

## 스크린 프린팅법을 이용한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 발광특성

### Luminescence Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor Thick Films Prepared by Screen Printing Method

이승규<sup>1</sup>, 박용서<sup>1</sup>, 최형욱<sup>1,a</sup>  
(Seung-Kyu Lee<sup>1</sup>, Yong-Seo Park<sup>1</sup>, and Hyung-Wook Choi<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor thick films were fabricated using a screen printing method on Si(100) substrates at various sintering temperatures. The XRD patterns show that the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick films have a (311) main peak and a spinel structure with increasing sintering temperatures. The particle sizes of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor were about 100 nm and the thickness of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick film was 10 μm. The CL and PL properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> showed main peak of 420nm and maximum intensity at the sintering temperature of 900 °C. These results indicate that ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor thick films hold promise for displays such as plasma display panel and field emission display.

**Key Words** : ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Thick film, Screen printing, Cathode luminescence(CL), Photo luminescence(PL)

#### 1. 서론

현대사회에서 디스플레이 산업의 빠른 성장은 기존의 CRT(Cathode Ray Tube) 위주의 산업양상에서 저소비전력, 경량 디스플레이가 지원 가능한 FPD(Flat Panel Display) 기술의 향상으로 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display), VFD(Vacuum Fluorescent Display)등 다양한 디스플레이 방식의 개발을 가져왔다[1]. 이러한 평판디스플레이 기술에서 가장 중요한 사항은 디스플레이용 형광체의 수명문제와 표시 되는 컬러의 선명도인데 이의 개선을 위해서는 기존의 형광체보다 우수한 특성의 형광체를 제조해야 한다.

이런 형광체들 중 이미 상용화 돼있는 황화물계 형광체는 음극으로부터 방출전자가 가속되어 황화물 형광체 층에 충돌할 때 황화물 가스의 방출로

인하여 디바이스의 수명을 단축시키는 문제가 있다[2]. 따라서 이를 극복하기 위해 화학적으로 안정하고 우수한 형광특성을 갖는 산화물계 형광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그중 스피넬 구조의 형광체인 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 band gap이 매우 크며 적절한 도핑으로 우수한 전도도를 낼 수 있고, 낮은 전압에서도 높은 휘도의 발광특성을 지니고 있기 때문에 FED나 VFD용 형광체로 사용되기에 매우 유리한 조건을 가지고 있다[3]. 한편, 형광체의 제조 방법에는 고상반응법과 같은 고온 합성법과 졸겔법, 연소법, 공침법, 수열반응법등의 저온 합성법이 있는데 최근까지는 비교적 경제적이고 합성방법이 쉬운 고상반응법이 많이 사용되고 있다. 또한, 형광체가 디스플레이 소자에 적용되기 위해서는 스크린을 형성해야 하는데, 저가에 대량생산 공정이 가능하며 균일하고 해상도 높은 후막의 제조가 가능한 스크린 프린팅법이 현재 많은 분야에서 사용되고 있다[4].

따라서 본 논문에서는 고상반응법을 이용하여 자체 제작한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 파우더를 Si(100) 기판위에 스크린프린팅 하였고 열처리 온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 후막의 구조적 특성 및 발광 특성을 조사하였다.

1. 경원대학교 전기정보공학과  
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)  
a. Corresponding Author : chw@kyungwon.ac.kr  
접수일자 : 2006. 5. 24  
1차 심사 : 2006. 6. 10  
심사완료 : 2006. 7. 18

## 2. 실험

실험에 사용된 재료로는 형광체 파우더를 제작하기 위하여 ZnO(99.99 %, Aldrich)와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99 %, Aldrich) 파우더를 1:1의 비율 (Mole Ratio)로 혼합한 후 폴리프로필렌 용기에 에탄올과 ZrO<sub>2</sub> ball을 이용하여 24시간 동안 습식 혼합 하였다. 이후 혼합물은 100 °C의 오븐을 통하여 건조시켰고 알루미늄 유발에서 분쇄하였다. 분쇄된 파우더는 알루미늄 도가니를 이용하여 상승온도 5 °C/min로 500 °C까지 승온한 후 3시간 동안 유지하였고, furnace에서 냉각하는 조건으로 건조하였다. 건조된 파우더는 알루미늄 유발에서 재분쇄하였고 binder와 60:40의 비율로 혼합하여 스크린 프린팅하기에 적합한 점도의 paste 형태로 제조한 후, three roll miller를 이용하여 입자의 분포를 고르게 분산시켜주었다.

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막은 Micro-tec Co.의 automatic screen printer를 사용하여 제작하였고, 제작된 후막은 상승온도 5 °C/min로 600 °C~1100 °C의 범위에서 각각 1시간 동안 유지하였고, furnace에서 냉각하는 조건으로 공정을 수행하였다.

제작된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 결정구조를 분석하기 위하여 CuKα를 선원으로 사용한 Rigaku사의 XRD(X-Ray Diffractometer)를 사용하였고, 시편의 형상과 형광막의 두께는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 그리고 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 발광 특성을 분석하기 위하여 Gatan사의 mono-CL 측정 장비가 장착된 FEI 사의 environmental scanning electron microscope(ESEM)을 이용하여 음극선 발광 특성을 측정하였으며, JASCO사의 FP-6200 spectro-fluoremeter를 이용하여 형광광도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 paste를 이용하여 1.5 cm\*1.5 cm 크기로 스크린 프린팅을 하고 600~1000 °C까지 소결한 이후의 후막 사진이다. 모든 소결온도에서 막의 갈라짐 현상 없이 고른 표면 분포를 나타내었다.

그림 2에 스크린 프린팅된 후막의 소결온도에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 소결온도 600 °C에서는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 구조를 가진 결정이 생성되었다고 할 수 없을 정도로 생성된 결정의 결정성은 매우 불량하였고 미반응물인 ZnO 및 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가

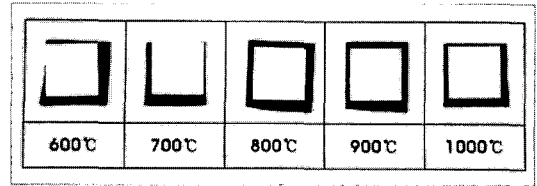


그림 1. 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 사진.

Fig. 1. Images of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick films as sintering temperature.

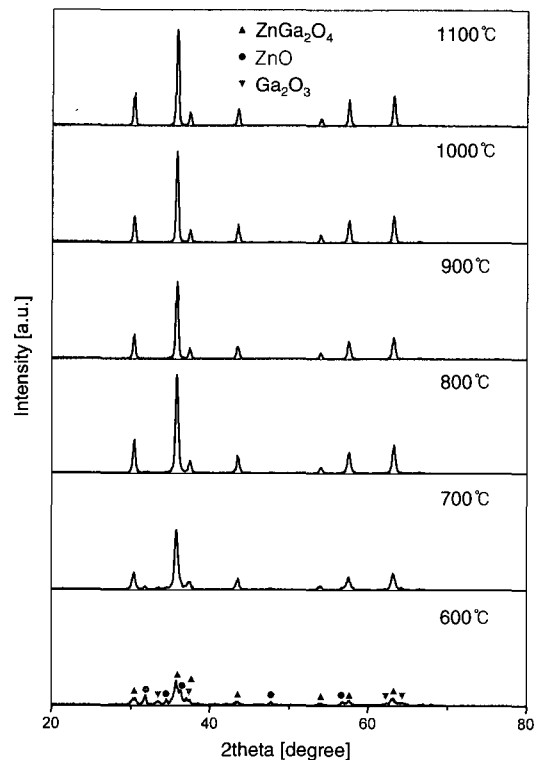


그림 2. 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick films as sintering temperature.

잔류함에 따라 ZnO 및 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크들이 존재하게 된다. 이후 소결온도 700 °C에서는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 (311) 주피크가 눈에 띄게 증가하였고, 반대로 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 잔류 피크들은 거의 나타나지 않았다. 그리고 소결온도 800 °C 이후부터는 JCPDS file

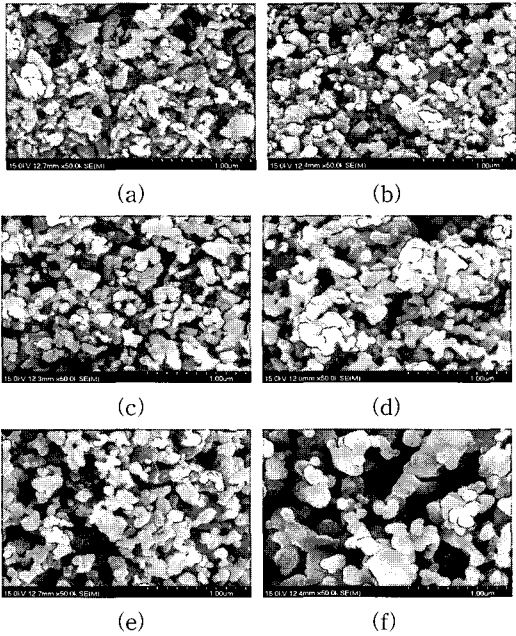


그림 3. 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 SEM 사진.  
 (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C,  
 (d) 900 °C, (e) 1000 °C, (f) 1100 °C  
**Fig. 3.** SEM images of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick films as sintering temperature.

38-1240에서 보고된 (311) 주피크를 갖는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 구조의 결정 특성을 나타내었다. 이는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막은 소결온도 700 °C부터 결정 성장이 이루어지기 시작함을 나타내는 것이고, 800 °C 이상의 온도에서는 모두 결정화가 이루어졌음을 가리킨다.

그림 3은 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 600~700 °C의 소결온도에서는 불균일하고 조잡한 입자 상태를 보였고, 소결온도가 높아질수록 결정의 크기가 점점 증가하면서 구형에 가깝고 입자도 고르게 변하고 있는 것을 볼 수 있다. 한편, 소결온도 1100 °C에서는 고온 성장에 의해 발광 특성 측정시 defect로 작용할 수 있는 기공 크기의 증가가 눈에 띄게 나타났다.

그림 4는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 후막의 두께를 나타낸 단면 SEM 사진이다. 막 전체의 두께는 10 μm를 나타내었고, 전체적으로 균일하게 도포되어 있음을 볼 수 있다.

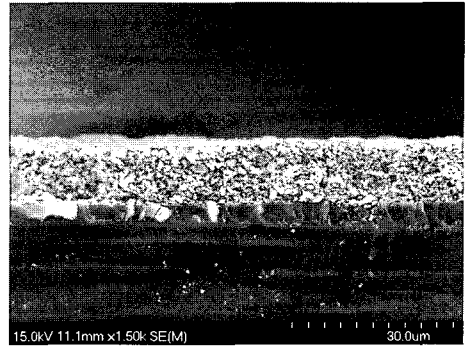


그림 4. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 두께.  
**Fig. 4.** Thickness of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick film.

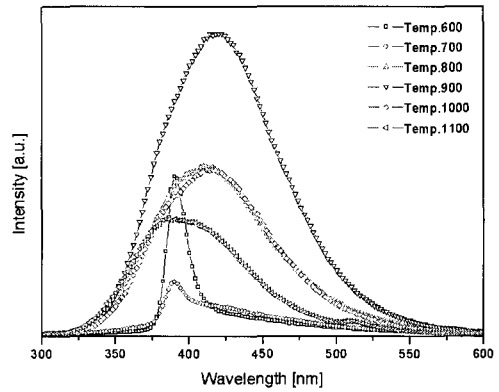


그림 5. 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 CL.  
**Fig. 5.** CL of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick films as sintering temperature.

그림 5는 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막의 CL특성을 나타낸 것이다. 소결된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 후막은 넓은 밴드갭을 갖는 반도체와 같이 강한 자체 활성화에 기인된 발광에 의해 350 nm에서 500 nm까지의 넓은 범위의 파장 영역에 걸쳐서 발광 스펙트럼이 나타남을 확인하였다. 우선 600, 700 °C의 소결온도에서는 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 미반응으로 인하여 스피넬 구조에서 O<sup>2-</sup>의 위치가 왜곡되고, 이로 인해 tetrahedral Ga-O 그룹에 기인한 UV(Ultra Violet) 영역의 발광 피크를 나타낸다. 이후 열처리 온도가 800 °C에 도달하면, 왜곡돼 있던 O<sup>2-</sup>가 제 위치를 찾으며 완벽한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 구조를 형성하여 octahedral Ga-O 그룹에

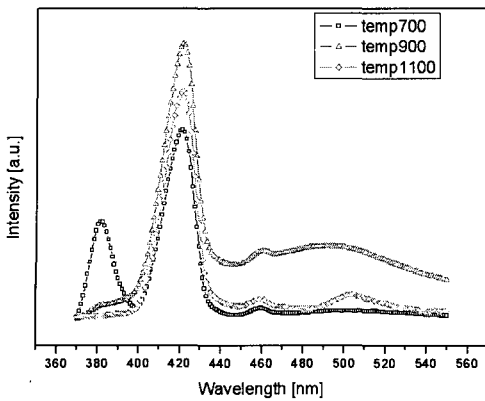


그림 6. 소결온도에 따른  $ZnGa_2O_4$  형광체 후막의 PL.

Fig. 6. PL of  $ZnGa_2O_4$  thck films as sintering temperature.

기인한 420 nm 대역의 청색 발광 피크를 보이게 되고 900 °C에서 가장 높은 발광 특성을 보인다 [5]. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 형광체의 결정이 성장하면서 결정성의 개선과 함께 발광효율이 증가하는 것으로 생각된다. 1100 °C에서는 다시 380 nm로의 중심파장의 이동이 나타나는데 이는 고온에서 소결하는 동안 ZnO의 높은 포화 증기압에 의한 손실과 이로 인한 형광체 조성의 변화에 기인한 것이다. 이것은 고온에서는 ZnO의 손실이 상당한 정도가 되고 이로 인하여 Zn-deficient(또는 Ga-excess)가 생성되는 것이 원인이라고 할 수 있다[6]. 또한 900 °C 이후의 intensity 감소는 과잉소결에 의한 조성 변화와 SEM 사진에서 보이는 고온 성장에 의한 기공 크기의 증가가 원인이라 할 수 있다[7].

그림 6은 소결온도에 따른  $ZnGa_2O_4$  형광체 후막의 PL특성을 나타낸 것이다. 모든 소결온도에서 Si 기판위에 제작한 후막의 PL 피크는 420, 460, 510 nm에 위치하였고, 이는 여러 가지 밴드와 밴드간의 전이에 의해 설명 될 수 있다[7,8]. 그리고 CL 측정값과 마찬가지로 900 °C에서 최대의 intensity와 420 nm의 중심을 갖는 청색 발광 피크를 보임으로서 스크린 프린팅법을 이용한 우수한 특성의 청색 형광체 후막을 제작 할 수 있었다.

#### 4. 결론

고상반응법을 이용하여  $ZnGa_2O_4$  형광체 파우더를 제작 하였고 screen printing법을 이용하여 형

광체 후막을 제작하였으며 열처리 온도에 따른 후막의 결정특성과 발광특성을 알아보았다.

스크린 프린팅된 형광체 후막은 소결온도의 증가에 따라  $ZnGa_2O_4$ 의 (311) 주피크가 뚜렷하게 증가하였고 800 °C 이상의 온도에서는 JCPDS에서 보고된 스피넬 구조의 완벽한 상을 나타냈다.

CL 및 PL 스펙트럼은 420 nm의 중심을 갖는 청색 발광특성을 보였고, 900 °C에서 최대의 intensity를 나타내었으며, 소결온도에 따른 스펙트럼의 변화는 동일한 양상을 보였다.

또한 입자의 크기는 소결온도가 상승함에 따라 점점 성장하면서 고르게 변하는 모습을 나타냈고 100 nm 내외의 입자 크기를 보였으며, 막의 두께는 10  $\mu m$ 였다.

이로써 자체 청색 발광의  $ZnGa_2O_4$  형광체 후막을 제작 할 수 있었고, 차후 활성제 첨가에 의한 녹색 및 적색 형광체를 개발한다면 동일 모체로서 완벽한 full color의 구현이 가능할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 경원대학교 나노입자 지역혁신센터(RIC)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] Y. H. Jeong and Y. J. Kim, "A study on the growth of  $ZnGa_2O_4$  thin film phosphors", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 35, No. 2, p. 145, 1997.
- [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] 문병선, 배종성, 문병기, 김성부, 정중현, 이성수, 김일원, "PLD 방법으로  $Al_2O_3$  기판위에 증착한  $ZnGa_2O_4$  형광체 박막의 형광특성", 한국물리학회논문지, 44권, 4호, p. 219, 2002.
- [4] 김상중, 최형욱, 백동수, 최지원, 김태송, 윤석진, 김현재, "Screen printing법을 이용한 PMN-PZT 후막의 제조 및 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 11호, p. 921, 2000.
- [5] J. S. Kim, H. I. Kang, W. N. Kim, J. I. Kim, J. C. Choi, and H. L. Park, "Color variation

- of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor by reduction-oxidation processes", *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 13, p. 2029, 2003.
- [6] I. J. Hshih, M. S. Feng, K. T. Kuo, and P. Lin, "Growth of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor by radio frequency magnetron sputtering", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 6, p. 1617, 1994.
- [7] 김용천, 홍범주, 권상직, 김경환, 박용서, 최형욱, "ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 타겟의 제작 및 특성분석", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 12호, p. 16, 2004.
- [8] S. S. Yi, I. W. Kim, J. S. Bae, B. K. Moon, S. B. Kim, and J. H. Jeong, "Luminescence characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film phosphors grown by pulsed laser deposition", *Materials Letters*, Vol. 57, No. 4, p. 904, 2002.
- [9] S. S. Yi, I. W. Kim, L. L. Park, J. S. Bae, B. K. Moon, and J. H. Jeong, "Luminescence characteristics of pulsed laser deposited ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film phosphors grown on various substrates", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 247, No. 1-2, p. 213, 2003.