Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 13, No. 9, pp. 776~780. 2000.

논 문 13-9-9

RF Magnetron Sputtering법에 의한 FED용 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 특성분석

Characteristics of $ZnGa_2O_4$ phosphors thin film for FED(Field Emission Display) by RF Magnetron Sputtering

한진만, 박용민, 장건익*
(Jin-Man Han, Yong-Min Park, Gun-Eik Jang*)

Abstract

$ZnGa_2O_4$ thin films were prepared on Si(100) wafer in terms of RF power, substrate temperatures and Ar/O_2 flow rate by RF Magnetron Sputtering. Photoluminescence(PL) measurement was employed to observe the emission spectra of $ZnGa_2O_4$ films. The influences of various deposition parameters on the properties of grown films were studied. The optimum substrate deposition temperature for luminous characteristics was about 500℃ in this investigation. PL spectrum of $ZnGa_2O_4$ thin films showed broad band luminescence spectrum.

Key Wards(중요용어) : $ZnGa_2O_4$, Thin film, Phosphor, Photoluminescence

1. 서 론

최근 기존의 무겁고, 부피가 큰 CRT(cathode ray tube)에 비해 경박단소 및 저소비전력형의 장점을 지닌 평판 디스플레이(flat panel display : FPD)의 중요성이 부각되고 있다. $ZnGa_2O_4$는 평판 디스플레이의 한 종류인 FED(field emission display)에 쓰이는 형광체로 기존 디스플레이용으로 상용화된 황화물계 형광체와 비교하여 고온 고진공 상태에서 안정성과 전기 전도성이 우수하여, 차세대 FED용 저전압 형광체로 많은 관심을 끌고 있다.[1] 또한, 자체 활성화에 의하여 청색 발광이 가능하고, dopant의 종류에 따라 녹색과 적색 발광을 할 수 있어 형광체로서 유리한 장점을 가지고 있다.[2,3]

낮은 전압시스템에서의 박막 형광체는 분말형광체에 비하여 높은 대비(contrast)와 분해능을 요구하는 곳에 이용될 수 있고, 미세 입자 분말형광체에 비하여 표면오염에 상대적으로 덜 민감하다는 장점을 갖고 있다. 또한 FED에 응용시 재현성과 분해능이 뛰어나고, 분말입자들이 미세 음극구조를 손상시킬 수 있는 문제를 해결할 수 있어 박막형광체에 관한 연구 개발이 필요하다. 본 연구에서는 $ZnGa_2O_4$ 형광체를 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착변수에 따라 증착하였고, 박막특성과 발광특성간의 상호관계에 관한 실험을 하였다.

* 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48번지
충북대학교 재료공학과)
Fax: 043-274-8925
E-mail : gejang@trut.chungbuk.ac.kr
2000년 7월 22일 접수, 2000년 8월 23일 심사완료

2. 실험방법

RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 $ZnGa_2O_4$ 박막을 Si(100) 웨이퍼 위에 증착하였다. 타켓은 ZnO(99.999%, 고순도 화학연구소)와 Ga_2O_3(99.999%, 고

순도 화학연구소)를 1:1의 비율로 혼합하여 $\phi 5 \times 3(t)$mm 크기로 제작한 타겟을 사용하여 증착하였다. 그림 1에 본 실험에 사용하기 위해 제작된 타겟의 제작과정을 나타내었다.

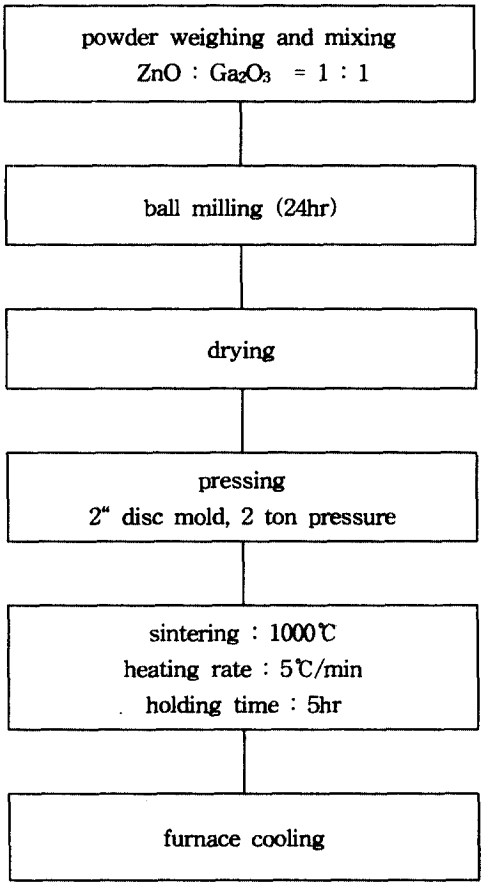

Fig. 1. Fabrication flow chart of $ZnGa_2O_4$ sputtering target

Si(100) 웨이퍼가 기판으로 사용되었고, 산소와 아르곤이 작업가스로 사용되었다. 일정 가스비로 10분동안 purge 한후, 증착전 타겟을 아르곤 플라즈마로 5분동안 pre-sputtering을 한 후 기판과 타겟사이의 셔터를 제거하였다.

증착변수로서 기판온도, RF 전력, 가스비를 변화시키면서 박막을 증착하였다. 초기 진공은 1×10^{-6}Torr로 유지시켰으며, 박막 증착시 스퍼터링 조건은 다음 표 1과 같이 변화시켰다.

Table 1. Sputtering Conditions

RF Power	100 ~ 200W
working Pressure	30mTorr
oxygen ratio	0 ~ 30%
substrate temperature	상온 ~ 500℃

증착된 박막은 700, 800, 900℃에서 불순물과 반응을 방지하기 위해 알곤 분위기에서 3시간 동안 후 열처리를 하고 로냉하였다.

증착된 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku사의 X-ray diffractometer(XRD)를 사용하였다. 박막의 Ga/Zn 원자비를 조사하기 위해 EDS가 장착된 scanning electron microscope(SEM)을 사용하였고, 발광특성을 측정하기 위해 Xenon 램프로 여기되는 PL (Photoluminescence)장비를 사용하였다.

3. 실험결과

그림 2는 RF power에 따른 증착률을 나타내고 있다. RF power가 증가함에 따라 증착률이 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이는 RF power의 증가에 따라 플라즈마의 효율이 증가하기 때문이다. 그림 3은 산소 첨가량의 변화에 따른 증착률을 나타내고 있고, 산소 첨가량이 증가함에 따라 증착률이 감소하는 것을 볼 수 있다. 스퍼터링가스 안에 산소의 양이 증가하면 타겟으로부터 방출되는 이차전자수가 증가하고 아르곤은 전자충격에 의해 더욱 이온화할 수 있다. Launsbury는 아르곤 스퍼터링 플라즈마에 1% 산소를 첨가하면 플라즈마 내부에 중성 아르곤원자의 수를 10%까지 증가시킬 수 있다고 보고한 바 있다.[4] 산소가 아르곤 보다 스퍼터링 yield가 낮으므로 플라즈마 이온화를 감소시킬 수 있는 산소이온에 의해 전자들이 포획된다. 따라서 플라즈마 내부의 산소이온양의 증가에 따라 스퍼터링률이 감소하여 증착속도는 감소한다. 반대로 챔버내의 알곤 압력이 증가하면 플라즈마 방전 전류의 증가하고 이로 인해 타겟으로 향하는 이온 전류밀도의 증가에 의해서 증착속도가 증가하

였기 때문이다.[5]

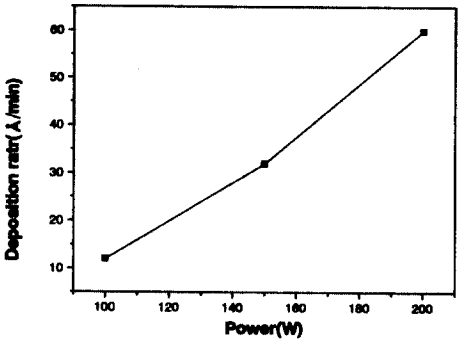

Fig. 2. Deposition rate of the $ZnGa_2O_4$ thin films grown at different RF powers(500℃ Ar/O_2 = 24/6).

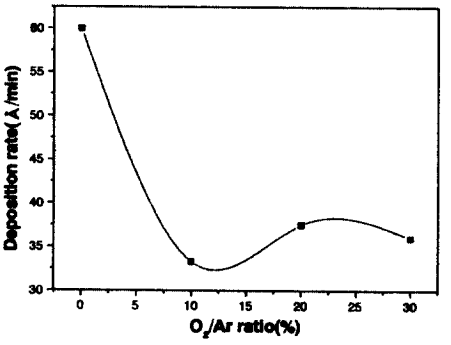

Fig. 3. Deposition rate of the $ZnGa_2O_4$ thin films grown at different oxygen ratios(500℃, 200W).

그림 4는 산소첨가량을 변화시킴에 따라 Si(100) 웨이퍼위에 증착된 $ZnGa_2O_4$ 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 일반적으로 스퍼터링 가스 안에서의 산소첨가는 박막의 결정성을 증진시키고, 증착속도에 관련되는 것으로 알려져 있다.[5] 산소를 20% 첨가할 때까지는 결정성이 좋아지지만, 그 이상에서는 결정성이 오히려 나빠지는 것을 볼 수 있다. 따라서 박막의 결정성이 좋아지기 위해서는 20% 정도의 산소의 첨가가 필요하였다.

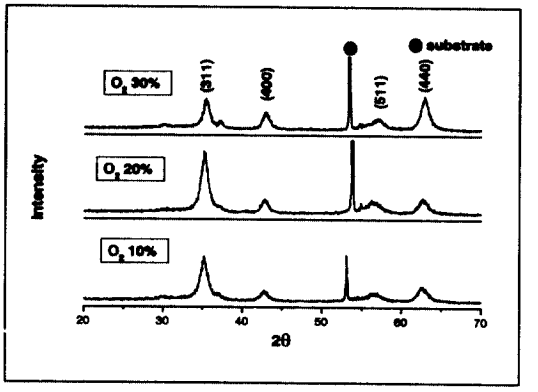

Fig. 4. XRD patterns of the $ZnGa_2O_4$ thin films at different oxygen ratios(500℃, 200W).

그림 5는 Si(100) 웨이퍼 위에 기판온도에 따라 증착된 $ZnGa_2O_4$ 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. $ZnGa_2O_4$ 분말의 경우 주피크는 (311)면에서 나타났으며, 이러한 결정구조에서 형광체로서의 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.[6] 그림 5에서 보듯이 기판의 온도가 증가할수록 주피크인 (311)면의 피크의 세기가 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다.

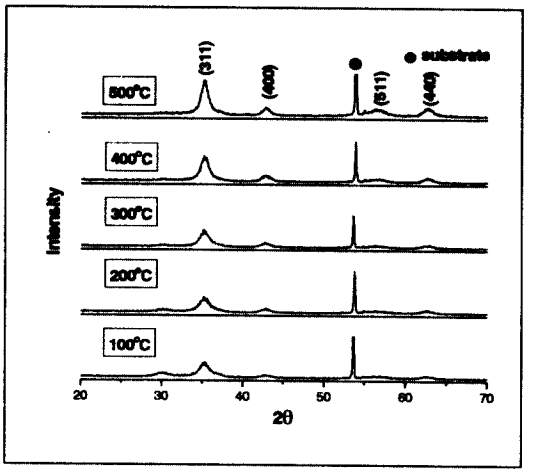

Fig. 5. XRD patterns of the $ZnGa_2O_4$ thin films at different substrate temperatures(500℃, 200W, Ar/O_2 = 24/6).

그림 6은 상온에서 증착된 박막을 열처리한 후의 XRD 패턴이다. 아래 그림에서 볼 때 상온에서 증

착된 박막은 결정성을 이루지 못하나, 열처리 후에는 결정성이 좋아지는 것을 볼 수 있었다.

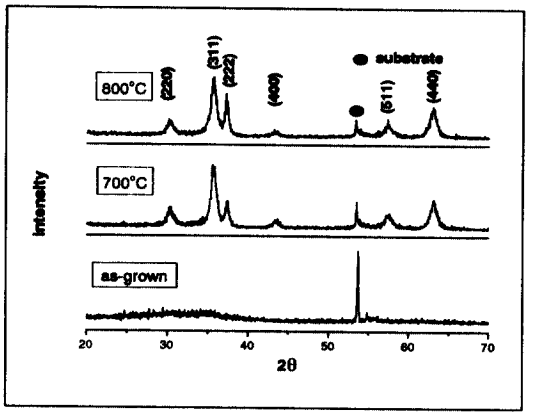

Fig. 6. XRD patterns of the $ZnGa_2O_4$ thin films annealed at 700, 800℃ for 3hr, respectively(no substrate heating, 200W, Ar/O_2 = 24/6)

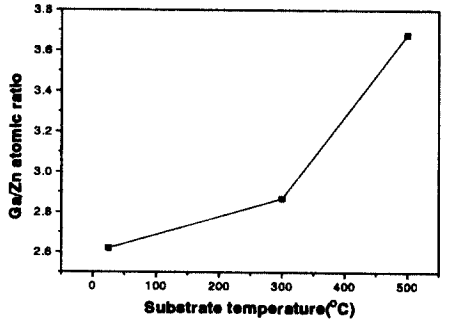

Fig. 7. Ga/Zn ratio of $ZnGa_2O_4$ thin films (200W, Ar/O_2=24/6) deposited on Si(100).

열처리 효과는 $ZnGa_2O_4$ 박막의 발광특성에 중요한 역할을 하고 있는 Ga/Zn의 비에 영향을 주고, 결정성 향상에도 크게 기여한다. P. Lin등에 의하면 $ZnGa_2O_4$의 발광특성은 Ga/Zn의 원자비에 기인되는 것으로 기판온도증가에 따라 원자비의 변화가 생기는 원인은 ZnO의 증기압이 Ga_2O_3보다 훨씬 높아서 ZnO의 손실이 증가하기 때문이고, 박막내부에 과잉 Ga^{3+}이온이 존재하게 되면 격자안의 빈자리 농도를 증가시키게되는 것으로 알려져 있다.[7] 그림 7은 Ga/Zn 원자비 변화를 기판 온도에 따라 측정한 결과로서 기판 온도가 상승할수록원자비의 큰 증가를 볼 수 있었다. 이와 같이 Ga/Zn 원자비의 변화는 $ZnGa_2O_4$ 박막내의 화학양론비를 변화시키고 원자들의 배열을 방해하여 발광을 일으키는 원인이 되기도 한다. 그림 8은 $ZnGa_2O_4$ 박막의 PL 스펙트럼이다. 그림 8의 (a)는 500℃, 200W, Ar/O2 = 24/6에서 증착된 시편이고, (b)는 상온에서 증착된 시편을 900℃에서 열처리한 시편의 PL 스펙트럼이다. 일반적으로 도핑이 안된 $ZnGa_2O_4$의 경우 위 결과와 같이 넓은 파장의 영역에서 나타난다는 보고와 일치하고 있다.[2] 그러나 장파장쪽으로 이동이 나타나는데 이는 분말형광체에 비하여 결정성이 낮기 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 그리고 열처리한 시편의 피크 강도가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것으로 보아 증착한 시편을 열처리하는 것이 발광특성에 좋은 것으로 나타났다.

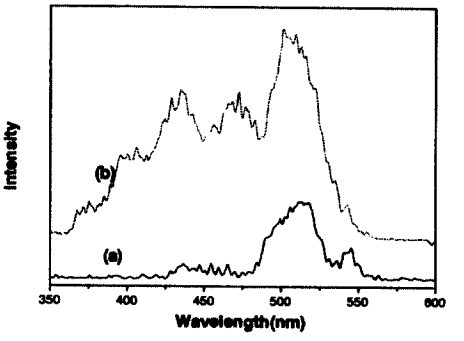

Fig. 8. PL spectra of $ZnGa_2O_4$ thin film : (a) 500℃, 200W, Ar/O_2 = 24/6, (b) annealed at 900℃(200W, Ar/O_2 = 24/6, room temperature).

4. 결 론

$ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 Si(100) 웨이퍼 위에 증착하여 증착변수의 영향 및 발광특성을 연구하였다. 산소를 첨가함으로써 결정성이 더 좋아 진 것을 알 수 있었다. 발광특성 원인으로 알려진 Ga/Zn 원자비가 기판의 온도에

따라 두렷이 증가되었다. $ZnGa_2O_4$ 박막에서 넓은 파장의 스펙트럼을 얻었는데, 후열처리를 한 시편이 더 좋은 발광특성을 나타냈었다.

참고 문헌

[1] S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morinoto, and T. Kishino, " The $ZnGa_2O_4$ phosphor for Low-Voltage blue cathodoluminescence " J. Electrochem. soc., Vol.138, No.5, 1509, 1991

[2] I. J. Hsieh, 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, 1617, 1994

[3] T. K. Tran, W. Park, J. W. Tomm, B. K. Wagner, S. M. Jacobsen, C. J. Summers, P. N. Yocom, and S. K. McClelland, "Photoluminescence $ZnGa_2O_4$:Mn powder phosphors" J. Appl. Phys., Vol.78, No.9, 5691, 1995

[4] J. B. Launbury. J. Vac. Sci. Technol. 6, 838, 1969

[5] C. R. Aita, A. J. Purdes, R. J. Lad and P. D. Funkenbusch, "The effect of O_2 on reactively spurttered Zinc oxide" J. Appl. Phys. Vol.51, No.10, 5533

[6] C. F. Yu and P. Lin, " Manganese-activated luminescence in $ZnGa_2O_4$" J. Appl. Phys. Vol.79. No.9, 7191. 1996

[7] P. Lin and C. F. Yu, "Luminescent Characteristics of $ZnGa_2O_4$:Mn Phosphor Thin Films Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.35, No.11, 5726, 1996