

ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 제작 및 특성분석

Fabrication and Characterization of ZnGa₂O₄ Phosphor Target

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

Abstract

The ZnGa₂O₄ phosphor target was synthesized through solid-state reactions as calcine and sintering temperature in order to deposit ZnGa₂O₄ phosphor thin film by rf magnetron sputtering system. The x-ray diffraction patterns of ZnGa₂O₄ phosphor target showed the position of (311) main peak. The cathodoluminescence(CL) spectrums of ZnGa₂O₄ phosphor target showed main peak of 370 nm to 400 nm, and maximum intensity at the calcine temperature of 700 °C and sintering temperature of 1300 °C. It was possible to prepare The ZnGa₂O₄ phosphor thin film with synthesized ZnGa₂O₄ phosphor target and The prepared ZnGa₂O₄ phosphor thin film showed the position of (311) main peak.

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

1. 서 론

CRT(cathode ray tube)와 동일한 구동원리로 정보와 영상을 표시할 수 있는 전계 방출 디스플레이(field emission display, FED)는 차세대 평판 디스플레이(flat panel display) 기술의 하나로 이에 대한 연구와 개발이 활발히 진행중이다[1].

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[2-5]. 또한 ZnGa₂O₄는 산화물계 형광체로서 기존의 고전압 황화물계 형광체

의 문제점으로 제시되고 있는 유화물 가스 생성에 의한 음극의 부식 및 산소와의 반응에 의한 발광 효율 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 소자에 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 하소온도 및 소결온도를 변수로 제작하여 결정구조 및 발광 특성을 분석하였다. 또한 제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟으로 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 박막을 제작하였고, rapid thermal processor(RTP)를 사용하여 열처리한 후 이에 따른 결정구조를 분석하였다.

1. 경원대학교 전자전기정보공학부

(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65)

a. Corresponding Author : chw@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2004. 8. 31

1차 심사 : 2004. 10. 14

심사완료 : 2004. 11. 10

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 ~ 1000 °C)까지 승온한 후 3시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 파우더를 하소하였다. 하소된 파우더는 다시 ball-milling과 drying 과정을 거쳐 타겟을 제작하기 위한 적당한 크기의 molder에 넣고 1 ton/cm²의 압력을 가하여 disc모양으로 성형하였다. 성형된 타겟은 상승온도 5 °C/min로 소결온도(1100 °C ~ 1400 °C)까지 승온한 후 5시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하였다.

제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟으로 박막을 제작하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. Si(100)웨이퍼와 Pt/Ti/SiO₂/Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, O₂와 Ar을 작업가스로 사용하였다. 증착조건은 초기진공 10⁻⁶ Torr, 작업압력 4 mTorr, RF power 150 W, O₂ 10 %, 타겟 기판 간 거리는 5 cm로 상온에서 제작하였으며 제작된 박막은 750 °C에서 20초간 RTP를 사용하여 열처리 하였다.

제작된 타겟과 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku사의 x-ray diffractometer(XRD)를 사용하였고, cathodoluminescence(CL) 측정 장비가 장착된 FEI 사의 environmental scanning electron microscope (ESEM)을 이용하여 SEM 이미지를 관찰하였으며, 250 nm부터 600 nm까지 타겟의 발광 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 ZnGa₂O₄ 형광체 파우더의 소결 온도에 따른 XRD 패턴을 그림 1에 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 강도가 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, 그림 1의 결과로부터 1200 °C에서 소결한 시료가 그 이하의 온도에서 소결한 시료보다 결정성이 좋은 ZnGa₂O₄가 얻어짐을 알 수 있다.

그림 1의 ZnGa₂O₄ 형광체 파우더 합성온도를 기초로 하소온도(700 °C ~ 1000 °C)와 소결온도(1100 °C ~ 1400 °C)에 따라 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 제작하여 XRD 패턴과 CL 특성을 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 1100 °C 이상의 소결온도가 미반응물이 잔류하고 있는 하소된 파우더의 ZnGa₂O₄ 단일상 생성반응에 작용하여 하소온도와 관계없이 ZnGa₂O₄ 단일상의 생성이 완전하게 이루어지며, 하소온도가 감소함에 따라 CL의 강도가 증가하여 나타났다. 하소온도에 따른 CL 강도의 변화는 낮은 온도에서 하소 후 소결 하였을 때가 고온 하소 후 소결하였을 때 보다 균일한 입자 및 작은 평균 기공경의 크기를 갖는 것에 기인하여 하소온도의 감소에 따라 CL 강도가 증가된 것으로 사료된다. 한편, 소결온도의 증가에 따라 CL 강도가 증가하여 1300 °C의 소결온도에서 최대값을 갖지만, 1400 °C로 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다.

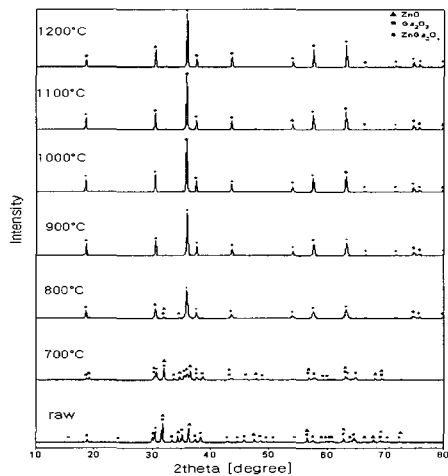


그림 1. ZnGa₂O₄ 파우더의 소결온도에 따른 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of ZnGa₂O₄ powder as a function of sintering temperature.

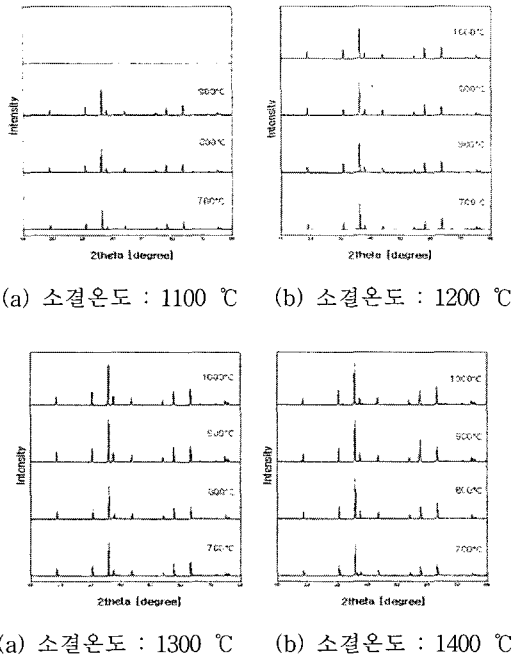


그림 2. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 온도에 따른 XRD 패턴.
 Fig. 2. XRD patterns of ZnGa₂O₄ target as a function of sintering temperature.

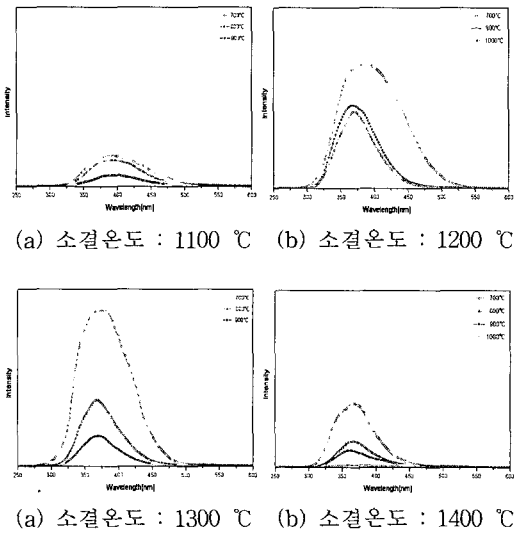


그림 3. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 온도에 따른 CL 특성.
 Fig. 3. CL of ZnGa₂O₄ target as a function of sintering temperature.

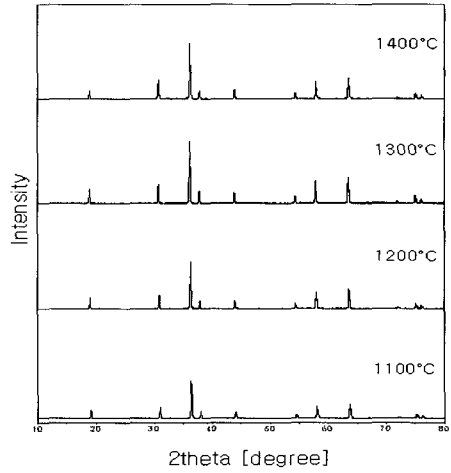


그림 4. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 온도에 따른 XRD 패턴(하소온도 : 700 °C).
 Fig. 4. XRD patterns of ZnGa₂O₄ target as a function of sintering temperature (calcine temperature : 700 °C).

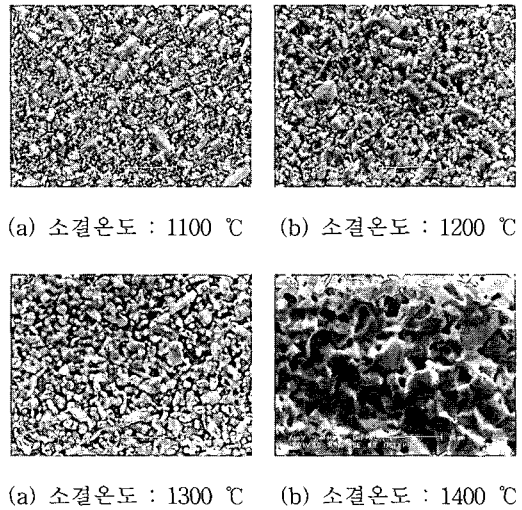


그림 5. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 온도에 따른 SEM 사진(하소온도 : 700 °C).
 Fig. 5. SEM micrographs ZnGa₂O₄ target as a function of sintering temperature(calcine temperature : 700 °C).

그림 4는 CL 특성이 우수하게 나타난 가장 낮은 하소온도인 700 °C에서 하소한 후, 온도(1100 °C~1400 °C)에 따라 5시간 동안 소결하여 제작한

ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 소결온도에서 (311) 주피크와 ZnGa₂O₄의 단일상을 나타내었으며, 1300 °C까지 소결온도가 증가함에 따라 주 피크인 (311)의 강도가 증가하는 것을 알 수 있다.

이에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 SEM 사진을 그림 5에 나타내었다. 700 °C로 하소하였을 때 소결온도가 1300 °C까지 증가함에 따라 입자가 커지면서 결정이 비교적 균일하게 성장되지만, 1400 °C 이상의 소결온도에서는 고온성장에 의한 기공의 크기가 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다.

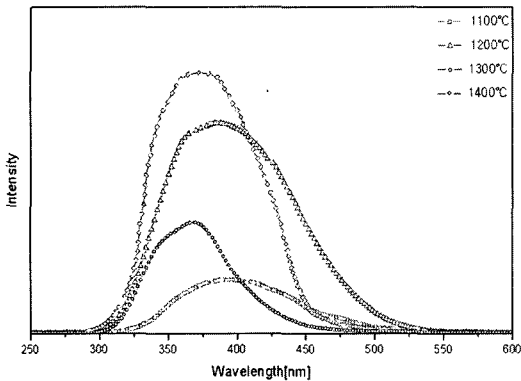


그림 6. ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 온도에 따른 CL 특성(하소온도 : 700 °C).

Fig. 6. CL of ZnGa₂O₄ target as a function of sintering temperature(calcine temperature : 700 °C).

그림 6은 700 °C에서 하소한 후 온도에 따라 소결하여 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟의 CL 특성을 나타낸다. 1100 °C와 1200 °C의 소결온도에서는 400 nm 정도의 중심피크를 갖고, 1300 °C 이상의 소결온도에서는 370 nm 정도의 중심피크를 갖으며, 1300 °C 까지 소결온도가 증가함에 따라 CL 강도가 증가하지만, 1400 °C의 소결온도에서는 CL 강도가 감소하는 것을 알 수 있으며, 이는 그림 5에서 1400 °C 이상의 소결온도에서 고온성장에 의한 기공 크기의 증가가 defect로 작용한 것이라 할 수 있다.

400 nm에서 370 nm로의 중심피크의 이동은 고온에서 소결하는 동안 Ga보다 상대적으로 높은 Zn의 포화 증기압에 의한 손실에 의한 것으로 1200 °C보다 높은 온도에서 Zn의 손실이 상당한

정도가 되고, Zn-deficient (또는 Ga-excess)가 생성되는 것이 원인이라고 할 수 있다[2]. 한편, 1300 °C까지 소결온도 증가에 따른 CL 강도의 증가는 온도증가에 따라 결정성이 좋아지는 것이 원인이며, 1400 °C에서의 CL 강도의 감소는 고온성장에 의한 defect의 증가가 원인이라고 할 수 있다.

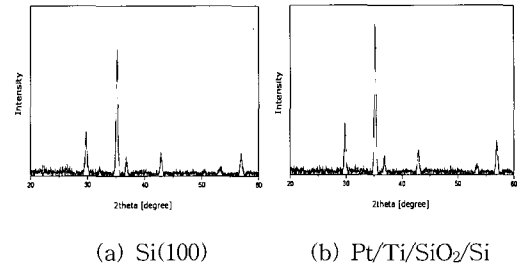


그림 7. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD 패턴(열처리 온도 : 750 °C 20 sec).

Fig. 7. XRD patterns of ZnGa₂O₄ thin films (Annealing : 750 °C 20 sec).

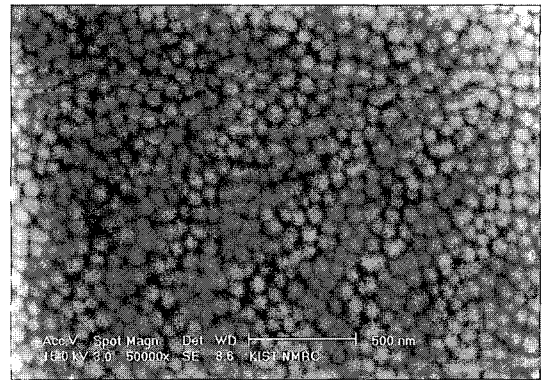


그림 8. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 SEM 사진.
Fig. 8. SEM micrograph ZnGa₂O₄ thin film.

제작된 ZnGa₂O₄ 형광체 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치로 다양한 기판 위에 증착한 후 RTP를 이용하여 750 °C에서 20초간 열처리한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD 패턴을 그림 7에 나타내었다. ZnGa₂O₄ 형광체 파우더나 타겟과 같이 (311)의 주피크와 ZnGa₂O₄의 단일상을 나타내며, 그림 8로부터 스퍼터링에 의해 증착된 ZnGa₂O₄ 형광체 박막은 약 100 nm 정도의 균일한 크기의 그레인을 갖는 것을 알 수 있다.

4. 결론

고상반응을 이용하여 하소 및 소결온도에 따라 $ZnGa_2O_4$ 형광체 타겟을 제작하고, 이를 이용하여 형광체 박막을 제작하였다. 형광체 타겟은 700 °C에서 하소한 후 1300 °C에서 소결하였을 때 파우더와 동일하게 (311) 주피크와 $ZnGa_2O_4$ 의 단일상을 나타내었고, CL 측정을 통해 370 nm 정도의 중심피크와 특성이 가장 우수한 넓은 대역의 청색 발광 스펙트럼을 나타내었으며, 제작된 타겟을 사용하여 증착한 형광체 박막은 750 °C에서 20초간 열처리를 하였을 때 파우더나 타겟과 동일하게 (311) 주피크와 $ZnGa_2O_4$ 의 단일상을 나타내었으며, 약 100 nm 정도의 균일한 크기의 그레이를 나타내어 형광체 박막의 제작이 가능하였다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 음현중, 김성우, 이입렬, “ $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체의 표면 코팅에 따른 음극선 발광특성”, 한국전기전자재료학회 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. Electrochem. 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”, 한국전기전자재료학회 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”, 한국전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 776, 2000.