자빔을 조사한 시편을 비교해 보면 전자빔 조사에 의해 Ca LMM과 S LMM Auger electron peak 이 거의 관찰되지 않을 정도로 표면에 탄소 오염층이 형성되었음을 알 수 있다. AES depth profiling 결과에 의하면 탄소오염층 두께는 10nm 내외였다[4]. 탄소오염의 원인은 진공도가 10^{-6} torr 정도인 CL 측정용 챔버의 잔류기체들인 것으로 짐작된다. 이는 CaS:Pb 박막을 증착하지 않은 Si 웨이퍼 기판에 전자빔을 조사한 경우에도 역시 탄소오염층이 관찰되는 사실로부터 간접적으로 확인하였다.

또한 CL 측정에서 200nm CaS:Pb 박막의 CL 강도가 80nm 박막의 약 2배 정도로 강했으므로 전자빔의 투과깊이가 160nm 이상일 것으로 짐작할 수 있었다. 이는 통상적으로 1kV 가속전압의 전자빔에서 기대되는 투과 깊이 보다 훨씬 큰 값으로서 전자빔에 의해 표면영역 뿐만 아니라 막 전체가 열화되었을 가능성이 큼을 암시하며, 그 열화 정도는 본 실험에서 사용한 분석 방법의 감지한계를 벗어나는 것으로 짐작된다.

형광막 표면에서 관찰되는 탄소오염층이 CL 강도 감소에 어느 정도 기여하는지 정확히 알 수는 없으나 본 연구에서 얻은 전자의 투과 깊이가 160nm 이상이라는 점을 고려할 때 10nm 두께의 탄소오염층이 CL 강도 감소의 주원인이라고 보기는 어렵다.

4. 결론

원자층증착법으로 성장한 80nm, 200nm 두께의 청색 CaS:Pb 박막 형광체에 대한 열처리 효과 및 전자빔에 의한 열화 현상을 연구하였다. CL 강도는 박막 두께에 비례하여 증가하였으며, 열화되는 속도는 박막 두께에 무관하게 일정하였다. 열화를 가속시키기 위한 1 kV, 20μ A/cm² 전자빔의 연속적 조사 조건에서 60분 조사 후 CL 강도는 초기값의 50% 수준으로 감소하였다.

반면 CL의 파장은 전자빔 조사 또는 열처리에 전혀 영향을 받지 않는 것으로 미루어 이 과정들에 의해서 Pb²⁺ clustering이 유도되지는

않음을 알 수 있었다.

CaS:Pb 박막은 통상적인 형광체들과는 달리 500 - 700°C의 후속 급속 열처리에 의해 발광 특성이 크게 향상되는 경향을 보이지 않았는데 이는 원자층증착법으로 성장한 CaS:Pb 박막이 화학적 조성과 결정성이 이미 안정화되어 있어서 후속 열처리에 의해 크게 변화하지 않기 때문일 것이다.

전자빔 조사에 의한 CaS:Pb 박막의 조성, 결정성, 표면 형상 등의 변화는 통상적인 분석 방법의 감지 한계 내에서는 관찰할 수 없었다. 단지 전자빔을 조사한 형광막의 표면에서 10nm 내외의 탄소오염층이 존재함을 발견하였는데, 이는 CL 측정용 챔버 내의 잔류기체로부터 초래된 것으로 짐작된다. 저전압 전자빔에 의해 CL 강도의 감소를 초래하는 CaS:Pb 재료의 열화는 보다 미세한 결함 또는 이에 의해 생성되는 에너지 준위 등을 감지할 수 있는 방법을 사용하여 분석하여야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 선도기술개발과제로 수행하였으며, 정보통신부의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S. J. Yun, Y. S. Kim, and S.-H. K. Park, Appl. Phys. Lett. 78, 721 (2001).
- [2] S.-H. K. Park, S.-Y. Kang, J.-W. Byun, K.-S. Suh, Y. I. Kang, and S. J. Yun, Proc. of Int'l Display Research Conf./IDW/Asia Display'01(Nagoya, Japan), 2001, pp.1099 - 1102.
- [3] S. Asano, N. Yamashita, and Y. Nakao, Phys. Status Solidi B 89, 663 (1978).
- [4] S. J. Yun, S.-H. K. Park, J.-W. Byun, and K.-S. Suh, Proc. of Int'l Display Manuf. Conf.'02(Seoul, Korea), 2002, pp.277 - 280.