

## 증착조건 및 열처리 분위기가 $\text{CaWO}_4$ 형광체의 발광특성에 미치는 영향

한상혁<sup>†</sup> · 정승묵 · 송국현\* · 김영진  
경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공  
\*기술표준원 광전재료과  
(2003년 4월 19일 접수; 2003년 9월 1일 승인)

### Effect of Deposition Parameters and Post-annealing on the Luminescent Properties of $\text{CaWO}_4$ Phosphor

Sang Hyuk Han,<sup>†</sup> Sung Mook Chung, Kuk Hyun Song,\* and Young Jin Kim

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

\*Optical and Electronic Materials Division, Korea Agency for Technology and Standards, 2, Jungang-dong, Gwacheon 427-716, Korea

(Received April 19, 2003; Accepted September 1, 2003)

#### 초 록

청색 발광특성을 갖는  $\text{CaWO}_4$  형광체를 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 박막화를 시도하고, 증착변수와 열처리 조건이 발광특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 증착조건인 산소/아르곤 가스비, 기판온도에 따라서 박막의 구조적, 화학양론적 특성이 크게 영향을 받고 있었다. 후 열처리 공정에 의하여 발광특성의 향상을 얻을 수 있었다. 산소공공에 의한 청록색 영역의 발광도 관찰되었으며, 박막내의 산소결함이 제어되면서 청색 발광스펙트럼을 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

Blue emitting  $\text{CaWO}_4$  thin films were deposited by rf magnetron sputtering. The effect of sputtering parameters and annealing conditions on the luminescent properties were investigated. Structural and stoichiometric properties of thin films were affected by  $\text{O}_2/\text{Ar}$  gas ratio and substrate temperature. Post-annealing caused the phosphor thin films to emit improved luminescent properties. The atomic composition of films might depend on annealing atmosphere, which resulted in the changes of luminescent properties. Blue-green emission that was due to oxygen vacancies was observed. However, by controlling oxygen defects, only blue emission could be obtained.

**Key words :**  $\text{CaWO}_4$ , Phosphor, Photoluminescence, Sputtering

#### 1. 서 론

Alkaline earth tungstates( $\text{AWO}_4$ )는 훌륭한 레이저 입자 물질로서 큰 각광을 받아왔다.<sup>1-3)</sup> 그 중에서도  $\text{CaWO}_4$ 는 청색계열의 형광체로서 FPD(Flat Panel Display)뿐만 아니라 일반 조명용 디스플레이로도 많이 사용되고 있으며 저전압 고효율의 장점을 가진 양질의 형광체이다. 또한 X-ray를 잘 흡수하여 X-ray용 형광체로도 오랫동안 사용되어 왔다. CRT(Cathode Ray Tube)의 큰 부피와 낮은 효율을 대체하기 위하여 FPD에 관한 연구가 많이 진행중이고 또한 부가가치가 높은 물질이기 때문에 본 실험에서는 평판디스플레이에 적용하고자하는 산화물계 형광체중 scheelite 구조를 가진  $\text{CaWO}_4$ 를 고상법으로 제조하고 rf 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 박막을 제조, 분석하였

다.  $\text{CaWO}_4$ 는 430 nm의 청색 발광을 하고 발광 메커니즘은 발광자리인  $\text{WO}_4^{2-}$ 가 산소의 2p 전자궤도에서 텅스텐의 빈 5d 전자궤도로 전하전이하며 자체발광을 한다. 전이는  $\text{WO}_4^{2-}$ 내에서 기저상태인  $^1A_1$ 과 여기상태인  $^1T_2$  사이에서 발생한다.<sup>4)</sup>  $\text{CaWO}_4$  형광체는 여기파장에 따라 발광파장이 변화되는 특성을 지닌다. 250~280 nm의 여기파장에서는 440 nm의 청색발광을 하고 300~315 nm의 여기파장에서는 녹색발광을 하며 또한, 286~297 nm의 여기파장에서는 청녹색을 발광한다.<sup>4)</sup>  $\text{CaWO}_4$ 는 오랜 기간 연구되고 사용되었으나 박막으로 제조하는 데는 아직 몇 가지 문제점을 안고 있다.<sup>5,6)</sup> 이차상(second phase)이 발생하고, 박막의 벗겨짐이 관찰된다는 것이다. 이 실험에서는 이 문제의 해결과 더불어 박막의 발광특성 향상을 위해 여러 가지의 증착변수를 주어 실험하였다.

#### 2. 실험방법

타겟 제조에 선행하여  $\text{CaWO}_4$  파우더를  $\text{CaCO}_3$ 와

<sup>†</sup>Corresponding author : Sang Hyuk Han  
E-mail : chinahan99@hanmail.net  
Tel : +82-31-249-9760 Fax : +82-31-249-9775

WO<sub>3</sub>를 이용하여 고상법으로 합성하였다. 1:1 몰비로 혼합, 24시간 불밀하여 8개의 시편을 준비한 뒤 900~1200°C 까지 100°C 단위로 각각 대기, 진공분위기에서 소결하였다. 이 중 가장 발광특성이 좋은 1100°C를 타게트의 소결 온도로 결정하였다. 타게트는 CaCO<sub>3</sub>와 WO<sub>3</sub>를 1:1 몰비율로 혼합하여 24시간 불밀 후 3톤으로 프레스하여 대기 분위기에서 5시간동안 소결하였다. 이렇게 합성된 타게트를 이용하여 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 박막을 제조하였다. 기판은 coming7059, ITO/glass, ZnO/glass, Si(111)을 사용하였으며, 우선적인 증착 변수로 반응가스비를 변환시켰다. 작업가스로는 산소와 아르곤가스를 사용하였고 산소분압비를 5, 10, 20, 30, 40, 50%로 변환하여가며 증착하였다. 그 후 발광특성이 가장 좋았던 가스비로 고정 한 뒤 기판의 온도를 350, 450, 550°C로 바꾸어 주었다. 열처리하는 대기, 진공+질소 분위기에서 온도별로 각각 실행하였다. 진공+질소 분위기는 진공분위기에서 냉각시간을 포함한 공정시간동안 질소가스를 5 cc/min씩 흘려주었다. 측정은 발광특성 관찰에 PL(Photoluminescence)을 이용하였고 XRD(X-Ray Diffractometer)를 사용하여 박막의 결정성을 보았다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 얻은 대표적인 CaWO<sub>4</sub> 형광체 박막의 여기와 발광파장을 Fig. 1에 나타내었다. 자외선 영역의 흡수 파장을 측정한 결과 250 nm 파장의 흡수를 보이며 460 nm의 청색 영역대의 발광을 한다. Z. Lou<sup>4)</sup>에 의하면 CaWO<sub>4</sub>는 여기파장에 따라서 청, 녹, 적 영역의 발광을 할 수 있다고 보고하고 있다. 특히 250~280 nm의 여기파장에서는 약 440 nm의 청색발광을 한다고 보고하고 있으며, 이는 본 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

타게트 제작에 선행하여 합성한 파우더의 합성온도별

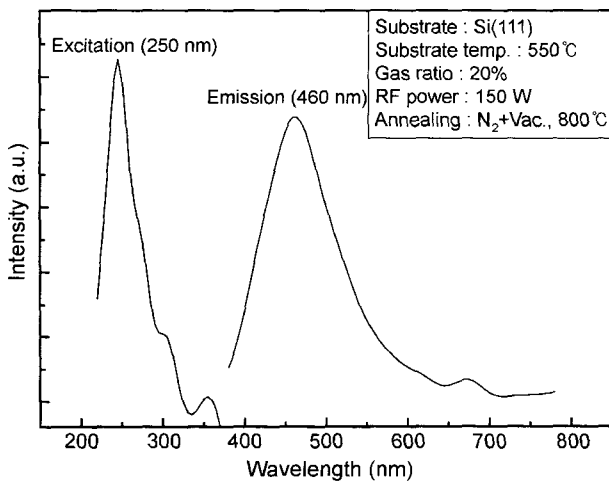


Fig. 1. Excitation and emission spectra of a CaWO<sub>4</sub> thin film.

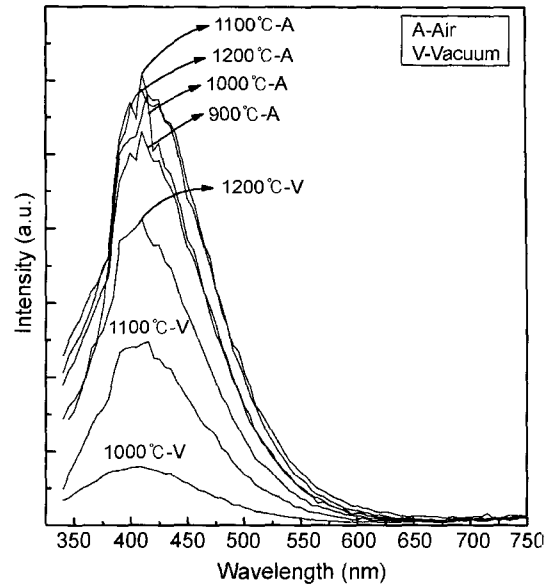


Fig. 2. PL spectra of CaWO<sub>4</sub> powders fired at different temperatures.

PL 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과 CaWO<sub>4</sub> 파우더 형광체는 대기분위기에서 소결한 것이 진공분위기에서 소결한 것 보다 더 좋은 발광특성을 나타내었으며 1100°C 산화분위기에서 소결된 시편의 발광특성이 가장 우수하였다. 따라서 본 실험에서는 전술한 조건 하에서 스퍼터링 타게트를 제조하였다. 형광체를 박막화 할 경우 수명과 내구도의 향상을 가져올 수 있기 때문에 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 CaWO<sub>4</sub> 박막을 제조하였다. 보고된 바에 의하면 CaWO<sub>4</sub>의 박막 제조시에는 큰 문제점이 두 가지 존재한다.<sup>5-9)</sup> 하나는 높은 WO<sub>3</sub>의 증기압으로 인한 Ca<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>, Ca<sub>6</sub>WO<sub>9</sub>, WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O 등의 이차상(second phase)이다. 이것은 박막의 발광 세기를 저하시키며 도펀트를 사용하는 경우 큰 변수로 작용하게 된다. 다른 하나는 열처리와 결정질화에 따른 박막의 수축으로 인한 크랙과 벗겨짐이다. 후자의 경우 여러 가지 기판에 증착한 박막을 열처리 한 결과 coming, ITO/유리, ZnO/유리의 기판에서는 박막의 벗겨짐 현상이 발생하였다. 그러나 기판으로 Si(111) 단결정 웨이퍼를 사용한 경우에는 벗겨짐이 사라지는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 기판의 결정성과 열팽창계수 등이 박막의 접착에 영향을 미치는 요인임을 설명해 주고 있다.

앞서 기술한 산소공공과 연관된 WO<sub>3</sub>의 높은 증기압 때문에 증착 시의 기판온도에 따라서 발광특성이 변하게 되며 이에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내고 있다. Fig. 3(a)에서 보이는 것과 같이 350°C에서 증착된 것의 경우 청색 발광과 청록색 발광이 동시에 관찰되고 있었으며 기판의 온도가 450°C로 증가하면서 청색만의 450 nm에서 관찰되었다. 또한 550°C가 되면서 피크의 위치가 다시 장파장으

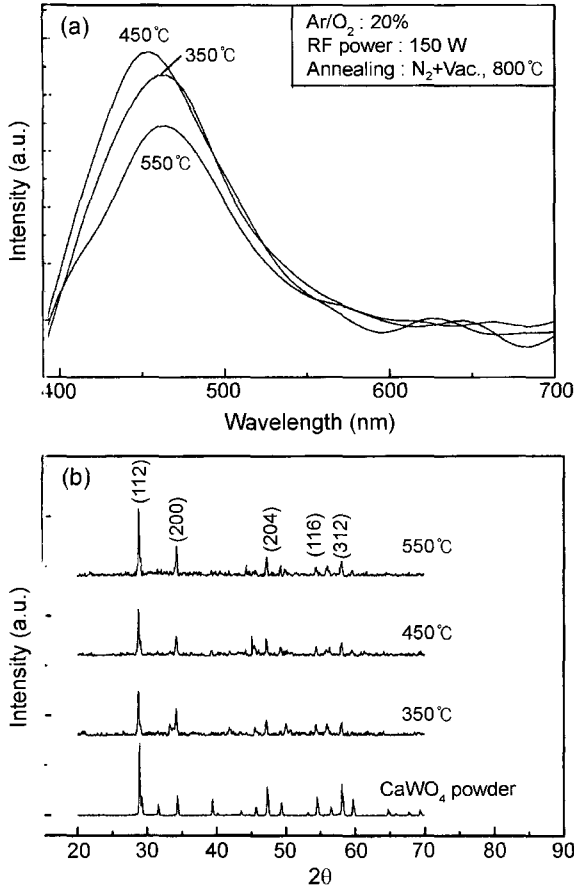


Fig. 3. (a) PL spectra and (b) XRD patterns of CaWO<sub>4</sub> films deposited at different substrate temperatures.

로 이동하고 있다. 350°C에서 증착한 박막에서와 같이 동시에 두 가지 발광이 일어나는 현상은 Blasse와 Schipper의 의해서도 보고되고 있다.<sup>10)</sup> 청색발광은 앞서 기술한대로 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 콤플렉스의 내부 발광에 의한 것이 정설로 되어 있으나, 녹색의 경우는 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에서 E(T<sub>2</sub>)<sup>1</sup>A<sub>1</sub>로의 내부 전이여 의한다는 이론과 산소공공과 연관된 WO<sub>3</sub> 결합에 의한 외부적 요인에 의한다는 것이 양립하고 있다.<sup>11,12)</sup> (b)는 기판온도별 XRD 패턴을 나타내었으며 가장 하단에 위치한 것은 앞서 제작한 파우더 형광체중 가장 발광특성이 좋은 100°C 대기분위기에서 소결한 XRD 결과이다. XRD 상으로는 550°C가 좋지만 PL 상에서 파장이동이 발생하는 것을 볼 수 있다. 즉 결정성의 문제가 아니라 WO<sub>3</sub>의 높은 증기압에 의한 결함때문인 것으로 추측된다.

산소공공과 발광특성과의 관계를 규명하기 위하여 Fig. 4에서와 같이 스퍼터링 시의 산소 분압비를 바꿔가며 PL과 XRD를 측정하였다. Fig. 3에서 기판의 온도에 따른 발광특성의 변화는 450°C에서 가장 높은 발광세기를 보였지만 450°C는 청색 발광영역으로 전술한 바와 같이 이미 발광원리의 규명이 이루어졌다. 하지만 550°C에서의 청록색 발광은 아직 그 원리가 충분히 규명되지 못하였으

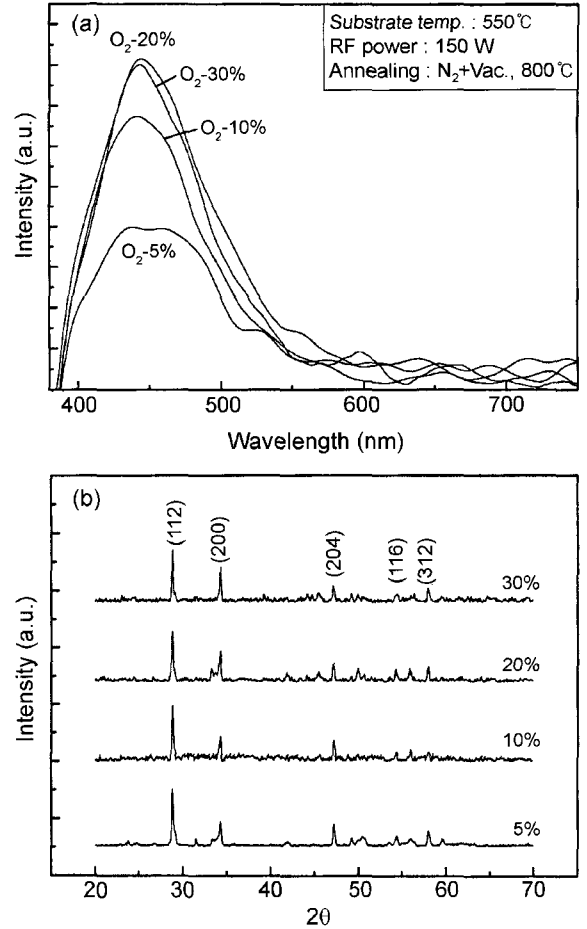


Fig. 4. (a) PL spectra and (b) XRD patterns of CaWO<sub>4</sub> films as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio.

로 스퍼터링 조건중 산소공공에 영향을 줄 수 있는 산소 분압비의 실험에서 XRD 상으로 가장 결정성이 좋았던 550°C로 가열된 기판을 사용하였다. 또한 산소 분압비는 박막의 두께에 영향을 줄 수 있으므로 우선 각 산소 분압비별로 동일한 시간동안 증착한 후 증착된 박막의 두께를 측정하여 산소 분압비별 증착속도를 구하였다. 그 뒤 증착속도에 의거하여 2μm로 동일한 박막을 제조하였다. 5%부터 20%까지 증가하면서 발광세기가 강하여질 뿐만 아니라 피크의 위치도 단파장 쪽으로 이동하고 있다. 5%에서는 청색에서 청록색 영역까지의 넓은 스펙트럼이 관찰되고 있다. 그러나 산소비를 증가시키에 따라서 발광강도가 증가할 뿐 아니라 청록색 영역이 사라지고 오직 청색 스펙트럼만이 나타나고 있다. 그러나 (b)의 XRD 결과를 보면 결정방향이나 결정성에는 큰 변화가 보이지 않고 있다. 이는 분명히 박막내의 산소결함과 관계되는 것으로 보인다. 즉, 낮은 산소분압 하에서 제작된 CaWO<sub>4</sub> 박막의 경우 내부에 산소결함이 많이 생겼을 것이며, 이 경우 산소공공과 관련된 WO<sub>3</sub> 결합에 의한 녹색 발광이 부분적으로 영향을 주면서 청록색 발광이 일어났을 것으

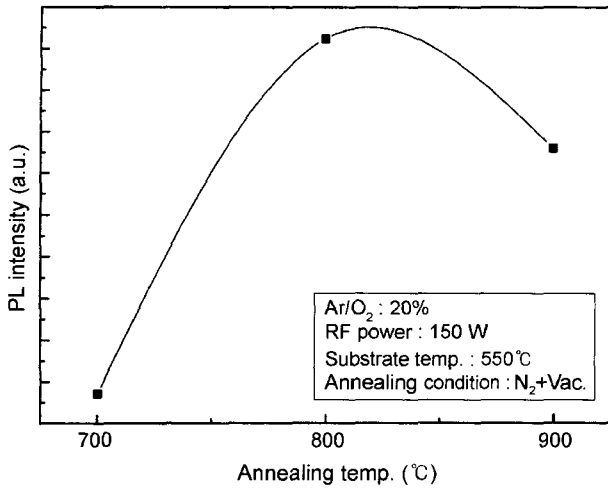


Fig. 5. PL intensity of  $\text{CaWO}_4$  films heat-treated at different temperatures.

로 보인다.<sup>12)</sup> 그러나 산소분압이 증가되면서 산소공공이 점점 줄어들게 되어 산소공공에 의한 녹색 발광이 사라지고 내부 전하이동에 의한 청색발광만이 주도하게 된 것으로 판단된다.

열처리는 온도별로 대기중, 질소+진공 분위기로 실행하였다. Fig. 5는 질소+진공분위기에서 열처리 온도를 바꿔가며 측정한 PL 결과이다. 기판의 온도는 청록색 영역을 발광하는 550°C로 설정하였다. 800°C에서 가장 좋은 발광특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그보다 높은 900°C에서는 발광세기가 감소하였다. RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조된  $\text{CaWO}_4$ 는 여러 종류의 불순물을 함유하고 있기 때문에 열처리 과정이 필수적으로 필요하다. 또한 열처리 온도를 높일수록 결정성이 향상되어 입자의 크기가 증가하며 이에 따른 발광특성도 좋아진다.<sup>9)</sup> 그렇기 때문에 700°C 이상의 고온의 열처리 과정이 필요하다. 하지만 900°C 이상에서의 열처리과정에서는 입자의 과도한 응집으로 인하여 형광체 박막의 균일성이 저하되게 되고 이에 따라 발광특성 또한 감소되는 것을 볼 수 있으며 분말형  $\text{CaWO}_4$ 에서도 과도한 열처리온도는 발광특성을 저하시킨다는 사실에서 유추해 볼 때 900°C에서 열처리한 시편의 발광특성 저하가 고온 때문임을 알 수 있다.<sup>9)</sup> 열처리 온도를 800°C로 고정시키고 열처리 분위기에 따른 발광특성의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이 경우에는 기판온도를 450°C로 고정시켜 기존의 청색영역 발광에서 후 열처리과정을 통하여 청록색 영역의 발광을 구현해보았다. 질소+진공 분위기의 경우가 대기중에서 열처리한 것에 비하여 월등히 큰 발광세기를 보이고 있다. 그런데 이는 Z. Lou 등의 결과와 전혀 다른 경향성을 보이고 있다.<sup>4)</sup> 이들의 보고에 의하면 청색과 청록색 발광과장이 동시에 나타나는  $\text{CaWO}_4$ 를 Ar 분위기와 대기중에서 열처리하는 경우 모두 발광특성 변화가 없다고 하고 있다. 이것 때문에

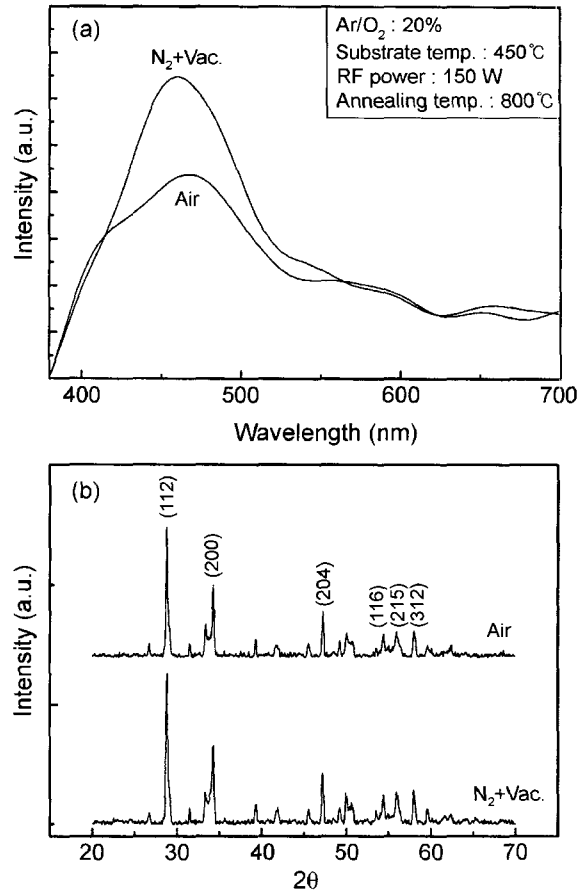


Fig. 6. (a) PL spectra and (b) XRD patterns of  $\text{CaWO}_4$  films annealed at different atmospheres.

산소공공이 발광특성과 무관하다고 주장하였다. 그러나 본 실험의 경우 청색의 발광과장이 나타나는 기판온도 450°C에서 증착한 박막을 대기중에서 열처리 한 경우에는 청색영역에 비하여 청록색 영역이 뚜렷한 발광현상을 보이지만, 질소+진공분위기의 경우에는 청록색 영역이 뚜렷이 낮아지고, 청색영역 발광이 증가하는 것이 관찰되었다. (b)에서 볼 수 있듯이 XRD 상의 차이점은 보이지 않고 있다. 이것으로 보아 본 실험조건 하에서 증착된  $\text{CaWO}_4$  박막의 경우 산소공공에 의하여 영향을 받는  $\text{WO}_3$  결합에 의한 녹색발광이 전반적인 발광특성에 영향을 주고 있음이 관찰되고 있었다.

#### 4. 결 론

$\text{CaWO}_4$ 를 스퍼터링법으로 증착하여 박막의 물성과 발광특성과의 관계를 규명하였다. 기판의 온도에 따라서  $\text{WO}_3$ 의 높은 증기압으로 박막 내 물성의 변화로 인한 중심파장의 이동이 관찰되었고  $\text{Ar}/\text{O}_2$ 의 가스비에 의해서 산소분압에 의한 산소공공의 영향이 발생하여 역시 중심파장의 변화가 발생하였다. 또한 후 열처리 과정을 통한 실

힘이서 대기분위기와 질소+진공분위기를 비교한 결과 산소공공이 발광특성에 크게 기여하고 있음이 관찰되었다. 특히 기존에 명확히 규명되지 않았던 청록색 발광의 원리가 산소공공에 의한 것임을 확인되었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2003-000-10:72-0)지원으로 수행되었음.

### REFERENCES

1. G. Bayer and H. G. Wiedemann, "Formation of Scheelite (CaWO<sub>4</sub>) and Powellite(CaMoO<sub>4</sub>) by Displacement Reaction," *Thermochem. Acta.*, **133** 125-30 (1988).
2. A. G. Page, S. V. Godbole, and M. D. Sastry, "Electronic Spectra and Co-operative Optical Transitions in CaWO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> Single Crystal," *J. Phys. Chem. Solids*, **50** [6] 571-75 (1989).
3. G. Blasse and L. H. Brixner, "Ultraviolet Emission from ABO<sub>4</sub>-type Niobates, Tantalates and Tungstates," *Chem. Phys. Lett.*, **173** [5,6] 409-11 (1990).
4. Z. Lou and M. Cocivera, "Cathodoluminescence of CaWO<sub>4</sub> and SrWO<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis," *Mater. Res. Bull.*, **37** [9] 1573-82 (2002).
5. C. Feldman, *J. Soc. Motion Pict. Eng.*, **67** 455-60 (1958).
6. Y. Kashiwakura and O. Kanehisa, *Jpn. Pat.* No. 1-263188 1989.
7. W. S. Cho, M. Yashima, and M. Hakihana, "Room-temperature Preparation of Crystallized Luminescent Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> Solid-solution Films by an Electrochemical Method," *Appl. Phys. Lett.*, **68** [1] 137-39 (1996).
8. W. S. Cho and M. Yosumura, "Hydrothermal, Hydrothermal-electrochemical and Electrochemical Synthesis of High Crystallized Barium Tungstate Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** [3A] 1216-22 (1997).
9. P. F. Carcia, M. Reilly, C. C. Torardi, M. K. Crawford, C. R. Miao, and B. D. Jones, "Vapor-deposited CaWO<sub>4</sub> Phosphor," *J. Mater. Res.*, **12** [5] 1385-90 (1997).
10. G. Blasse and W. J. Schipper, "Low-temperature Photoluminescence of Strontium and Barium Tungstate," *Phys. Stat. Sol.*, **A25** K163 (1974).
11. M. J. Treadaway and R. C. Powell, "Luminescence of Calcium Tungstate Crystals," *J. Chem. Phys.*, **61** [10] 4003-11 (1974).
12. H. Wang, P. Xu, and T. Wang, "The Preparation and Properties Study of Photocatalytic Nanocrystalline/Nanoporous WO<sub>3</sub> Thin Films," *Mater. and Design*, **23** [3] 331-36 (2002).