

ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 제작 및 특성

김용천*, 홍범주*, 권상직*, 김경환*, 최형욱*
경원대학교*

Fabrication and characteristics of ZnGa₂O₄ phosphor thin film

Yong-Chun Kim*, Beom-Joo Hong*, Sang-Jik Kwon*, Kyung-Hwan Kim*, Hyung-Wook Choi*
KyungWong Univ.*

Abstract

The ZnGa₂O₄ phosphor target is synthesized through solid-state reactions at the calcine temperature of 700°C and sintering temperature of 1300°C in order to deposit ZnGa₂O₄ phosphor thin film by rf magnetron sputtering system. The ZnGa₂O₄ phosphor thin film is deposited on Si(100) substrate and prepared ZnGa₂O₄ phosphor thin film is annealed by rapid thermal processor(RTP) at 700 °C, 15sec. The x-ray diffraction patterns of ZnGa₂O₄ phosphor target and thin film show the position of (311) main peak. The cathodoluminescence(CL) spectrums of ZnGa₂O₄ phosphor thin film show main peak of 420nm and maximum intensity at the substrate temperature of 500°C and annealing temperature of 700°C 15sec.

Key Words : field emission display(FED), ZnGa₂O₄, phosphor, cathodoluminescence(CL), sputtering

1. 서 론

Field emission display(FED)에 적용 가능한 저전압 형광체로서 스피넬 구조를 갖는 ZnGa₂O₄ 형광체는 optical 밴드갭이 4.4 eV이고 적절한 도핑에 의해 우수한 전도도를 낼 수 있으며 활성제의 첨가 없이도 청색 발광을 나타내는 자체활성 형광체로서 Mn²⁺, Eu³⁺ 등의 도핑에 의해 각각 녹색과 적색 발광을 할 수 있다.[1-5] 또한 ZnGa₂O₄는 산화물계 형광체로서 기존의 고전압 황화물계 형광체의 문제점으로 제시되고 있는 유화물 가스 생성에 의한 음극의 부식 및 산소와의 반응에 의한 발광효율 감소의 문제점을 해결할 수 있다.

한편, 낮은 전압시스템에서 박막 형광체는 분말 형광체에 비해 높은 대비와 분해능을 요구하는 곳에 이용될 수 있고, 미세입자 분말 형광체에 비하여 표면 오염에 상대적으로 덜 민감한 장점을 가지고 있다.[6] 또한 FED 디바이스에 응용 시 재현성과 분해능이 뛰어나고, 분말 입자들의 비산에 의한 미세음극구조의 오염을 방지할 수 있다. 이러한 특징을 가지는 박막 형광체는 고 해상도, 고화질의 디스플레이에 매우 유리하지만 낮은 휘도 때문에 디바이스에의 적용에 문제점이 있다.

본 연구에서는 고상반응으로 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치로 기판온도에 따라 ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 제작하였고, 제작된 형광체 박막은 rapid thermal processor(RTP)를 사용하여 700°C에서 15초간 열처리하였으며, 이에 따른 결정구조 및 발광특성을 분석하였다.

2. 실험

ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하기 위하여 ZnO(99.99%, 고순도화학연구소)와 Ga₂O₃(99.99%, 고순도화학연구소) 파우더를 1:1(mole ratio)로 혼합하여 24시간 동안 ethanol과 ZrO₂ ball을 이용하여 혼합하였다. 이 혼합물을 drying 과정으로 완전 건조하고 상승온도 5 °C/min로 700°C에서 3시간 동안 하소한 후 furnace에서 냉각하였다. 하소된 파우더는 다시 ball-milling과 drying 과정을 거쳐 2inch disk molder에 넣고 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 타겟은 상승온도 5 °C/min로 1300 °C에서 5시간 동안 소결한 후 furnace에서 냉각하여 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하였다. 본 실험에 사용한 타겟의 제작 과정을 그림 1에 요약하여 나타내었다.

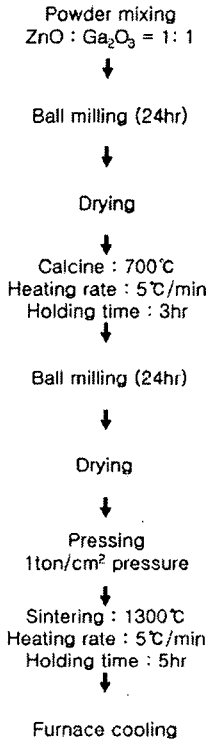


그림 1. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟 제작 순서도.

ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 제작하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. Si(100) 웨이퍼가 기판으로 사용되었고, O₂와 Ar이 작업가스로 사용되었다. 일정 가스비로 10분 동안 챔버를 퍼지한 후, 증착 전 타겟을 Ar 플라즈마로 10분 동안 전처리 스퍼터링한 후 기판과 타겟 사이의 셔터를 열었다. 증착조건은 초기진공 10⁻⁶ Torr, RF power 150 W, O₂ 10%, 타겟 기판간 거리는 7cm로 하였으며, 박막증착은 4mTorr에서 온도(R. T. ~ 500°C)에 따라 수행하였다. 제작된 박막은 700°C에서 15초간 RTP를 사용하여 대기 분위기에서 열처리 하였다.

제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟과 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku사의 x-ray diffractometer(XRD)를 사용하였으며, cathodoluminescence (CL) 측정 장비가 장착된 FEI 사의 environmental scanning electron microscope(ESEM)을 이용하여 250 nm부터 700 nm까지의 발광 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 XRD 패턴과 CL 특성을 그림 2와 그림 3에 각각 나타내었다. JCPDS에서 보고된 바와 같이 (311)에서 주피크를 갖으며, ZnO와 Ga₂O₃의 미반응물이 잔류하지 않는 ZnGa₂O₄ 스피넬의 단일상을 갖는 것을 그림 2로부터 알 수 있다. 또한 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟은 그림 3의 CL 특성으로부터 청색 형광체로 사용이 가능한 370nm 정도의 중심피크와 150nm 정도의 넓은 대역의 청색발광 스펙트럼을 나타내는 것을 알 수 있다.

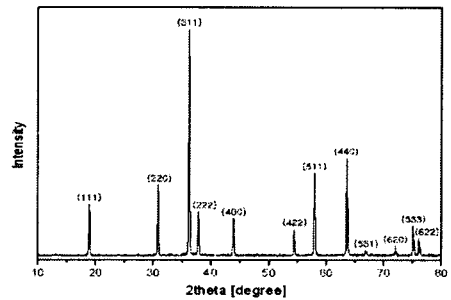


그림 2. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 XRD 패턴.

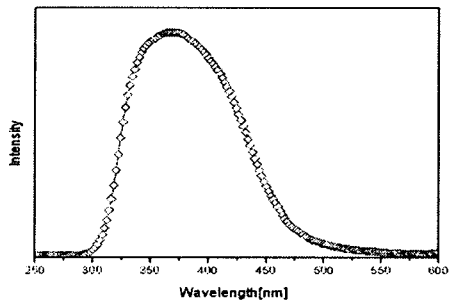


그림 3. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 CL 특성.

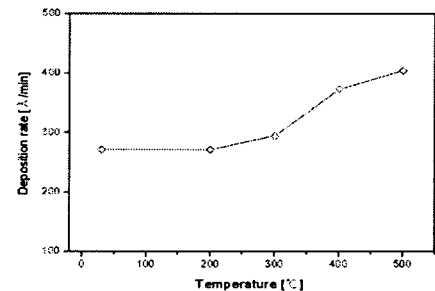


그림 4. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 증착율.

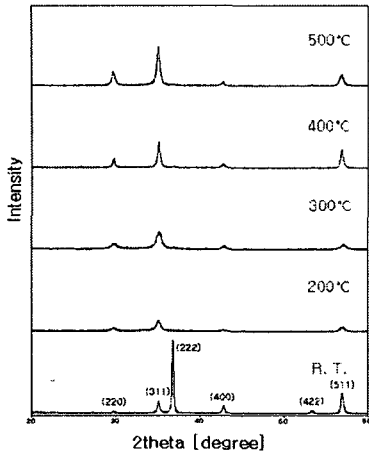


그림 5. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 XRD 패턴(as-deposit).

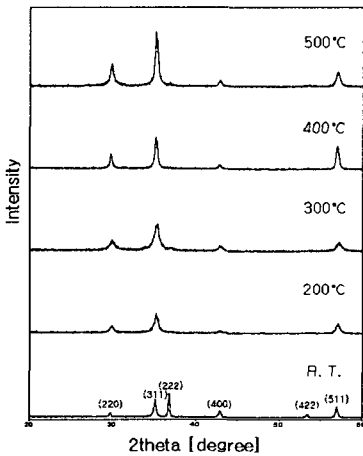


그림 6. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 XRD 패턴(annealing : 700°C, 15sec).

그림 4에 기판온도(R. T. ~ 500°C)에 따라 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 증착율의 변화를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 증착율이 증가하여 500°C에서 최대의 증착율을 나타내었다.

그림 5와 그림6에 기판온도에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 그림 5의 상온에서 제작한 박막의 경우 기판의 우선배향인 (222) 피크가 우세하게 나타나는 것에 비해 200°C 이상의 온도에서는 ZnGa₂O₄ 형광체의 주피크인 (311) 피크가 우세해 지면서 기판온도 증가에 따라 intensity도 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 그림

6으로부터 RTP를 사용하여 700°C에서 15초간 열처리 하였을 때, 모든 기판온도(R. T. ~ 500°C)에서 제작된 박막에서 XRD패턴의 intensity가 증가하였으며, 특히 상온에서 제작한 박막의 경우 (222)의 intensity가 열처리 과정을 거침에 따라 줄어들면서 ZnGa₂O₄ 형광체의 주피크인 (311)이 증가하는 것을 알 수 있다.

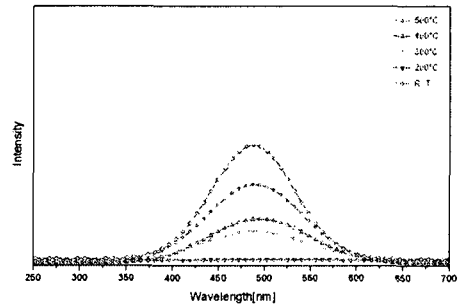


그림 7. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 CL 특성(as-deposit).

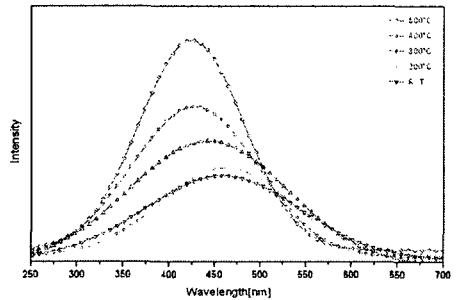


그림 8. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 CL 특성(annealing : 700°C, 15sec).

기판온도에 따라 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 CL 특성을 그림 7에 나타내었다. 상온에서 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막은 CL 특성이 거의 나타나지 않았고, 기판온도가 증가함에 따라 CL intensity가 증가하여 500°C에서 최대값을 나타냈으며, 480nm의 중심피크와 약 200nm 정도의 넓은 대역의 청색 발광 스펙트럼을 나타내었다.

그림 8은 다양한 기판온도에서 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 RTP를 사용하여 700°C에서 15초간 열처리하였을 때의 CL 특성을 나타낸 것이다. 그림 7과 그림 8로부터 열처리를 통해 CL intensity가 증가하여 500°C에서 제작된 형광체 박막을 열

처리하였을 때 최대의 CL intensity를 나타내었으며, 열처리에 따라 중심피크가 470nm에서 420nm로 이동하는 특성을 나타냈다.

열처리에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 CL intensity의 증가는 그림 5와 그림 6에서 비교되는 열처리 전후의 (311) 주피크가 증가하는 것으로부터 알 수 있듯이 열처리를 통한 박막의 결정성 증가가 원인이라고 할 수 있다. 또한 그림 8에서 다양한 온도에서 제작된 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 열처리에 따른 중심피크의 UV 영역으로의 이동은 RTP 챔버내에서 700°C의 온도로 열처리하는 동안 ZnO의 높은 포화 증기압에 의한 손실과 이로 인한 조성의 변화에 기인한 것으로 Zn-deficient (또는 Ga-excess)가 만들어짐에 따라 UV 범위로 이동하는 것이라 할 수 있다.[7]

4. 결론

고상반응을 이용하여 하소 및 소결온도에 따라 $ZnGa_2O_4$ 형광체 타겟을 제작하고, rf 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 온도에 따라 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 제작하였으며, 제작된 형광체 박막을 RTP를 사용하여 700°C에서 15초간 열처리 하였다.

형광체 박막은 증착온도가 증가함에 따라 기판의 우선배향인 (222) 피크가 사라지고, (311)의 주피크가 증가하여 $ZnGa_2O_4$ 의 스피넬 구조의 단일상을 나타내며, 결정성이 우수한 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 제조할 수 있었다. 또한 RTP를 사용하여 열처리함에 따라 (311)의 주피크의 증가와 결정성의 증가를 XRD 패턴을 통하여 관찰하였다.

형광체 박막의 발광특성은 500°C에서 증착하였을 때 480nm 정도의 중심피크와 특성이 가장 우수한 넓은 대역의 청색 발광 스펙트럼을 나타내었다. 제작된 형광체 박막은 RTP로 열처리함에 따라 UV 영역으로 중심피크가 이동하는 특성을 나타냈으며, 발광특성이 더욱 향상되어 500°C에서 증착한 박막이 420nm의 중심피크와 최대의 발광특성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] S. Itho, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto and T. Kishino, "The $ZnGa_2O_4$ Phosphor for

Low-Voltage Blue Cathodoluminescence", J. Electrochem. Soc., 138(5), 1509, 1991

[2] L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown Jr., "Photoluminescence of Mn^{2+} activated $ZnGa_2O_4$ ", J. Electrochem. Soc., 141(7), 1950, 1994

[3] I. J. Hshih, M. S. Feng, K. T. Kuo and P. Lin, "Growth of $ZnGa_2O_4$ phosphor by Radio Frequency Magnetron Sputtering", J. Electrochem. Soc., 141(6), 1617, 1994

[4] C. F. Yu and P. Lin, "Manganese-activated Luminescence in $ZnGa_2O_4$ ", J. Appl. Phys. Vol. 79 No. 9, 7191, 1996

[5] T. K. Tran, W. Park, J. W. Tomm, B. K. Wanger, S. M. Jacobsen, C. J. Summers, P. N. Yocom and S. K. McClelland, "Photoluminescence $ZnGa_2O_4:Mn$ powder phosphor", J. Appl. Phys., 78(9), 5691, 1995

[6] D. W. Smith, A. Vecht, C. S. Gibbons, D. Morton and C. Walding, SID '95 Digest, 619, 1995

[7] Y. J. Lee, S. Nahm, M. H. Kim, K. S. Suh, K. I. Cho, H. J. Yoo and J. D. Byun, "Compositional Dependence of Photoluminescence of $ZnGa_2O_4$ " The Korean Journal of Ceramics, 3[2], 139-143, 1997