

## Synthesis and Photoluminescence Characteristics of Zinc Gallate ( $ZnGa_2O_4$ ) Thin Film Phosphors

Su-Youn Kim, Young-Hoon Yun,\* and Sung-Churl Choi<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Department of Hydrogen and Fuel Cell Technology, Dongshin University, Jeonnam 520-714, Korea

(Received September 25, 2006; Accepted November 17, 2006)

### Zinc Gallate( $ZnGa_2O_4$ ) 박막 형광체의 합성과 발광특성

김수연 · 윤영훈\* · 최성철<sup>†</sup>

한양대학교 신소재공학과

\*동신대학교 수소에너지학과

(2006년 9월 25일 접수; 2006년 11월 17일 승인)

#### ABSTRACT

Zinc gallate ( $ZnGa_2O_4$ ) thin film phosphors have been formed on ITO glass substrates by a sol-gel spinning coating method. For the formation of the film phosphors, the starting materials of zinc acetate dihydrate, gallium nitrate hydrate and 2-methoxyethanol as a solution were used. The thin films deposited were firstly dried at 100°C and fired at 500°C or 600°C for 30 min and then, annealed at 500°C or 600°C for 30 min under an annealing atmosphere of 3%  $H_2/Ar$ . The thin films deposited on ITO glass plates showed the (220), (222), (400), (422), (511), and (440) peaks of spinel structure as well as the (311) peak indicating a standard powder diffraction pattern. The surface morphologies of the thin film phosphors were observed with a firing and an annealing condition. The  $ZnGa_2O_4$  film phosphors showed the blue emission spectra around 410 nm as well as the emission spectra in the UV region (360-380 nm).

**Key words :**  $ZnGa_2O_4$ , Thin film phosphor, Chemical solution method, Photoluminescence

#### 1. 서 론

전계 방출 디스플레이(field emission display, FED)는 CRT(cathode ray tube)와 유사하게 음극선발광을 하며 CRT의 한계와 부피의 문제를 해결할 수 있는 평판 디스플레이(flat panel display, FPD) 기술이다. FED는 CRT에 비해 얇고 가벼우며, 고휘도, 고효율, 고해상도, 고속응답 특성, 장수명, 저구동전압, 저소비전력, 저가격 및 full-color 구현의 장점을 가지고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나, 현재까지 FED는 여러 가지 요인에 따라 상용화가 활발히 이루어지지 못하고 있다.

FED 기술은 구동회로 기술, FEA 기술, spacer 기술, 고진공 패키징 기술, 형광체 기술 등의 요소기술로써 구분될 수 있으며, FED에 적합한 형광체의 개발이 꾸준히 진행되고 있는 실정이다.<sup>3,4)</sup> FED의 상용화 기술은 carbon nano tube(CNT)로 구성된 field emission array(FEA)와 저전압과 고진공하에서 작동하는 형광체의 성능개선 및 제조원가 절감 등과 연관성을 가지고 있으며, 특히 저전압

FED 형광체의 경우, 높은 전류밀도 하에서 우수한 발광 특성과 신뢰성을 실현하는 것이 FED의 안정적인 작동 및 고품질의 display 구현에 매우 중요한 요소 기술로써 받아들여지고 있다.<sup>1,2,5)</sup> Sulfide phosphors는 CRT(cathode ray tube)에 있어서 널리 활용되었으나, 전자여기(electron excitation) 과정에서 sulfide gas를 유발하여 cathode 성능과 발광효율을 저하시키는 문제점들이 지적되어 왔다. 현재, FED 형광체로써 가장 많이 연구되고 있는 재료는 zinc gallate,  $ZnGa_2O_4$ 로써 기존의 sulfide phosphor를 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다.<sup>6)</sup>

$ZnGa_2O_4$  형광체는 격자상수가  $a=8.37 \text{ \AA}$ 인 normal spinel 구조를 형성하고 있으며,  $Zn^{2+}$  이온이 tetrahedral 위치를,  $Ga^{3+}$  이온은 octahedral 위치를 차지한다. 4.4 eV의 넓은 energy band-gap을 가지므로 430 nm 주변에서 blue color로 발광하는 형광체이다.<sup>7-10)</sup>  $ZnGa_2O_4$  형광체의 합성법으로는 고상법, 수열합성법, 연소법, 분무열분해법 등이 있다.<sup>6,9-11)</sup> FED 형광체의 합성에 있어서 박막 형광체는 발광효율이 분말 형광체에 비해 낮지만, 수명 및 안정성 측면에서 장점을 가지고 있는 것이 특징이다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 FED 형광체 재료로써  $ZnGa_2O_4$  박막을 indium-tin oxide(ITO) coated glass 위에 sol-gel spinning coating으로 증착하였으며, 열처리된 박막 형광체에 대해

<sup>†</sup>Corresponding author : Sung-Churl Choi  
E-mail : choi0505@hanyang.ac.kr  
Tel : +82-2-2220-0505 Fax : +82-2-2291-6767

X-ray diffraction(XRD) pattern을 통한 결정상의 조사와 atomic force microscopy(AFM)를 이용한 표면 형상 관찰을 하였다. 한편, firing 및 annealing 온도의 변화에 따른  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체의 photoluminescence 특성이 조사되었다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체 합성에 있어서 출발 원료는 zinc acetate dihydrate( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )와 gallium (III) nitrate hydrate( $Ga(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ )를 사용하였고, solution으로써 2-methoxyethanol을 사용하였다. Ga:Zn의 혼합비는 2:1로 하였고, 농도는 0.1 M으로 하였다. 박막 형성을 위한 기판으로는 ITO가 코팅된 substrate를 사용하였다. ITO-glass 기판의 크기는 가로×세로, 3×3 cm로 하였으며, 일반 glass 기판의 크기는 3×3 cm로 사용하였다. 출발원료들을 혼합한 용액으로부터 spin coater를 이용하여 ITO-glass 기판과 일반 glass 기판위에  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체를 증착시켰다. Spin coater 위에 ITO-glass 기판을 장착한 후, 2000 rpm, 30 sec 조건에서 박막 증착을 행하였다. 박막 증착 이후, 건조기에서 100°C/10 min 동안 건조하였다.  $ZnGa_2O_4$  형광체가 증착된 ITO-glass를 열처리(firing and annealing)함에 있어서 quartz tube를 장착한 분위기로를 사용하였다. 1차 열처리(firing)는 공기 중에서 500°C/30 min 또는 600°C/30 min 동안 하였고, 이때의 승온 속도는 5°C/min 조건으로 행하였다. 1차 열처리가 끝난 후 2차 열처리(annealing, 3%  $H_2/Ar$ )는 500°C/30 min 또는 600°C/30 min으로 하였다. 승온 속도는 1차 열처리와 마찬가지로 하였고, 2차 열처리를 하는 동안에는 3% $H_2/Ar$  분위기에서 annealing을 하였다.

$ZnGa_2O_4$  박막 형광체의 결정상의 확인은 X-ray diffractometer(Rigaku, Japan)을 이용하여 상분석(phase identification)을 하였다. ITO 기판 위에 증착된  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체의 XRD pattern은 동일한 열처리 조건을 거친 ITO 기판의 XRD pattern과 비교되었다.  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체의 표면형상은 FE-SEM(Field emission scanning electron microscopy, JEOL, Japan)과 AFM(Atomic force microscopy, PSIA, Korea)을 이용하여 관찰하였다. 박막 형광체의 photoluminescence spectrum은 spectrofluoro-photometer (Shimadzu, Japan)을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $ZnGa_2O_4$ 박막 형광체의 XRD Pattern 분석

Figs. 1과 2는 ITO 기판 위에 증착된  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체의 XRD pattern을 나타내고 있으며, ITO 기판만을 박막 형광체 열처리 조건과 동일하게 처리한 후, XRD

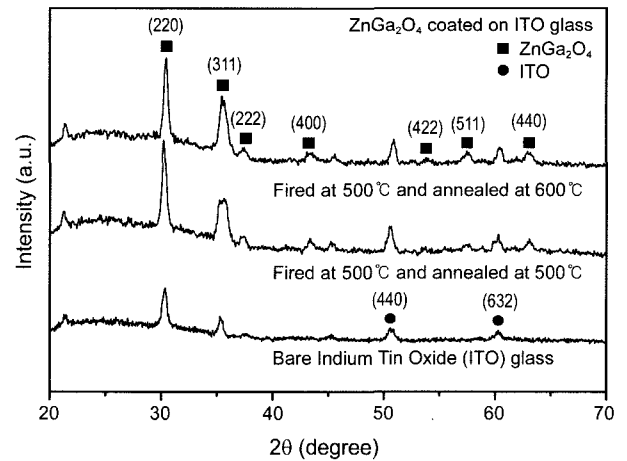


Fig. 1. XRD patterns of  $ZnGa_2O_4$  thin film phosphors coated on ITO glass.

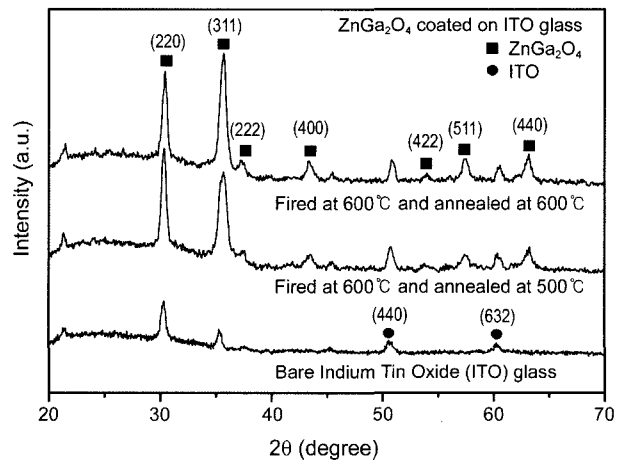


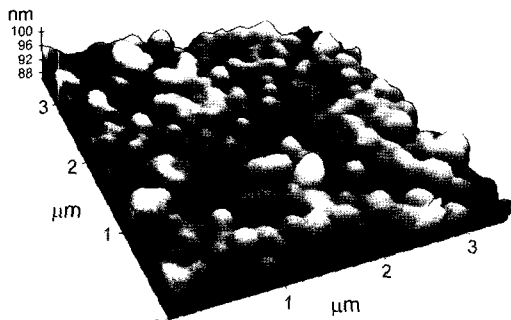
Fig. 2. XRD patterns of  $ZnGa_2O_4$  thin film phosphors coated on ITO glass.

pattern을 함께 비교하였다. Figs. 1과 2의 박막 형광체의 XRD pattern은 박막 증착 이후, 500°C와 600°C에서의 firing 및 annealing 조건에서 모두 spinel 결정구조를 가진  $ZnGa_2O_4$  상이 형성되었음을 나타냈다. XRD pattern에서 박막 형광체는 (220), (222), (400), (422), (511), (440)의 피크들을 나타냈으며,  $ZnGa_2O_4$ 의 standard powder diffraction pattern의 (311), main peak를 나타냈다.<sup>5)</sup>  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체의 XRD pattern은 각각의 firing 온도의 조건에서 annealing 온도가 증가함에 따라 (311) peak의 intensity가 전반적으로 증가하는 경향을 나타냈다.  $ZnGa_2O_4$  상의 (311) peak의 존재는 입자크기 및 결정성과 함께 형광체의 발광특성에 기여하는 주요한 인자로서 보고되었으며,  $ZnGa_2O_4$  박막제조 경우에서 (311) peak intensity는 substrate 온도 및 annealing 온도를 증가시키에 따라 함께 증가하여 luminescence spectrum의 발광강도를 향상시키거나 spectrum pattern의 변화를 일으키는 것으로 알려져 있

다.<sup>5,12,13</sup>) 500°C에서 firing 이후 annealing(500°C, 600°C)의 조건에서 열처리된 박막 형광체의 XRD pattern에서는 (220) peak이 (311) peak에 비해 intensity가 다소 높게 나타났으나, 600°C에서 firing 이후 annealing(600°C) 조건에서는 (311) peak intensity가 상대적으로 높아지는 경향을 나타냈다.

3.2. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막 형광체의 표면 형상 분석

Fig. 3은 박막 형광체 제작을 위해 기판으로 이용된 ITO



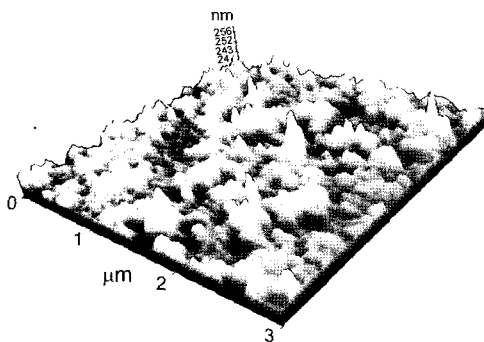
[Bare Indium-Tin-Oxide (ITO) glass]

Fig. 3. AFM surface morphology of ITO glass.

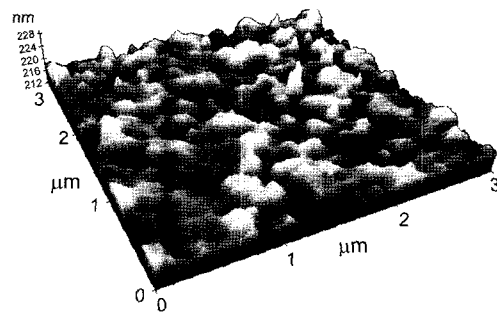
glass의 표면형상의 AFM image를 나타내고 있다. Fig. 4는 ITO glass 위에 증착된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막 형광체의 AFM 표면형상을 나타낸다. ITO 기판 위에 증착된 박막 형광체의 firing과 annealing 조건에 따른 표면 형상의 변화를 고찰하였다. 500°C에서 firing, annealing 처리된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막 형광체는 sharp tip 형상의 입자들과 fine grain aggregate로 구성된 표면형상을 나타냈다. 500°C firing, 600°C annealing 처리된 박막 형광체는 500°C firing, annealing 처리된 박막 형광체에 비해 표면의 결정입자의 크기가 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 한편, 600°C에서 firing 이후, 500°C, 600°C에서 annealing 처리된 박막 형광체들의 표면형상은 점차 결정입자들이 성장되는 경향을 나타냈으며, 600°C에서 firing, annealing 처리된 박막 형광체는 결정입자들이 성장하면서 점차 응집하면서 dome과 유사한 형상을 나타냈다.

3.3. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막 형광체의 발광 특성

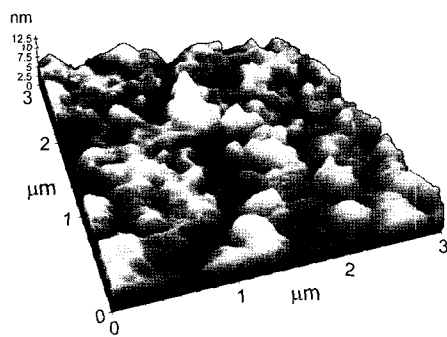
Figs. 5와 6은 annealing temperature에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막 형광체의 photoluminescence spectra의 측정 결과를 보여주고 있다. 박막 형광체는 firing 및 annealing 조건들에 대해 blue emission peak은 410 nm 부근에서 관찰되었다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 blue emission 거동은 spinel structure에서



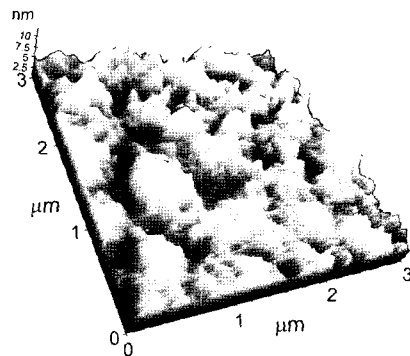
[Fired at 500°C and Annealed at 500°C]



[Fired at 500°C and Annealed at 600°C]



[Fired at 600°C and Annealed at 500°C]



[Fired at 600°C and Annealed at 600°C]

Fig. 4. AFM surface morphologies of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film phosphors coated on ITO glass.

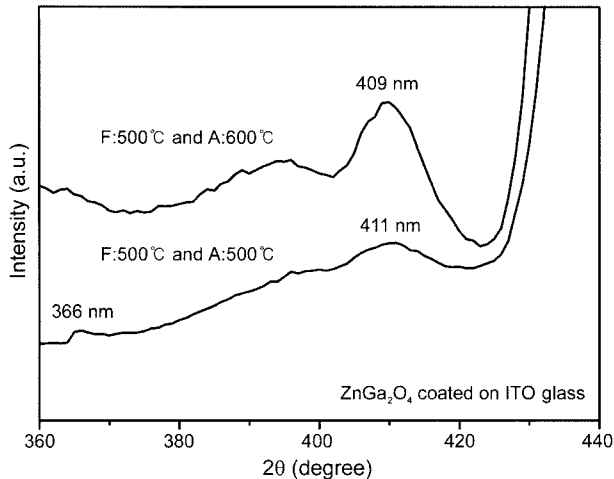


Fig. 5. Photoluminescence spectra of  $ZnGa_2O_4$  thin film phosphors coated on ITO glass.

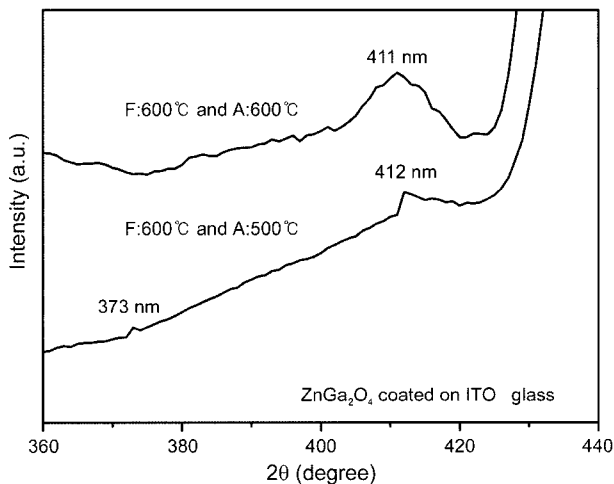


Fig. 6. Photoluminescence spectra of  $ZnGa_2O_4$  thin film phosphors coated on ITO glass.

Ga-O group에서, regular octahedral site의  $Ga^{3+}$  ion이 excitation되면서 야기되는 것으로 알려져 있다.<sup>7,9)</sup> 한편 각각의 firing 조건에서 annealing 온도의 증가에 따라 spectrum의 intensity가 410 nm 부근에서 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 박막의 각각의 firing 조건에서 annealing 온도의 증가에 따라 XRD pattern의 (311) peak intensity는 PL peak intensity와 함께 증가하는 경향을 나타냈다. 또한,  $ZnGa_2O_4$ 의 박막제조에 있어서 firing 및 annealing 온도 증가에 따른 Zn volatilization에 의해 야기된 Ga excess 조건이 luminescence 특성을 향상시킨 것으로 판단된다.<sup>5,13)</sup>  $ZnGa_2O_4$  박막 표면형상에서 firing 및 annealing 온도가 증가함에 따라 grain size가 다소 증가하는 경향이 emission peak의 intensity의 향상에 기여한 것으로 판단된다. PL spectrum에서 360-380 nm 영역에서의 미약한 peak들이 관

찰되기도 하였다. 500°C firing, 500°C annealing 조건의 경우 366 nm, 600°C firing, 500°C annealing의 경우 373 nm의 peak이 나타났다. 이러한 UV(ultraviolet) 영역에서의 미약한 peak는  $ZnGa_2O_4$ 의 spinel structure 내에서 distortion에 따른 결과로 추정되며, 열처리 조건에 따라, 박막 형광체에서 Zn loss 현상에 의해  $Ga^{3+}$  excess condition이 발생하며, spinel structure에서 distortion이 발생한 것으로 추정되었다.<sup>9,12)</sup>

#### 4. 결 론

Zinc acetate dihydrate와 gallium (III) nitrate hydrate의 혼합용액으로부터 ITO-glass 기판 위에  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체를 증착하였으며, 500°C와 600°C에서 각각 firing 및 annealing 처리가 이루어졌다. ITO-glass 위에 증착된  $ZnGa_2O_4$ 의 XRD pattern에서는 spinel structure에 기인한 (220), (222) 및 (311) peak이 나타났으며, annealing temperature가 증가함에 따라 (311) peak의 intensity가 다소 증가하는 경향을 나타냈다.  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체에 대해 firing, annealing temperature는 AFM image의 surface morphology에 상당한 영향을 끼치는 것으로 나타났다.  $ZnGa_2O_4$  박막 형광체의 photoluminescence spectrum 결과에서는 410 nm 부근에서 blue emission의 peak들이 관찰되었으며, 366 nm 또는 373 nm의 UV 영역에서의 weak peak들이 관찰되었다.

#### REFERENCES

1. A. A. Talin, K. A. Dean, and J. E. Jaskie, "Field Emission Displays: A Critical Review," *Solid-State Electronics*, **45** 963-76 (2001).
2. S. L. Jones, D. Kumar, K. G. Cho, R. Singh, and P. H. Holloway, "Pulsed Laser Deposition of  $Y_2O_3 : Eu$  Thin Film Phosphors," *Displays*, **19** 151-67 (1999).
3. V. A. Bolchouchine, E. T. Goldburt, B. N. Levonovitch, V. N. Litchmanova, and N. P. Sochtine, "Designed, Highly-Efficient FED Phosphors and Screens," *J. Lumin.*, **87-89** 1277-79 (2000).
4. T. M. Chen and Y. W. Chen, "Systematic Tuning of the Luminescent Properties of Self-Activated  $ZnGa_2O_4$  Phosphors by Cd Ion Substitution," *J. Solid State Chem.*, **150** 204-08 (2000).
5. I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu, and M. S. Feng, "Cathodoluminescent Characteristics of  $ZnGa_2O_4$  Phosphor Grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **76** 3735-39 (1994).
6. A. C. Tas, P. J. Majewski, and F. Aldinger, "Chemical Synthesis of Crystalline, Pure or Mn-Doped  $ZnGa_2O_4$  Powders at 90°C," *J. Mater. Res.*, **17** 1425-33 (2002).
7. J. S. Kim, H. L. Park, C. M. Chon, H. S. Moon, and T. W. Kim, "The Origin of Emission Color of Reduced and Oxidized  $ZnGa_2O_4$  Phosphors," *Sol. Stat. Commun.*, **129** 163-67

- (2004).
8. K. H. Hus and K. S. Chen, "Photoluminescence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn Phosphor Fired at Vacuum Atmosphere," *Ceram. Int.*, **25** 339-44 (1999).
  9. J. S. Kim, H. I. Kang, W. N. Kim, J. I. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, G. C. Kim, T. W. Kim, Y. H. Hwang, S. I. Mho, M. C. Jung, and M. Han, "Color Variation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphors by Reduction-Oxidation Processes," *Appl. Phys. Lett.*, **82** 2029-31 (2003).
  10. M. Hirano, M. Imai, and M. Inagaki, "Preparation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Fine Particles by the Hydrothermal Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 977-79 (2000).
  11. J. McKittrick, L. E. Shea, C. F. Bacalski, and E. J. Bosze, "The Influence of Processing Parameters on Luminescent Oxides Produced by Combustion Synthesis," *Display*, **19** 169-72 (1999).
  12. S. S. Yi, I. W. Kim, J. S. Bae, B. K. Moon, S. B. Kim, and J. H. Jeong, "Luminescent Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Phosphors Grown by Pulsed Laser Deposition," *Mater. Lett.*, **57** 904-09 (2002).
  13. Y. H. Jeong, S. M. Jeong, S. B. Kim, and Y. J. Kim, "Doping and Annealing Effect on Luminescent Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor Thin Films(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** 619-25 (1998).