

박막형 ZnGa₂O₄:Mn 산화물 형광체의 음극선루미네선스와 구조적 특성에 관한 연구

김주한^{1*} · Paul H. Holloway²

¹영남대학교 신소재공학부, 경북 712-749

²플로리다대학교 재료공학과, Gainesville FL 32608

(논문접수일 : 2006년 7월 24일)

본 연구에서는 박막형 ZnGa₂O₄:Mn 산화물 형광체의 음극선루미네선스 특성과 구조적 성질에 대하여 field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), photoluminescence (PL), 그리고 cathodoluminescence (CL) 방법을 이용하여 조사하였다. ZnGa₂O₄:Mn 형광체 타겟으로부터 Mn²⁺ 이온의 ⁴T₁ → ⁶A₁ 전이에 의한 506nm 파장에서의 PL emission 스펙트럼이 관찰되었다. 색좌표는 x = 0.09, y = 0.67 이었다. ZnGa₂O₄:Mn 박막의 여기 스펙트럼은 Mn²⁺ 이온 흡수에 의한 294 nm의 피크 파장을 나타내었다. 낮은 압력에서 증착한 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막은 고밀도의 치밀한 단면구조를 보였고, 높은 세기의 음극선루미네선스가 505 nm 피크 파장에서 나타났다. 표면 거칠기가 음극선루미네선스의 세기에 미치는 영향은 관찰되지 않았다.

주제어 : 전계방출디스플레이, 음극선루미네선스, RF 마그네트론 스퍼터링법, 산화물형광체

1. 서 론

FED (field emission display)는 기존의 CRT (cathode ray tube)와 유사한 원리를 이용한 자체발광형 디스플레이이다. FED는 CRT의 장점인 빠른 응답속도, 광시야각, 넓은 작동온도범위와 고휘도 특성과 더불어서 경량, 박형, 평판형의 장점을 가지고 있어 차세대 평판디스플레이기술로서 꾸준히 주목을 받아오고 있다 [1, 2]. FED의 주요 문제점으로 지적되었던 음극의 경우에는 카본 나노튜브와 나노캡기술을 적용하는 등 기술적 발전을 보이고 있다 [3]. 그러나 고효율 장수명의 형광체의 개발은 여전히 해결해야 할 문제점으로 지적되고 있다. 특히 저전압 FED에서는 음극선의 형광체 침투 깊이가 작으므로 여기되는 부분이 형광체의 표면근처로 제한되어 발광효율이 낮아지고, 표면에서의 화학반응이 형광체의 효율과 수명에 큰 영향을 미치게 되는 문제점이 발생한다 [1]. 주로 사용되는 ZnS, SrGa₂S₄ 등과 같은 황화물 계열의 형광체는 고휘도의 장점이 있으나, 음극선에 의하여 형광체표면의 특성이 저하되는 문제점이 있다.

그림 1에 나타난 바와 같이 가속전압 2 kV, 전류 3 mA의 음극선에 의하여 ZnS:Mn 형광체 박막 표면에 수 많은 dark area가 생성됨을 알 수 있다. 그림 2에서는 음극선에 노출된 부분과 노출되지 않은 부분의 표면조직의 차이가 분명하게 나타난다. 음극선에 노출되었던 부분에서 표면조직이 훼손된 부분이 발생함을 알 수 있다.

산화물형광체는 황화물에 비해서 화학적, 열적으로 안정하고, 부식성 가스를 방출하지 않으며, 합성이 상대적으로 쉽다는 장점이 있다 [2, 4]. 또한 박막형의 산화물형광체는 분말형과 비교하여 outgassing이 적으므로, FED 패널 내부의 진공도 저하문제를 줄일 수 있다 [1]. 다양한 산화물형광체중에서 특히 ZnGa₂O₄:Mn은 우수한 색순도와 높은 효율을 나타내며, 전기전도도가 높으므로 형광체표면에서 전하축적에 의한 효율저하의 문제점이 적은 것으로 알려져 있다 [5-7]. 이에 본 연구에서는 ZnGa₂O₄:Mn 타겟을 제조하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnGa₂O₄:Mn 산화물 형광체 박막을 증착하였으며, 발광특성과 구조적 성질의 상호관계에 관하여 조사하였다.

* [전자우편] joohan@cbnu.ac.kr

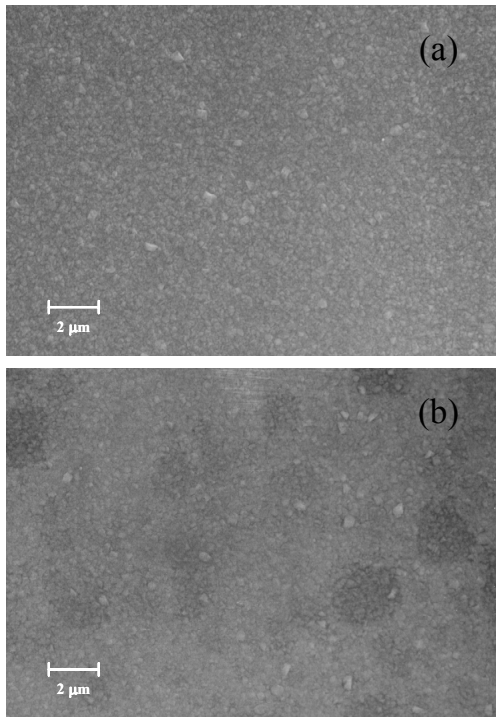


Fig. 1. Scanning electron microscopy images of thin film ZnS:Mn phosphors. The condition of electron beam was 2 kV, 3 mA, 272 A/cm², 0.545 W/cm², 1x10⁻⁶ Torr (a) before e-beam exposition (b) after e-beam exposition.

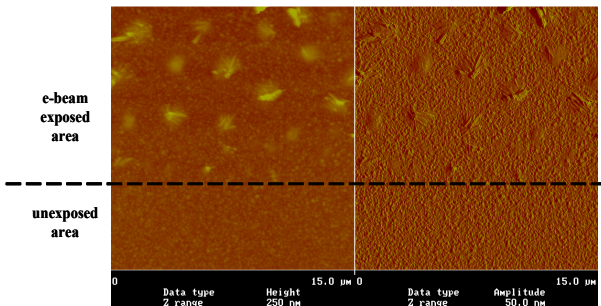


Fig. 2. Atomic force microscopy images of thin film ZnS:Mn phosphors. The condition of electron beam was 2 kV, 3 mA, 272 A/cm², 0.545 W/cm², 1x10⁻⁶ Torr

II. 실험 방법

RF (radio frequency) 마그네트론 스퍼터 증착법을 이용하여 silicon 기판 위에 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막을 증착하였다. 스퍼터증착용 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 타겟은 ZnO (순도 99.999%), Ga₂O₃ (순도 99.999%), MnO₂ (순도 99.999%) 분말을 출발물질

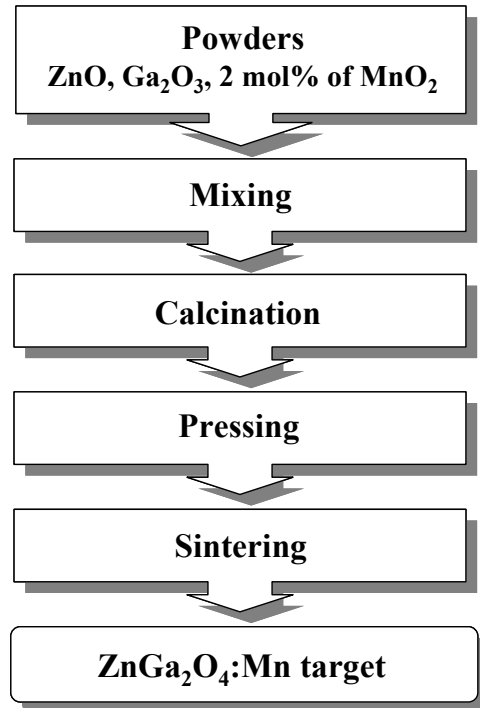


Fig. 3. Flow chart of the procedure for ZnGa₂O₄:Mn oxide target fabrication

로 사용하여 정확한 무게 비로 조성을 결정하여 제조하였다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 분말을 24시간 동안 혼합한 후, 800°C에서 12시간 동안 공기분위기에서 하소하였다. 디스크모양으로 성형한 후, 1000 °C에서 5시간 동안 소결하여 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 타겟을 제조하였다. 스퍼터 챔버의 초기진공은 1 × 10⁻⁶ Torr 이하로 하였다. 스퍼터 증착 시 고순도 아르곤 가스와 산소가스의 유량비는 7:3으로 유지하였다.

증착 시 작업압력의 변화에 따른 발광특성변화를 관찰하기 위하여 작업압력을 변화시켰다. 기판은 p-type Si (100)방향 웨이퍼를 사용하였고, 증착 전 TCE, 아세톤, 메탄올 용액으로 초음파 세척하였다. 증착 후 열처리는 800°C에서 3시간 동안 대기 중에서 수행하였다. 증착된 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막의 두께는 Tencor P-2 profilometer를 이용하여 측정하였고, 표면형상과 단면조직은 field emission scanning electron microscopy (JEOL JSM 6335F)으로 관찰하였으며, RMS (root mean square) 표면 거칠기는 atomic force microscopy (Nanoscope III)를 이용하여 조사하였다. PL 발광 스펙트럼의 색좌표는 Photo Research model PR-650 spectrometer로 측

정하였다. 상온에서의 음극선루미네선스 특성은 가속 전압 5 kV, 전류밀도 5×10^{-5} A/cm², 직경 2 mm 크기의 전자빔을 이용하여 분석하였다. 음극선루미네선스 측정 챔버의 진공도는 2×10^{-7} Torr 이하였다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1. ZnGa₂O₄:Mn 형광체 타겟의 발광 특성

그림 4(a)는 본 실험에서 제조한 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 타겟의 photoluminescence (PL) emission 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림으로부터 알 수 있듯이, 고순도의 강한 녹색 발광을 보였으며 최대 발광 피크의 파장은 506 nm임을 확인할 수 있다. CIE (Commission Internationale d'Eclairage) chromaticity diagram의 색좌표는 $x = 0.09$, $y = 0.67$ 이었다. 녹색 발광스펙트럼의 506 nm 피크는 스핀넬 ZnGa₂O₄상의 tetrahedral Zn 격자자리에 있는 Mn²⁺ 이온의 ⁴T₁ 준위로부터 ⁶A₁ 준위로의 전이에 기인한 것으로 보고되었다 [2]. 395~415nm와 680~780nm의 파장에 걸쳐서 나타나는 상대적으로 작은 발광강도를 가지는 봉우리들은 그림 4(b)로부터 알 수 있듯이,

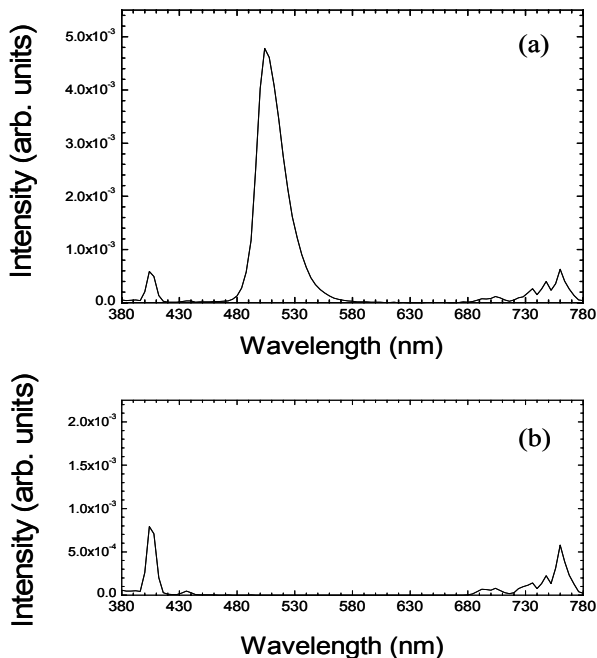


Fig. 4. (a) Photoluminescence spectrum of the ZnGa₂O₄:Mn oxide phosphor target, (b) Background spectrum of the UV lamp

ZnGa₂O₄ 호스트, Mn⁴⁺ 이온, 산소공공 등에 기인한 타겟으로부터의 발광이 아니라 자외선램프에 의한 background 스펙트럼인 것으로 확인되었다.

3.2. 박막형 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 구조적 특성

그림 5는 다양한 작업압력에서 증착된 박막형 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 단면사진이다. 그림 5 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 20 mTorr에서 증착된 박막은 columnar 구조를 보이는데, 이것은 높은 작업압력에서의 스퍼터증착 시 낮은 adatom mobility와 atomic self-shadowing에 기인한 것으로 생각된다 [8]. 그림 5 (b)에 나타난 바와 같이 10 mTorr에서 증착된 박막은 여전히 columnar 구조를 보이고 있으나, 20 mTorr에서 증착된 박막의 경우보다 치밀해졌음을 알 수 있다. 2 mTorr에서 증착된 박막은 그림 5 (c)에서 알 수 있듯이 단면구조가 매우 치밀한 고밀도의 조직을 보이고 있다.

3.3. 박막형 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 발광 특성

박막형 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 excitation과 emis-

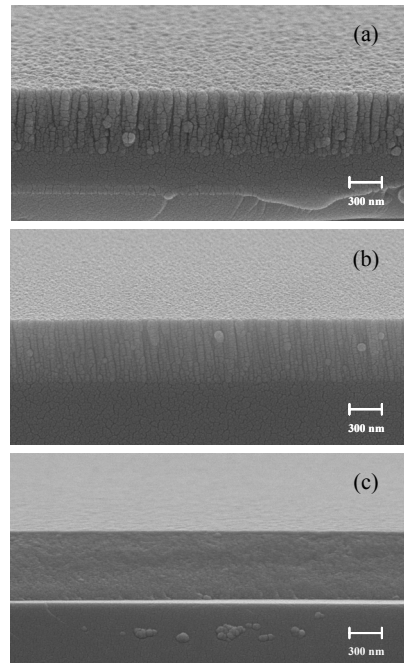


Fig. 5. Field emission scanning electron microscopy images of thin film ZnGa₂O₄:Mn oxide phosphors deposited at (a) 20 mTorr, (b) 10 mTorr, and (c) 2 mTorr.

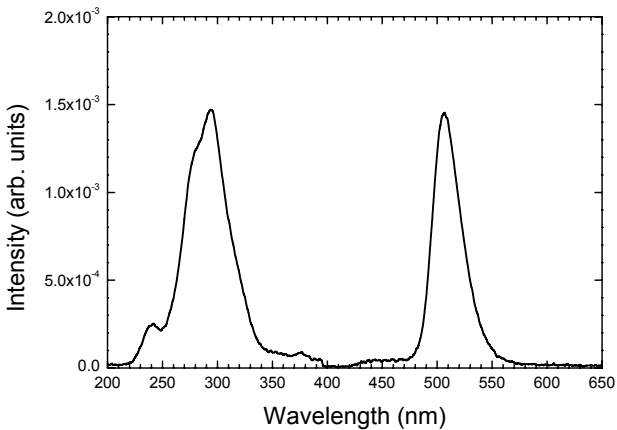


Fig. 6. Excitation monitored at 506 nm and emission excited at 294 nm spectra of thin film ZnGa₂O₄:Mn oxide phosphor.

sion 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다. 피크 excitation 파장은 294 nm이고 이것은 Mn²⁺ 이온 흡수에 의한 것으로 보인다 [2]. 그림 7에 박막형 ZnGa₂O₄:Mn 형광체로부터 얻은 음극선루미네선스 스펙트럼을 나타내었다. 앞에서 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 타겟과 박막으로부터 관찰된 PL emission 스펙트럼과 거의 일치함을 알 수 있다. Blue 파장 영역에서 나타나는 ZnGa₂O₄ 호스트로부터의 발광은 관찰되지 않았다. 또한 red 파장 영역에서 나타나는 Mn⁴⁺ 이온과 산소공공에 기인한 발광도 없음을 알 수 있다. 최대 녹색 발광피크의 파장은 505 nm로 확인되었고, 이것은 Mn²⁺ 이온의 ⁴T₁ → ⁶A₁ 전이에 의한 것이다. 그림 8에 작업압력변화에 따른 음극선루미네선스 세기의 변화를 보였다. 모든 시편이 동일조건하에 열처리되었는데도 불구하고 낮은 작업압력에서 제조한 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막으로부터의 음극선루미네선스의 세기가 더 크다는 것을 알 수 있다.

한편 음극선루미네선스의 세기에 미치는 박막의 표면 거칠기의 영향을 살펴보기 위하여 AFM분석을 이용하여 RMS (root mean square) surface roughness를 측정하였다. 2, 10, 20 mTorr에서 증착한 후, 동일조건에서 열처리한 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막의 표면 거칠기는 각각 4.1, 3.5, 5.1 nm로 측정되었다. 따라서 본 연구에서 관찰된 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막의 음극선루미네선스의 강도변화는 박막의 표면 거칠기와는 큰 상관관계가 없음을 알 수 있다. 그러므로 낮은 작업압력에서 얻어진 높은 세기

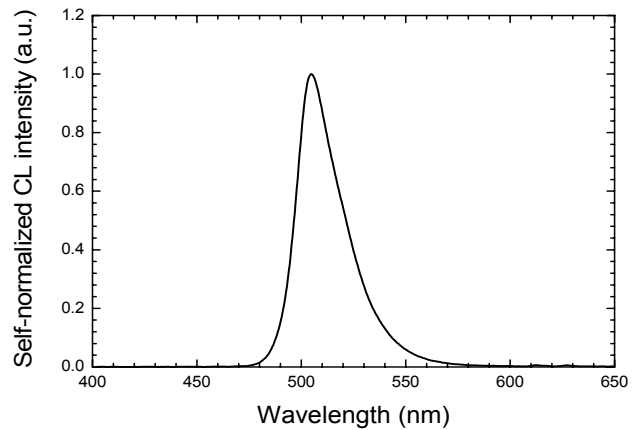


Fig. 7. Cathodoluminescence spectrum of thin film ZnGa₂O₄:Mn oxide phosphor deposited at 2 mTorr, and subsequently annealed at 800°C for 3 hours in air. The vacuum pressure, electron beam energy, and current density were $< 2 \times 10^{-7}$ Torr, 5 keV, 5×10^{-5} A/cm², respectively.

의 음극선루미네선스는 앞에서 살펴본 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막의 구조적 특성과 관계가 있다고 볼 수 있다. 낮은 작업압력에서 증착한 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막의 경우에 고밀도의 매우 치밀한 박막조직을 가짐으로써 높은 음극선루미네선스 강도를 보이는 것으로 생각된다. 음극선 조사로 인한 표면조직변화는 본 실험에서의 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막에서는 관찰되지 않았다.

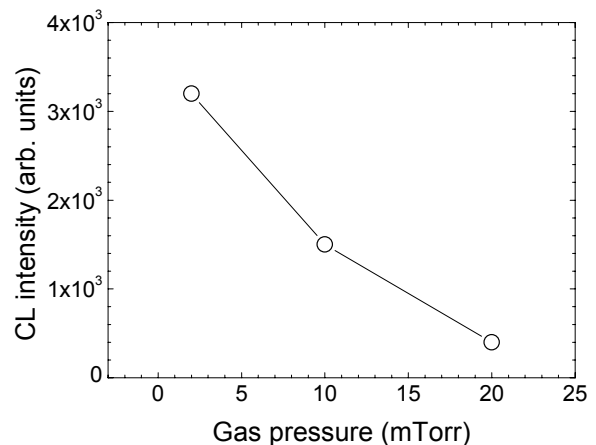


Fig. 8. Variation of the cathodoluminescence emission intensity as a function of working gas pressures. The emission peak intensity was measured at 505 nm.

VI. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터증착법을 이용하여 ZnGa₂O₄:Mn 산화물 형광체 박막을 제조하였고 발광특성과 구조적 성질을 조사하였다. ZnGa₂O₄:Mn 형광체 타겟과 박막으로부터 506 nm 피크 파장을 보이는 녹색 PL 발광 스펙트럼이 관찰되었고, 이것은 Mn²⁺ 이온의 ⁴T₁ → ⁶A₁ 전이에 의한 것이었다. 여기 스펙트럼은 Mn²⁺ 흡수에 기인한 294 nm 피크 파장을 나타내었다. 음극선루미네선스는 타겟과 박막의 PL 발광스펙트럼과 거의 일치하였다. 음극선루미네선스의 강도와 표면 거칠기와는 큰 상관관계가 없었으며, 음극선에 의한 표면조직변화는 관찰되지 않았다. 낮은 작업압력에서 제조한 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막의 음극선루미네선스 세기가 상대적으로 더 컸으며, 이는 박막의 치밀한 구조에 기인한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단(KRF 2005-041-D00390)과 영남대학교 학술연구조성비에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] P. H. Holloway, T. A. Trottier, B. Abrams, C. Kondoleon, S. L. Jones, J. S. Sebastian, W. J. Thomes, and H. Swart, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 17**, 758 (1999).
- [2] L. E. Shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1950 (1994).
- [3] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. E. Jung, *Diamond and Related Materials* **3**, 1184 (2000).
- [4] I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Kuo, and P. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1617 (1994).
- [5] Y. E. Lee, D. P. Norton, and J. D. Budai, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3155 (1999).
- [6] J. H. Kim and P. H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2070 (2004).
- [7] T. Minami, Y. Kuroi, and S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 1736 (1996).
- [8] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1992).

A Study on the Cathodoluminescence and Structure of Thin Film ZnGa₂O₄:Mn Oxide Phosphor

Joo Han Kim^{1*} and Paul H. Holloway²

¹*School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsbuk 712-749*

²*Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, FL 32608*

(Received July 24, 2006)

In this study we have investigated cathodoluminescence (CL) and structural properties of thin film ZnGa₂O₄:Mn oxide phosphor by using field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), photoluminescence (PL), and cathodoluminescence. PL emission peaked at 506 nm was observed from the ZnGa₂O₄:Mn phosphor target and it was attributed to the ⁴T₁ - ⁶A₁ transition in Mn²⁺ ion. The color coordinates of the emission were x = 0.09 and y = 0.67. The ZnGa₂O₄:Mn films showed the excitation spectrum peaked at 294 nm by Mn²⁺ ion absorption. It was found that the higher intensity of CL emission at 505 nm appears to result from the denser and closely-packed structure in ZnGa₂O₄:Mn phosphor films deposited at lower pressures. The CL intensity did not show any systematic dependence on film surface roughness.

Keywords : Field emission displays, Cathodoluminescence, RF magnetron sputtering, Oxide phosphors

* [E-mail] joohan@cbnu.ac.kr