

FED용 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟과 박막의 제작 및 특성분석

김용천*, 홍범주*, 김경환*, 박용서*, 최형욱*
경원대학교*

Fabrication and characterization of ZnGa₂O₄ phosphor target and thin film for FED

Yong-Chun Kim*, Beom-Joo Hong*, Kyung-Hwan Kim*, Yong-Seo Park*, Hyung-Wook Choi*
KyungWong Univ.*

Abstract

The ZnGa₂O₄ phosphor target is synthesized through solid-state reactions as calcine and sintering temperature in order to deposit ZnGa₂O₄ phosphor thin film by rf magnetron sputtering system. The ZnGa₂O₄ phosphor thin film is deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate and prepared ZnGa₂O₄ phosphor thin film is annealed by rapid thermal processor(RTP) at 750 °C, 10 sec. 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 target show main peak of 360nm and broad bandwidth of about 180nm.

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

1. 서론

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 적색발광을 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 박막 형광체 제작에 필요한 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 고상반응을 이용하여 하소 온도 및 소결온도를 변수로 제작하여 결정구조 및 발광 특성을 분석하였다. 또한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 제작하였고 rapid thermal processor(RTP)를 사용하여 열처리한 후 이에 따른 결정구조를 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 하소온도(700 °C ~ 1200 °C)에 따라 승온한 후 3시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 ZnGa₂O₄ 파우더를 하소하였다. 하소된 ZnGa₂O₄ 파우더는 다시 ball-milling과 drying 과정을 거쳐 타겟을 제작하기 위해 적당한 크기의 molder에 넣고 1ton/cm²의 압력을 가하여 disc모양으로 성형하였다. 성형된 타겟은 상승온도 5 °C/min로 소결온도(1200 °C ~ 1500 °C)까지 승온한 후 5시간 동안 유지하고

furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하였다. 본 실험에 사용한 타겟의 제작 과정을 그림 1에 요약하여 나타내었다.

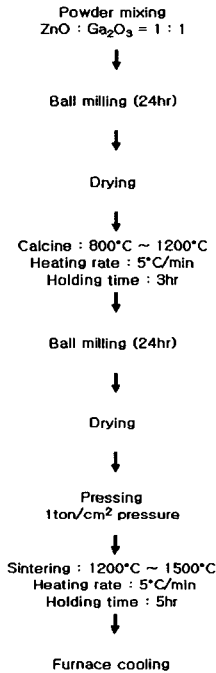


그림 1. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟 제작 순서도.

ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 제작하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. Pt/Ti/SiO₂/Si 웨이퍼가 기판으로 사용되었고, O₂ 와 Ar이 작업가스로 사용되었다. 일정 가스비로 10분 동안 챔버를 퍼지한 후, 증착 전 타겟을 Ar 플라즈마로 30분 동안 전처리 스퍼터링 한 후 기판과 타겟 사이의 셔터를 열었다. 증착조건은 초기 진공 10⁻⁶ Torr, RF power 150 W, O₂ 10%, 타겟 기판간 거리는 5cm 로 하였으며 박막증착은 4 mTorr에서 수행하였다. 증착된 박막은 750 °C에서 10초간 RTP를 사용하여 열처리 하였다.

제작된 타겟과 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku사의 x-ray diffractometer(XRD)를 사용하였으며, cathodoluminescence(CL) 측정 장비가 장착된 FEI사의 environmental scanning electron microscope (ESEM)을 이용하여 SEM 이미지를

관찰하고, 250 nm부터 600 nm까지의 발광 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 ZnGa₂O₄ 형광체 파우더의 소결 온도에 따른 XRD 패턴을 그림 2에 나타내었다. 700 °C에서 반응이 시작되어 800 °C에서는 JCPDS에서 보고된 ZnGa₂O₄ 형광체의 특성과 같이 (311)에서 주 피크를 갖지만 미반응물인 ZnO 및 Ga₂O₃가 잔류함에 따라 ZnO 및 Ga₂O₃의 피크들이 존재하게 된다. 그러나 1000 °C까지 소결 온도가 올라감에 따라 ZnO 및 Ga₂O₃의 피크들이 사라지고 ZnGa₂O₄의 스피넬 구조를 갖는 상이 거의 형성되면서 주 피크인 (311)의 intensity가 증가하며 1200 °C에서는 1000 °C에서 나타난 ZnGa₂O₄의 상보다 X선 산란강도가 매우 강하게 나타나게 되는 것을 확인하였다. ZnGa₂O₄의 생성이 700 °C 근처에서 시작되어 1200 °C에서 생성반응이 완료된다고 S. Itoh[1] 등이 보고한 바와 일치하며 이 결과로부터 1200 °C에서 소결한 시료가 그 이하의 온도에서 소결한 시료보다 결정성이 좋은 ZnGa₂O₄가 얻어짐을 알 수 있다.

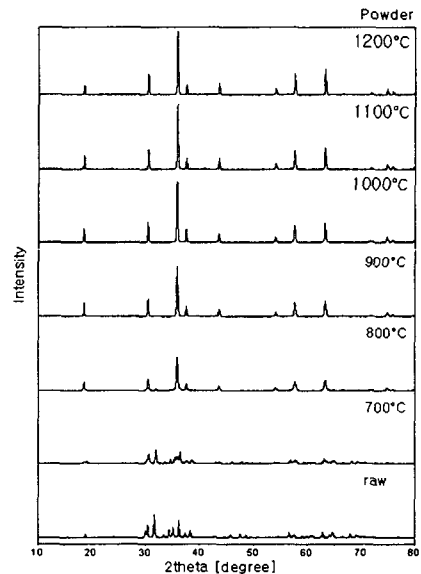


그림 2. ZnGa₂O₄ 파우더의 소결온도에 따른 XRD 패턴.

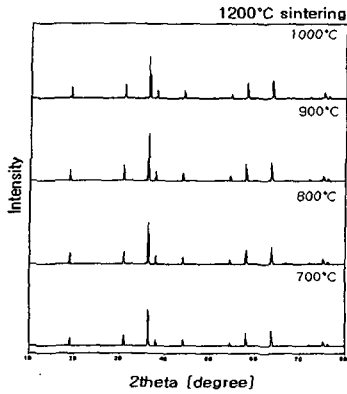


그림 3. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 하소온도에 따른 XRD 패턴.

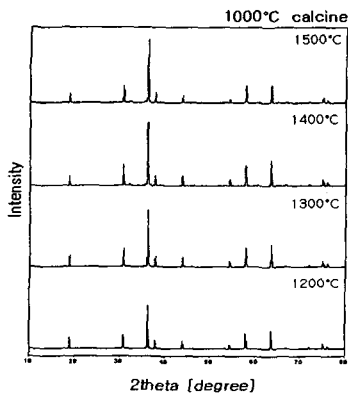


그림 4. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 소결온도에 따른 XRD 패턴.

그림 3은 하소온도(700 °C ~ 1000 °C)에 따라 3시간 동안 하소한 후 1200 °C에서 5시간 동안 소결하여 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 XRD 패턴을 나타내는 것이다. 1200 °C로 소결함에 따라 하소온도와 관계없이 ZnGa₂O₄ 단일상의 생성이 완전하게 이루어지는 것을 XRD 패턴으로 부터 알 수 있다. 이는 1200 °C의 소결온도가 미반응물이 잔류하고 있는 파우더의 ZnGa₂O₄ 단일상의 생성반응에 작용하기 때문이다.

그림 4는 1000 °C에서 3시간 동안 하 하여 소결 온도(1200 °C ~ 1500 °C)에 따라 5시간 동안 소결하여 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 XRD 패턴을 나타내는 것이다. 소결온도가 증가함에 따라

ZnGa₂O₄의 XRD 패턴의 intensity가 1300 °C 이상에서 포화되어 비슷하게 나타났다.

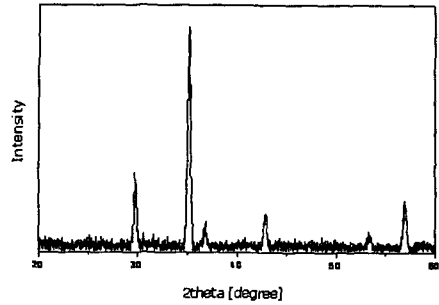


그림 5. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD 패턴.

제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착한 후 RTP를 이용하여 열처리한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD 패턴을 그림 5에 나타내었다. ZnGa₂O₄ 형광체 파우더나 타겟과 같이 (311)의 주 피크를 갖으며 ZnGa₂O₄의 단일상을 갖는 것을 알 수 있다.



그림 6. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 SEM 이미지.

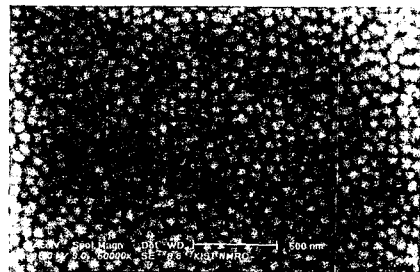


그림 7. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 SEM 이미지.

제작된 타겟은 흰색이며 그림 6과 그림 7은 각각 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟과 이를 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 SEM 이미지이다.

그림 6으로부터 하소 및 소결과정을 거쳐 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 입자 지름이 1 μm ~ 2 μm 정도로 비교적 규칙적인 배열을 갖는 것을 알 수 있으며, 그림 7로부터 스퍼터링에 의해 증착된 ZnGa₂O₄ 형광체 박막은 약 100 μm 정도의 균일한 크기의 그래인을 갖는 것을 알 수 있다.

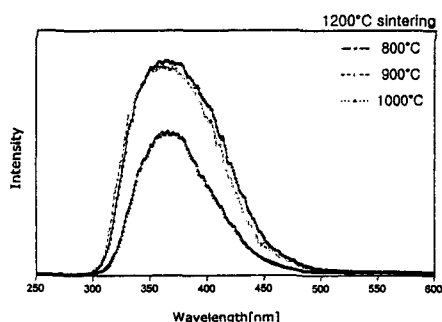


그림 8. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 하소온도에 따른 CL 특성.

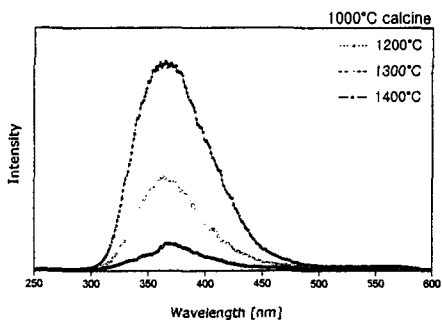


그림 9. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 소결온도에 따른 CL 특성.

그림 8은 하소온도(800 °C ~ 1000 °C)에 따라 3 시간 동안 하소한 후 1200 °C에서 5시간 동안 소결하여 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 CL 발광 특성을 250 nm부터 600 nm까지 측정된 그래프이며, 그림 9는 1000 °C에서 3시간 하소하여 하소온도(1200 °C ~ 1500 °C)에 따라 5시간 동안 소결하여 제

작한 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 CL 특성을 측정된 그래프이다. 모든 시료가 360 nm의 중심피크와 180 nm 정도로 넓은 대역의 청색발광 스펙트럼을 나타냈으며 하소 온도 및 소결 온도가 올라감에 따라 CL의 intensity가 작게 나타났다.

4. 결 론

ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 제작을 위하여 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하였다. XRD 패턴을 통해 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟 및 박막이 (311)의 주피크를 갖는 것을 확인하였으며 SEM 이미지를 통해 결정 성장을 관찰하였다. CL 측정을 통하여 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 발광특성을 측정하였으며, 360 nm의 중심피크와 180 nm 정도로 넓은 대역의 청색발광 스펙트럼을 나타냈다.

참고 문헌

- [1] S. Itho, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto and T. Kishino, "The ZnGa₂O₄ 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 Mn²⁺ activated ZnGa₂O₄", J. Electrochem. Soc., 141(7), 1950, 1994
- [3] I. J. Hshih, M. S. Feng, K. T. Kuo and P. Lin, "Growth of ZnGa₂O₄ phosphor by Radio Frequency Magnetron Sputtering", J. Electrochem. Soc., 141(6), 1617, 1994
- [4] C. F. Yu and P. Lin, "Manganese-activated Luminescence in ZnGa₂O₄", 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 ZnGa₂O₄: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