인산 처리 공정에 의한 ZnS:Ag,Cl 형광막의 발광 열화특성의 개선

Improvement of Luminescence Degradation of Phosphor Screen by Surface Modification with H_3PO_4 Solution Treatment

박진민,* 전덕영,* 차승남,** 진용완,** 김종민**
Zin-Min Park,* Duk Young Jeon,* Seung Nam Cha,** Yong Wan Jin,** Jong Min Kim**

Abstract

Degradation characteristics of cathodoluminescence (CL) of ZnS:Ag,Cl phosphor were investigated with measurements of CL and photoluminescence (PL). Phosphoric acid treatment was performed to phosphor particles in order to improve CL degradation of phosphor screen that occurred during panel sealing process, and we will discuss mechanisms of degradation and improvement of luminescence mainly with help of AES (auger electron spectroscopy) analysis.

Key Words : degradation of luminescence, phosphor screen, panel sealing process, phosphoric acid, surface analysis

1. 서 론

FED 디바이스 발광체로서의 형광체 연구는 고휘도 및 장수명의 특성을 갖도록 하는데 그 최종 목표를 두고 있다. 이러한 관점에서 최근 몇 년간 디스플레이의 수명 향상을 위한 음극선 발광 형광체의 열화 현상에 대한 이해와 그 억제 및 개선에 관한 연구가 국내외에서 활발히 진행되어 왔다. 특히 CRT 형광체로서 이미 광범위하게 사용되고 있는 황화물계 형광체의 경우, 고휘도의 발광 특성을 나타내는 장점을 최대한 이용하기 위하여 FED 환경에도 적용시키는 연구가 수행되어 왔다[1,2].

그러나 이들 황화물계 형광체는 FED의 고전류 밀도 전자빔 조건하에서 급속한 발광의 열화와 그로 인한 수명의 저하를 나타내어 FED 소자의 실용화에 장애가 되고 있다. 또한 이들 형광체는 디바이스 제작 공정 중의 한 단계인 패널 실링 공정 중에 발생하는 표면 반응에 의하여 그 특성이 열화되는 것으로 보고되었다[3]. 패널 실링 공정에 의한 형광막의 CL 특성 열화의 원인은 크게 frit-outgassing에 의한 표면 오염과 공정 온도에 의한 열적 효과로 분류할 수 있다[3,4]. 특히 청색 형광체 ZnS:Ag,Cl의 경우, 패널 실링 공정 온도(420 ℃)에서 발생하는 표면 반응에 의한 thermal degradation이 형광막의 CL 열화의 주요 원인으로 작용한다는 사실을 이전의 연구로부터 확인하였으며, ZnS:Ag,Cl 형광막의 이러한 CL 열화는 열적 활성화 조건 하에서 형광막 표면에 형성된 비발광 ZnO 층에 기인한 것으로 보고되고 있다[4,5].

본 연구에서는 인산 용액을 이용하여 형광체 표면 처리를 수행함으로써 패널 실링 공정 중에 발생하는 산소 흡착을 억제하였으며, 이를 통해 형광막의 CL 열화를 개선하고자 하였다. CL 및 PL 측정을 통하여 인산 용액 처리 공정에 의한 형광막의 광 특성 개선 효과를 평가하였고, 표면 처리 전후의 형광막 시료에 대한 표면 분석에 기초하여 형광막의 발광 개선 기구를 논하였다.

*한국과학기술원 재료공학과
(대전광역시 유성구 구성동 373-1)
Fax: 042-869-3310
E-mail : dyj@mail.kaist.ac.kr
**삼성 종합기술원 디스플레이 lab.

2. 실 험

형광막 시료는 상용 형광체 ZnS:Ag,Cl 분말을 이용하여 전기 영동법으로 0.9×0.9 ㎠ 크기의 ITO glass 위에 전착하였다. 전착을 위한 형광체 용액의 용매로는 IPA (iso-propyl alcohol)를 사용하였고, 전착 시 DC 450V의 전압을 인가하였다. 표면 처리 공정은 형광막 제조 전의 형광체 분말에 대하여 수행되었고, pH 1.0~4.0 범위 내에서 수소 이온 농도를 제어한 인산 수용액을 사용하였다.

FED 패키징 공정 중 패널 실링 공정은 420 ℃에서 frit을 이용하여 수행되는데, 본 연구에서는 형광막에 미치는 열적 효과만을 독립적으로 고찰하기 위하여 frit을 사용하지 않고 온도 등 나머지 공정 조건만을 일치시켜 공정을 수행하였으며, 이 논문에서는 이후부터 이 공정을 단순히 열처리 공정이라 칭하겠다.

형광막 시료의 열처리 공정은 420℃ 대기압 하에 전기로 내에서 수행되었으며, 열처리 공정 전후의 시료에 대하여 각각 CL 및 PL 측정을 행하였다. 또한 각 처리 조건의 형광막 시료에 대하여 AES를 이용하여 형광막 표면의 조성 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 인산 용액에 의한 표면 처리 후의 형광체 분말 시료에 대한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 인산 용액의 수소 이온 농도는 pH 1.5~4.0의 범위 내에서 조절되었으며, 비교를 위하여 인산 처리 전의 분말 시료에 대한 PL 스펙트럼을 함께 나타내었다. 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 인산 처리 후 모든 형광체 시료는 PL 강도가 증가하였고, pH 3.0의 용액으로 처리한 경우 최대 강도를 나타내었다. 이로부터 인산 용액에 의한 표면 처리 공정은 형광체의 광특성 개선 효과를 보이는 것을 확인하였다.

그림 2는 인산 용액 처리 후 ITO glass에 전착한 형광막 시료에 대한 CL 강도의 크기를 상대 비교하여 나타낸 결과이다. 각 형광막 시료의 CL 강도는 열처리 공정 전후에 대하여 측정되었으며, 비교를 위하여 인산 처리 공정을 거치지 않은 형광막 시료의 CL 강도를 함께 도시하였다.

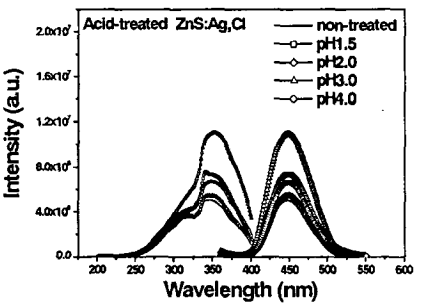

그림 1. 인산 처리 조건 (pH)에 따른 ZnS:Ag,Cl 형광체 분말의 PL 스펙트럼.

Fig. 1. PL excitation and emission spectra of ZnS:Ag,Cl phosphor powders treated with phosphoric acid.

그림 2에서 흰색과 검은색의 막대그래프는 각각 열처리 공정 전후에 형광막 시료의 CL 강도를 의미하는 것이다. FED 제작 시 현재 일반적으로 수행되는 패널 실링 공정에는 frit을 접합재로 이용한 상하판의 접합 기술이 사용되고 있는데 실링이 이루어지기 위해서는 사용되는 frit의 종류에 따라 420 ℃ 부근의 열 공정이 반드시 필요하게 된다. 이 때의 열 공정에 의하여 형광막의 CL 강도 열화가 발생하기 때문에 본 연구의 CL 측정 결과에서도 열처리 공정 수행 후의 CL 강도의 변화가 중요한 관심이 된다고 할 수 있다. 그림 2에서 인산 처리 공정을 거치지 않은 형광막 시료 (non-treated)와 비교하였을 때, pH 1.5, 2.0, 3.0, 4.0의 용액으로 처리된 형광막 시료는 모두 열처리 공정 전에 CL 강도의 증가를 나타내었으며, pH 1.0과 pH 2.5의 시료는 거의 비슷한 CL 강도를 나타내었다. 이 경우 pH 4.0의 시료가 가장 우수한 CL 강도의 증가를 보였다. 그러나 열처리 공정을 수행한 후에는 전혀 다른 경향을 나타내었는데, 즉 pH 1.0, 3.0, 4.0 처리 시료의 경우 큰 폭으로 CL 강도가 감소하였다. 반면에 pH 1.5, 2.0, 2.5 처리 시료는 오히려 CL 강도의 증가를 나타내었으며, 특히 pH 1.5의 용액으로 처리된 경우 가장 우수한 CL 특성을 보이는 것으로 확인되었다.

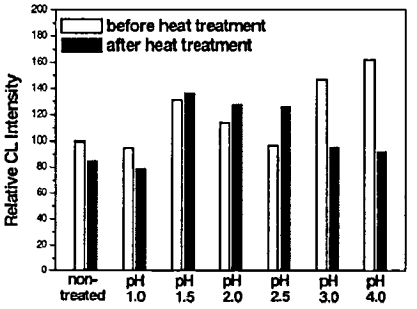

그림 2. 인산 처리 조건 (pH) 및 열처리 공정 수행 여부에 따른 ZnS:Ag,Cl 형광막의 상대 CL 강도.

Fig. 2. CL intensities of acid-treated ZnS:Ag,Cl phosphor screens before and after the heat treatment.

그림 2에서 확인된 바와 같이 인산 처리 공정을 거치지 않은 시료의 경우 CL 강도가 열처리 공정 수행 후 15% 정도 감소하게 되는데, 적정한 pH 범위 내에서 형광체 분말을 인산 용액으로 표면 처리함으로써 열처리 공정 시 발생하는 CL 열화 현상을 억제할 뿐 아니라 형광막 자체의 CL 강도가 열처리 공정 후 오히려 개선되는 효과를 거둘 수 있는 것으로 확인되었다.

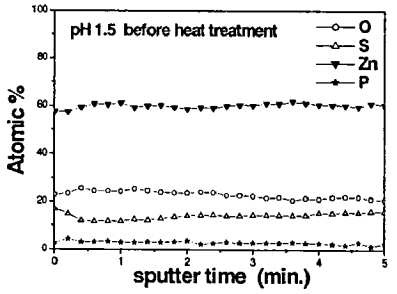

그림 3. AES depth profile : pH 1.5의 인산 용액으로 처리된 ZnS:Ag,Cl 형광막의 열처리 공정 수행 전의 표면 조성

Fig. 3. AES depth profile for acid-treated (pH 1.5) ZnS:Ag,Cl phosphor screen before heat treatment. (sputter depth : 33 Å/min on the basis of SiO_2)

PL 및 CL 결과로부터 나타난 인산 용액에 의한 발광 강도 개선 효과의 원인을 조사하기 위해 AES를 이용하여 pH 1.5 용액으로 처리된 형광막 시료에 대하여 표면 조성의 변화를 고찰하였다. 그림 3은 인산 처리된 형광막 시료에 대한 AES depth profile을 나타낸 것으로서 그림 3은 열처리 공정 수행 전, 그림 4는 열처리 공정 수행 후에 형광막의 표면 조성을 도시한 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 인산 처리에 의해 ZnS 모체의 sulfur 성분이 표면에서 상당량 감소한 반면, 20% 가량의 oxygen 층과 적은 양의 phosphorus 층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 모체의 zinc 성분은 인산 처리에 큰 영향을 받지 않은 것으로 판단되었다.

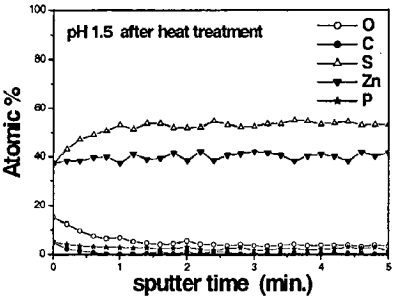

그림 4. AES depth profile : pH 1.5의 인산 용액으로 처리된 ZnS:Ag,Cl 형광막의 열처리 공정 수행 후의 표면 조성

Fig. 4. AES depth profile for acid-treated (pH 1.5) ZnS:Ag,Cl phosphor screen after heat treatment. (sputter depth : 33 Å/min on the basis of SiO_2)

그러나 열처리 공정 후에는 (그림 4) sulfur 조성이 거의 정상으로 회복되었고, 반대로 oxygen 양이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 위의 표면 조성 변화로부터 다음과 같은 표면 반응이 일어나는 것으로 판단할 수 있다.

$$ZnS + 2H^{+} \rightarrow Zn + H_2S \uparrow$$

$$Zn + PO_4^{3-} \rightarrow \text{surface adsorption}$$

즉 인산 처리 공정을 거치지 않은 형광체의 경우 열처리 공정 시에 공기 중의 oxygen이 형광막

표면에 흡착하여 비발광 ZnO 층을 형성함으로써 CL 강도의 저하를 야기하는 반면에, 인산 처리 공정을 수행한 형광체는 표면에 PO_4^{3} 등의 phosphorus 화합물이 일시적으로 흡착되었다가 열처리 공정 수행 시 phosphorus 화합물의 oxygen이 공기 중으로 날아감으로써 CL 강도의 회복 및 개선이 이루어지는 것으로 판단된다.

4. 결 론

인산 용액을 이용하여 ZnS:Ag,Cl 형광체에 대한 표면 처리 효과를 조사하였고, 형광막은 pH 1.5의 인산 용액으로 처리한 경우 열처리 공정 후에 가장 우수한 CL 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 표면 분석 결과, 이러한 CL 강도의 증가는 인산 처리 공정 중에 발생하는 phosphorus 화합물의 표면 흡착이 열처리 공정 중의 oxygen 흡착을 방해함으로써 비발광 ZnO 층의 형성을 억제하는 효과에 기인한 것으로 판단되었다.

참고 문헌

[1] H.C. Swart *et al*, "The difference in degradation behaviour of ZnS:Cu,Al,Au and ZnS:Ag,Cl phosphor powders," Appl. Surf. Sci., 140, p. 63, 1999.

[2] C.W. Wang *et al*, "The study of aging mechanism in ZnS:Mn thin-film electroluminescent devices grown by MOCVD," Appl. Surf. Sci., 113/114, p. 709, 1997.

[3] Z.M. Park *et al*, "Effects of the field emission display panel sealing process on the cathodoluminescence properties of phosphor screen," J. Vac. Sci. Technol. B, 19(3), p. 999, 2002.

[4] Z.M. Park *et al*, "Degradation mechanism of low voltage cathodoluminescence of ZnS:Ag,Cl phosphor screen under the panel sealing process," Proceedings of the 14th IVMC, p. 197, August 12-16, 2001, Davis, USA.

[5] L. Oosthuizen *et al*, "ZnS:Cu,Al,Au phosphor degradation under electron excitation," Appl. Surf. Sci., 120, p. 9, 1997.