

기판온도 및 Annealing에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 특성

Characteristics of ZnGa₂O₄ Phosphor Thin Film with Temperature of Substrate and Annealing

김용천¹, 홍범주¹, 권상직¹, 이달호¹, 김경환¹, 박용서¹, 최형욱^{1,a}
(Yong-Chun Kim¹, Beom-Joo Hong¹, Sang-Jik Kwon¹, Dal-Ho Lee¹, Kyung-Hwan Kim¹,
Yong-Seo Park¹, and Hyung-Wook Choi^{1,a})

Abstract

A ZnGa₂O₄ phosphor target was synthesized through solid-state reactions at a calcine temperature of 700 °C and sintering temperature of 1300 °C in order to deposit ZnGa₂O₄ phosphor thin film at various temperature using rf magnetron sputtering system. A ZnGa₂O₄ phosphor thin film was deposited on Si(100) substrate and annealed by a rapid thermal processor(RTP) at 700 °C, for 15 sec. The x-ray diffraction patterns of ZnGa₂O₄ phosphor target and thin film showed the main peak (311) direction. ZnGa₂O₄ thin film has better crystalization due to as function of increasing substrate and annealing temperature. The cathodoluminescence(CL) spectrums of ZnGa₂O₄ phosphor thin film showed the main peak 420 nm wavelength and the maximum intensity at the substrate temperature of 500 °C and annealing temperature of 700 °C, for 15 sec.

Key Words : ZnGa₂O₄, Phosphor, Rf magnetron sputtering, Cathodoluminescence(CL)

1. 서 론

음극선관(Cathode ray tube)과 동일한 구동원리를 가지는 차세대 평판 디스플레이(flat panel display)인 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 유해물 가스 생성에 의한 음극의 부식 및 산소와의 반

응에 의한 발광효율 감소의 문제점을 해결할 수 있다[6].

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[7,8]. 또한 FED 디바이스에 응용 시 재현성과 분해능이 뛰어나고, 분말 입자들의 비산에 의한 미세음극구조의 오염을 방지할 수 있다. 이러한 특징을 가지는 박막 형광체는 고 해상도, 고회절의 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 제작하여 결정구조 및 발광 특성을 분석하였다. 또한 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 박막은 rapid thermal processor (RTP)를 사용하여 700 °C에서 15 초간 열처리하였으며, 이에 따른 결정구조 및 발광특성을 분석하였다.

1. 경원대학교 전자전기정보공학부
(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65)
a. Corresponding Author : chw@kyungwon.ac.kr
접수일자 : 2004. 12. 6
1차 심사 : 2004. 12. 27
심사완료 : 2005. 1. 14

2. 실험

ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하기 위하여 ZnO (99.99 %, 고순도화학연구소)와 Ga₂O₃(99.99 %, 고순도화학연구소) 파우더를 1 : 1(몰비)로 혼합하여 24시간 동안 에탄올과 ZrO₂ ball을 이용하여 혼합하였다. 이 혼합물을 100 °C 오븐에서 완전 건조하고 furnace에서 상승온도 5 °C/min로 700 °C에서 3시간 동안 하소한 후 냉각하였다. 하소된 파우더는 다시 ball-milling과 drying 과정을 거쳐 금속 molder에 넣고 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 타겟은 상승온도 5 °C/min로 1300 °C에서 5시간 동안 소결한 후 furnace에서 냉각하여 2 inch의 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하였다. 본 실험에 사용한 타겟의 제작 과정을 그림 1에 요약하여 나타내었다.

ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 제작하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다.

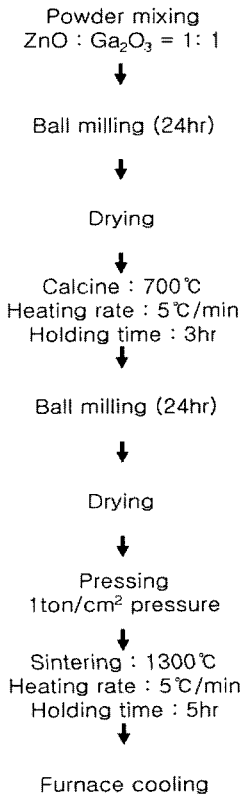


그림 1. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟 제작 순서도.
Fig. 1. Fabrication process of ZnGa₂O₄ target.

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 7 cm로 하였으며, 박막증착은 4 mTorr에서 온도(실온 ~ 500 °C)에 따라 수행하였다. 제작된 박막은 700 °C에서 15초간 RTP를 사용하여 대기 분위기에서 열처리 하였다.

제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 결정학적 특성은 Rigaku사의 XRD(X-ray diffractometer)로 X-ray는 CuKα 선 파장 1.5406 Å으로 40 KeV, 20 mA의 조건으로 측정하였으며, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)의 diffraction file을 이용하여 결정성을 확인하였다. 또한 160~2000 nm 정도의 파장 범위에서 전자의 충격에 의해 시료에서 방출되는 빛인 Cathodoluminescence(CL)를 측정할 수 있는 Catan사의 Mono-CL과 EDAX사의 energy dispersive analysis of X-ray Spectroscopy가 장착된 FEI사의 ESEM (Environmental Scanning electron microscope, XL-30 FEG) 장치를 통하여 박막의 발광특성, 정성·정량분석, 그리고 미세구조를 각각 분석하였다.

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 갖고, ZnO와 Ga₂O₃의 미반응물이 잔류하지 않으며, ZnGa₂O₄ 스피넬의 단일상을 갖는 것을 그림 2로부터 알 수 있다. 또한 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟은 그림 3의 CL 특성으로부터 청색 형광체로 사용이 가능한 370 nm 정도의 중심피크와 150 nm 정도의 넓은 대역의 청색발광 스펙트럼을 나타내는 것을 알 수 있다.

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

그림 5와 그림6에 기판온도에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD 패턴을 나타내었다.

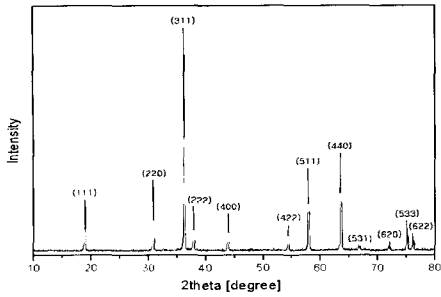


그림 2. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD patterns of ZnGa₂O₄ target.

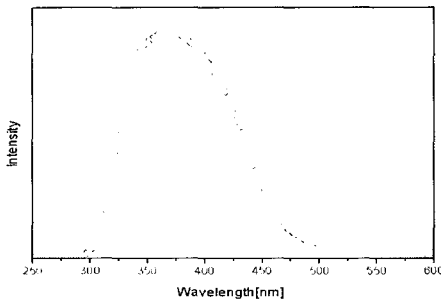


그림 3. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 CL 특성.
Fig. 3. CL of ZnGa₂O₄ target.

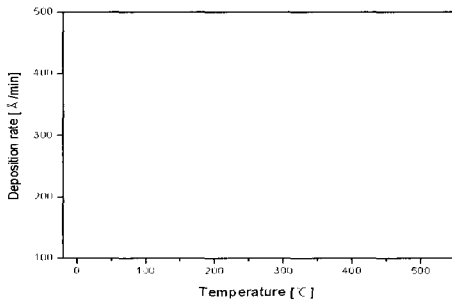


그림 4. 기판 온도에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 증착율.
Fig. 4. Deposition rate of ZnGa₂O₄ thin film as substrate temperature.

그림 5의 상온에서 제작한 박막의 경우 기판의 우선적인 증착 방향(preferred orientation)인 (222) 피크가 우세하게 나타나는 것에 비해 200 °C 이상의 온도에서는 ZnGa₂O₄ 형광체의 주피크인 (311) 피크가 우세해 지면서 기판온도 증가에 따라 세기

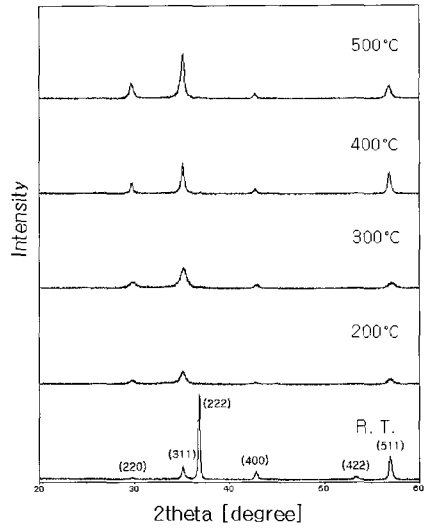


그림 5. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 XRD 패턴(as-deposit).
Fig. 5. XRD patterns of ZnGa₂O₄ thin film as temperature(as-deposit).

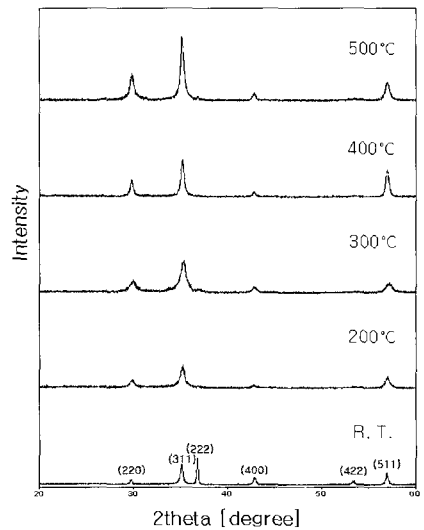


그림 6. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 XRD 패턴(annealing : 700 °C, 15 sec).
Fig. 6. XRD patterns of ZnGa₂O₄ thin films as a function of deposition temperature.

도 증가하는 것을 알 수 있다[9]. 또한 그림 6으로부터 RTP를 사용하여 700 °C에서 15초간 열처리 하였을 때, 모든 기판온도(R. T. ~500 °C)에서 제

작된 박막에서 XRD패턴의 세기가 증가하였으며, 특히 상온에서 제작한 박막의 경우 (222)의 세기가 열처리 과정을 거침에 따라 줄어들면서 ZnGa₂O₄ 형광체의 주피크인 (311)이 증가하는 것을 알 수 있다.

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 세기가 증가하여 500 °C에서 최대값을 나타냈으며, 480 nm의 중심피크와 약 200 nm 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 세기가 증가하여 500 °C에서 제작된 형광체 박막을 열처리하였을 때 최대의 CL 세기를 나타내었으며, 열처리에 따라 중심피크가 470 nm에서 420 nm로 이동하는 특성을 나타냈다.

그림 9는 다양한 기판온도에서 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 RTP를 사용하여 700 °C에서 15초간 열처리하였을 때의 Ga/Zn ratio를 나타낸다. 상온에서 제조한 후 열처리한 박막은 Ga/Zn atomic ratio가 2.1을 나타내며, 기판 온도가 증가함에 따라 Ga/Zn atomic ratio도 증가하여 500 °C의 기판 온도에서 제조한 후 열처리한 박막이 최대의 Ga/Zn atomic ratio를 나타냈다.

열처리에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 CL 세기의 증가는 그림 5와 그림 6에서 비교되는 열처리

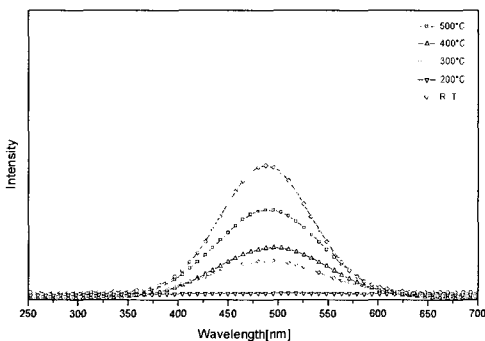


그림 7. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 CL 특성(as-deposit).
 Fig. 7. CL of ZnGa₂O₄ thin film as a function of deposition temperature(as-deposit).

전후의 (311) 주피크가 증가하는 것으로부터 알 수 있듯이 열처리를 통한 박막의 결정성 증가가 원인이라고 할 수 있다. 또한 그림 8의 다양한 온도에서 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 열처리에 따른 중심피크의 UV 영역으로의 이동은 그림 9에서 기판온도의 증가에 따라 Ga/Zn ratio가 증가하는 것으로부터 RTP 챔버 내에서 700 °C의 온도로 열처리하는 동안 Ga에 비하여 상대적으로 높은 Zn의 높은 포화 증기압에 의한 손실과 이로 인해 Zn-deficient (또는 Ga-excess)가 만들어짐에 따라 UV 범위로 이동하는 것이라 할 수 있다[2].

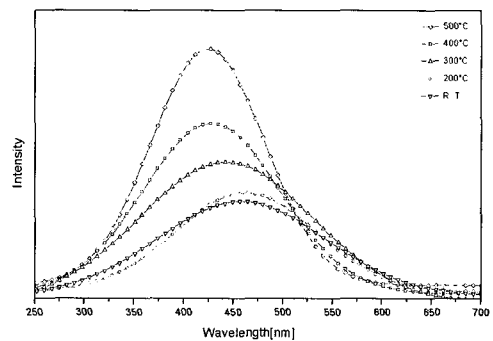


그림 8. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 CL 특성(annealing : 700 °C, 15 sec).
 Fig. 8. CL of ZnGa₂O₄ thin film as a function of deposition temperature(annealing : 700 °C, 15 sec).

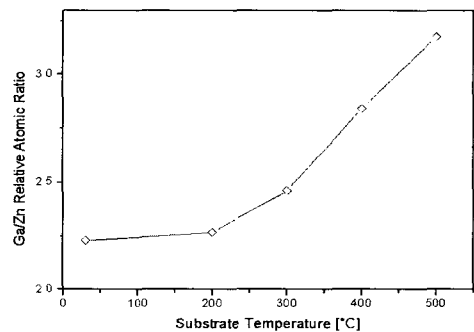


그림 9. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 온도에 따른 Ga/Zn atomic ratio (annealing : 700 °C, 15 sec).
 Fig. 9. Ga/Zn atomic ratio of ZnGa₂O₄ thin film as a function of deposition temperature (annealing : 700 °C, 15 sec).

4. 결 론

고상반응을 이용하여 $ZnGa_2O_4$ 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 기판온도가 증가함에 따라 기판의 우선적인 증착 방향인 (222) 피크가 사라지고, (311)의 주피크가 증가하여 500 °C일 때 $ZnGa_2O_4$ 의 스피넬 구조의 단일상을 나타내며, 결정성이 우수한 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 제조할 수 있었다. 또한 RTP를 사용하여 열처리함에 따라 (311)의 주피크는 더욱 증가하여 500 °C에서 증착한 박막이 최대를 나타내었다.

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

감사의 글

본 연구는 경원대학교 경기도 지역협력연구센터(KRRC)를 통하여 경기도로부터 지원받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 음현중, 김성우, 이임렬, “ $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체의 표면 코팅에 따른 음극선 발광특성”, 전기전자재료학회 1999추계학술대회논문집, p. 590, 1999.
- [2] S. Itho, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto, and T. Kishino, “The $ZnGa_2O_4$ phosphor for low-voltage blue cathodoluminescence”, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 5, p. 1509, 1991.
- [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. Electro-

- chem. Soc., Vol. 141, No. 6, p. 1617, 1994.
- [4] C. F. Yu and P. Lin, “Manganese-activated luminescence in $ZnGa_2O_4$ ”, J. Appl. Phys., Vol. 79, No. 9, p. 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., Vol. 78, No. 9, p. 5691, 1995.
- [6] 김세현, 한태수, 이상근, 정천기, “Bi, Ce가 도핑된 YAG 형광체의 발광특성”, 전기전자재료학회 1999추계학술대회논문집, p. 525, 1999.
- [7] 정영호, 김영진 “ $ZnGa_2O_4$ 박막형광체 성장에 관한 연구”, 한국세라믹학회논문지, 35권, 2호, p. 146, 1998.
- [8] 한진만, 장건익, “RF Magnetron Sputtering법에 의한 FED용 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 박막제조 및 특성분석”, 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 776, 2000.
- [9] Chang Feng Yu and Pang LIN, “Luminescent Characteristics of $ZnGa_2O_4:Mn$ Phosphor Thin films Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering”, J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 11, p. 5726, 1996