

## 기상법에 의해 제조한 YAG : Cr 형광체

강윤찬 · 정윤섭 · 박승빈<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과  
(1999년 5월 17일 접수, 1999년 7월 5일 채택)

## YAG : Cr Phosphor Prepared by Gas Phase Reaction Method

Yun Chan Kang, Yun Seup Chung and Seung Bin Park<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 17 May 1999; accepted 5 July 1999)

### 요 약

FEAG process를 사용한 분무열분해법에 의해 전자빔이나 UV에 의해 빨간색을 발생시키는 YAG : Cr 형광체 입자를 제조하고 그 특성들을 조사하였다. 질산염 혼합용액으로부터 분무열분해법에 의해 제조된 입자들은 1,100도의 낮은 열처리 온도에서도 순수한 YAG 결정을 얻을 수 있었다. 제조된 입자들은 밀링과정을 거치지 않고도 구형의 형태를 가졌으며, 서브마이크론 크기의 균일한 크기분포를 나타내었다. 용액의 총 농도가 0.01에서 0.2 M까지 변화시켰을 때 CPSA로부터 측정된 입자들의 평균크기는 0.34에서 0.83  $\mu\text{m}$ 까지 증가했다. 제조한 입자들을 1,200도에서 5시간 열처리했을 때는 원래의 구형의 형태를 유지하고 있으나 1,400도에서는 구형의 형태가 사라지면서 입자들간의 응집현상이 나타나고, 1,500도에서는 입자들간의 응집이 완전히 일어났다. Cr의 도핑농도가 2 at%일 때 가장 좋은 발광특성을 나타냈다. YAG : Cr 입자의 발광 특성에 가장 좋은 열처리 온도는 1,400도였다.

**Abstract**—Chromium-doped Yttrium Aluminum Garnet(YAG) phosphor particles, which generate red light when excited with e-beam or UV, were prepared from mixed nitrate solutions by spray pyrolysis using the FEAG process, and their characteristics were investigated. The prepared particles had an amorphous phase, which turned into phase pure YAG particles after annealing above 1,100 °C. The prepared particles had spherical morphology, submicron size, and narrow size distribution without milling process. The mean size of the YAG : Cr particles varied from 0.34 to 0.83  $\mu\text{m}$  when the overall solution concentrations were changed from 0.01 to 0.2 M. The particles calcined below 1,200 °C maintained spherical morphology, but aggregation between particles was occurred after calcination above 1,400 °C. The particles calcined at 1,500 °C had hard aggregation. The optimum doping concentration of Cr and calcination temperature for the maximum brightness of phosphor particles was 2 at% and 1,400 °C, respectively.

Key words: YAG, Phosphor, Spray Pyrolysis, FEAG, Flat Panel Display

### 1. 서 론

회도류 금속이 도핑된 YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )는 램프와 디스플레이용 형광체 그리고 레이저용 물질로서 많은 관심의 대상이 되고 있다[1-4]. YAG는 발광을 위한 전자빔 등에 안정하고 온도변화에 덜 민감하여 장시간 조사 후에도 표면 손상이 적게 일어나기 때문에 최근에 개발 중인 평판디스플레이용 형광체로서 각광을 받고 있다[5-8]. 특히 YAG는 다른 호스트 물질들과는 달리 단지 도핑물질을 Eu, Tb, Tm, Cr 등으로 변화시킴으로써 RGB의 모든 색을 낼 수 있는 특징을 가지고 있다.

YAG 물질은 대개 yttria( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )와 alumina( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )의 혼합물을 고온에서의 열처리와 밀링 과정을 거치는 고상법에 의해 만들어진다[1, 8].

Yttria와 alumina 계에는 최종물인 YAG 이외에도 안정한 중간체인 YAP( $\text{YAlO}_3$ )와 YAM( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ) 결정이 존재하기 때문에 순수한 조성의 YAG 결정을 얻는 것이 어렵다. 따라서 고상법에서 순수한 YAG 결정을 얻기 위해서는 반복되는 고온에서의 열처리와 밀링과정이 요구된다. 이러한 고상법의 문제점을 해결하기 위해서 flux를 이용하여 제조온도를 낮추고 순수한 YAG 결정을 얻기 위한 연구들이 많이 이루어지고 있다[7-9]. 이러한 flux를 사용하는 경우에는 기존의 고상법보다 낮은 온도인 1,500도 이상에서 YAG 결정을 얻을 수 있는 장점이 있으나, 산을 이용한 flux 제거과정 이후에도 입자 내부에 불순물로서 flux가 잔존하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 불순물은 YAG 형광체의 발광 특성을 감소시키는 원인으로 작용한다.

YAG 입자를 제조하는 방법으로서 액상법도 많이 연구되어 지고 있다[10-13]. 액상법에서는 고상법과 달리 각각의 성분을 용액상태에서 분자수준으로 혼합이 가능하기 때문에 보다 낮은 온도에서 순수한 조성

<sup>†</sup>E-mail: sbpark@cais.kaist.ac.kr

의 YAG 결정을 얻을 수 있다. Yamaguchi 등은 aluminum과 yttrium의 알콕사이드 성분들을 이용한 수화법에 의해 무정형의 입자를 제조하고 고상법보다 낮은 1,000도에서의 열처리를 통하여 순수한 YAG 결정을 얻었다[10]. Ravichandran 등과 Rao는 알콕사이드 성분들을 이용한 솔-겔법에 의해 각각 YAG:Eu와 YAG:Tb 형광체 입자들을 제조하였다[11, 12]. 이들은 솔-겔법에 의해 얻어진 무정형의 입자들을 650도의 낮은 온도에서 열처리해서 YAG 결정을 얻었다. 그러나 이러한 액상법에 의해 제조되는 YAG 입자들은 형태가 불균일한 단점을 가지고 있다. 디스플레이용 형광체가 좋은 발광 특성을 가지기 위해서는 구형의 균일한 형태를 가져야 한다.

순수한 조성의 YAG 형광체를 제조하는 방법으로서 최근에는 기상법이 도입되고 있다[14, 15]. 일반적으로 기상법에 의해 제조된 입자들은 작은 입자 크기와 균일한 크기분포 때문에 미분체 제조에 많은 연구가 되어지고 있지만 YAG는 산화물 세라믹 중에서도 제조 온도가 높고 안정한 중간체들이 존재하기 때문에 기상법에 의한 제조 연구가 많이 이루어지지 않았다. 기상법중에서도 각각의 성분을 물이나 알코올에 분자수준으로 용해시키고 이들 용액을 미세한 액적으로 분무시켜 YAG 입자를 제조하는 연구가 일부 보고되어져 있다. Yan 등은 동결건조법에 의해 YAG:Ce 형광체를 제조하고 기존의 형광체와 그 특성들을 비교하였다[14]. 동결건조법에 의해 제조된 YAG:Ce 형광체는 기존의 상업적으로 생산되는 입자보다 낮은 발광 특성을 보였다. Nyman 등은 균일한 조성의 혼합 용액을 수마이크론 크기의 미세한 액적으로 분무시키고 동결건조법과는 달리 이를 기상에서 직접 열분해시켜 입자를 제조하는 분무열분해법과 고상법에 의해 YAG 입자들을 제조하고 그 특성들을 비교하였다[15]. 이들의 연구에서는 반응 물질로서 yttrium과 aluminum 알콕사이드를 반응시켜 얻은 단일 성분을 사용한 분무열분해법에서는 YAG 결정을 얻을 수 있었으나 각각 성분의 질산염들을 물에 용해시킨 혼합용액을 사용한 경우에는 액적내에서의 상분리에 의해 순수한 결정의 YAG 결정을 얻지 못했다. 이러한 분무열분해법에서 일어나는 액적내에서의 상분리는 같은 종류의 용액인 경우에 액적의 크기가 크고 건조속도가 빠른 경우에 보다 잘 일어난다. 액적내에서의 각각의 성분들의 상분리는 원하는 상을 얻기 위한 열처리 온도를 높이고, 형광체의 경우에 있어서는 도핑물질의 입자내 분산도를 나쁘게 하기 때문에 발광 특성에 나쁘게 작용한다.

따라서 본 연구에서는 수 마이크로 크기의 미세한 액적을 발생시키는 장치인 FEAG process를 사용한 분무열분해법에 의해 Cr이 도핑된 YAG 입자를 제조하고 그 특성들을 조사하였다.

## 2. 실험

혼합용액을 미세한 액적으로 분무시키는 액적 발생장치로는 FEAG (Filter Expansion Aerosol Generator)를 사용하였다[16, 17]. 이 장치의 특성은 기존의 액적 발생장치들과 달리 저압 하에서 액적을 발생시키는 특성을 가지고 있다. 진공 하에서 발생된 용액의 액적들은 연속 공정에 의해 관형로 안에서 건조와 열분해에 의해 입자들이 생성된다. FEAG process에 의해 제조된 입자들은 결정화와 Cr의 활성화를 위해 박스형 고온로에서 장시간 열처리를 행하였다.

반응용액은 yttrium, aluminum과 chromium 질산염을 증류수에 양론비로 녹여 사용하였다. 용액의 총 농도는 0.01에서 0.2 M까지 변화시키면서 입자의 크기 및 형태의 변화를 고찰하였다. 분무열분해 온도는 900도로 일정하게 유지시켜 제조하였고, 제조된 입자들을 1,000도에서 1,500도까지 변화시키면서 5시간 열처리를 하고 입자의 결정화도, 형태 및 광학적인 특성들을 관찰하였다.

제조된 입자들은 XRD와 SEM을 통해서 각각 결정화도와 입자의

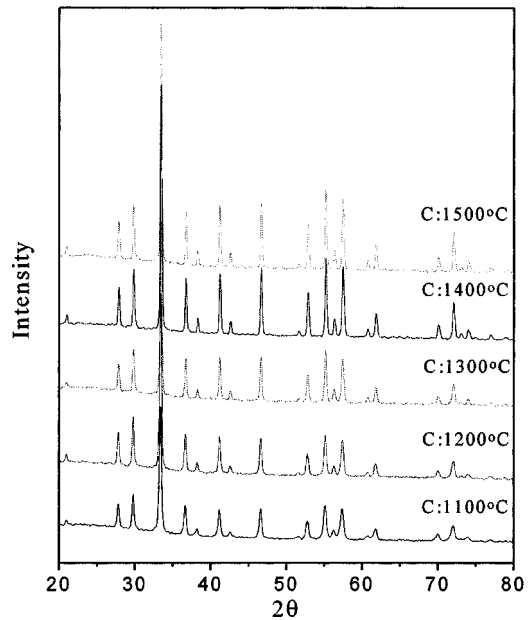


Fig. 1. XRD spectra of particles calcined at different temperatures.

형태를 관찰하였고, CPSCA(Centrifugal Particle Size Analyzer)를 이용하여 입자의 크기 및 크기 분포를 조사하였다. 입자들의 광학적인 성질은 spectrophotometer를 이용하여 PL(Photoluminescence) 특성들을 조사하였다. 입자를 여기시키기 위해서 Xe 램프를 사용하여 UV를 발생시켜 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

FEAG process에서 직접 제조된 입자들은 고온로에서의 체류시간이 0.01초로 매우 짧기 때문에 완전한 건조와 열분해는 일어나지 않거나 YAG 결정으로는 성장하지 못하고 무정형의 상태를 가졌다. Fig. 1은 분무열분해법에 의해 제조된 입자들을 각각의 온도에서 5시간동안 열처리했을 때의 XRD 결과들이다. 1,100도에서 열처리해도 순수하고 결정화도가 좋은 YAG 결정이 얻어졌음을 알 수 있다. XRD spectra로부터 얻은 입자들의 결정크기는 열처리 온도가 1,100도에서 1,500도까지 변화시켰을 때 280에서 420 nm까지 증가하였다. FEAG process에서 제조된 입자들을 1,100도에서 열처리 시간을 변화시키면서 얻은 입자들의 결정을 보면 1시간의 짧은 시간에서도 일반적인 고상법에서 요구되는 반복되는 열처리와 밀링과정이 없이도 순수한 YAG 결정을 얻을 수 있었다. FEAG process에서 제조된 입자는 짧은 체류시간 때문에 무정형을 가지지만 서브마이크론 크기의 입자 안에서 각각의 성분들이 잘 분산되어 있기 때문에 고상법보다 낮은 온도에서도 순수한 YAG 결정을 얻을 수 있었다. 분무열분해법에서는 각각의 출발물질들의 용해도 차이에 의한 상분리가 일어나도 서브마이크론 크기의 입자 내부에서 나노미터 크기 수준으로 상분리의 제어가 가능하기 때문에 기존의 방법들보다 낮은 온도에서 내화성의 세라믹 입자의 제조가 가능하다.

YAG:Cr 형광체의 크기를 조절하기 위해 반응용액의 농도를 변화시키면서 제조하였다. Fig. 2와 3은 각각 용액의 총 농도가 0.08 M일 때 제조된 입자들의 SEM 사진과 CPSCA로부터 얻은 입자들의 크기 분포이다. 입자들은 0.3에서 2 마이크로 사이의 균일한 크기분포를 가지면서 구형의 형태를 가지고 있다. 용액의 총 농도가 0.01에서 0.2 M까지 변화시켰을 때 CPSCA로부터 측정된 입자들의 평균크기는 0.34에서 0.83  $\mu\text{m}$ 까지 증가했다. 이처럼 분무열분해법에서는 같은 크기의

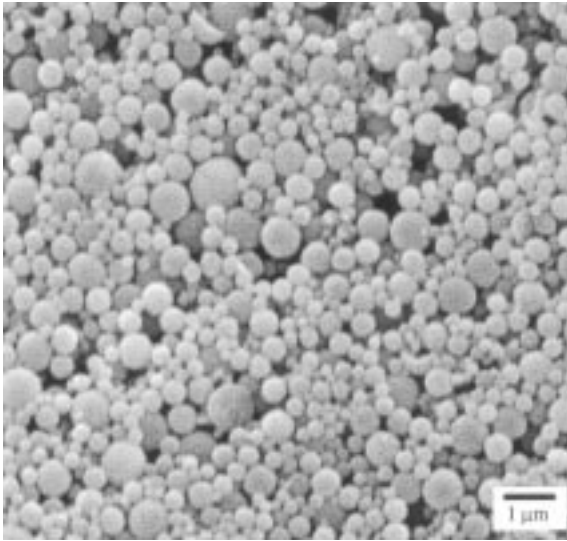


Fig. 2. SEM photographs of particles at different solution concentrations.

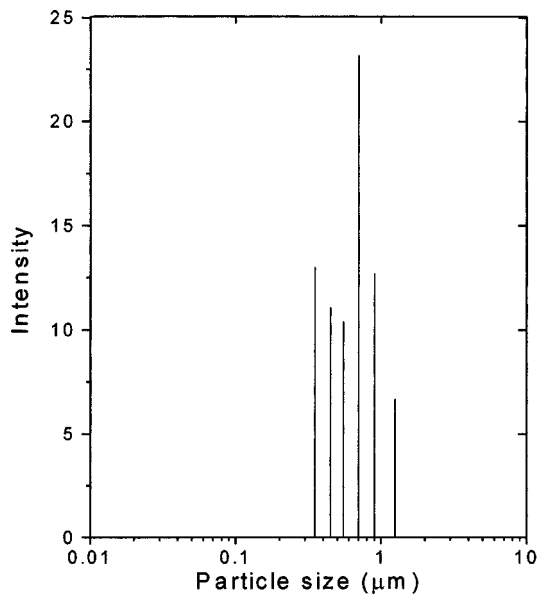
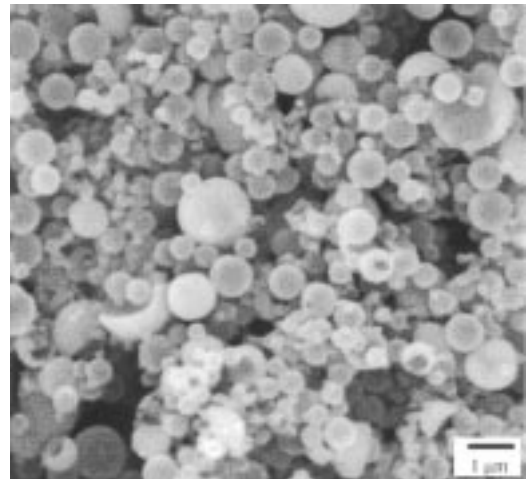


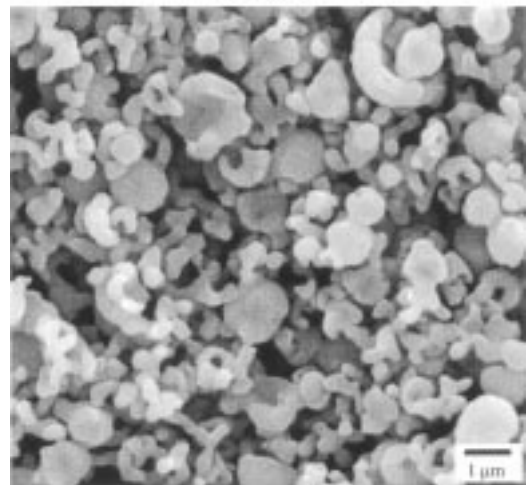
Fig. 3. Size distribution of as-prepared particles.

액적을 발생시키는 장치에서 단순히 용액의 농도를 변화시키면서 제조되는 형광체의 크기를 조절할 수 있다. 이러한 농도 조절에 의한 입자의 크기 조절은 입자의 생성되는 양을 변화시키는 반면에 높은 농도에서 액적의 크기를 변화시킴으로서 생성되는 양을 줄이지 않으면서 제조되는 형광체의 크기 분포 조절이 가능하다. 초음파나 FEAG와 같은 수 마이크로 크기의 액적을 발생시키는 장치에서는 서브마이크론 크기의 형광체 입자 제조가 가능하고, pneumatic nozzle과 같이 수십 마이크로 크기의 액적을 발생시키는 장치를 이용해서는 쉽게 수 마이크로 크기의 형광체 입자의 제조가 가능하다.

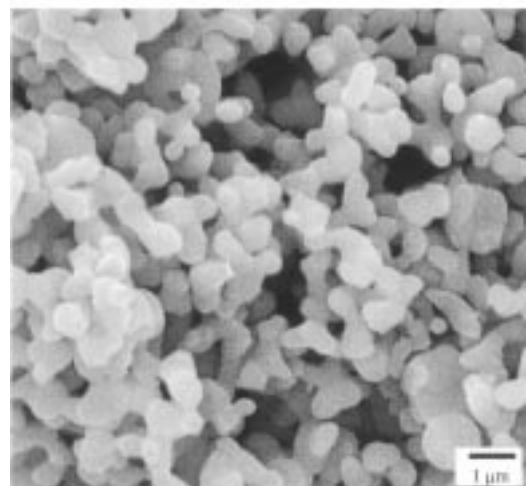
Fig. 4는 FEAG process에서 제조된 입자들을 열처리했을 때의 입자들의 SEM 사진들이다. 형광체 입자의 형태는 그 자체의 발광 특성뿐만 아니라 형광체 입자의 가공에 있어서도 매우 중요한 요소이다. 제조한 입자들을 1,200도에서 5시간 열처리했을 때는 원래의 구형의 형태를 유지하고 있으나 1,400도에서는 구형의 형태가 사라지면서 입자들간의 응집현상이 나타나고, 1,500도에서는 입자들간의 응집



(a) 1200 °C



(b) 1400 °C



(c) 1500 °C

Fig. 4. SEM photographs of particles calcined at different temperatures.

이 완전히 일어남을 알 수 있다. 이처럼 분무열분해법에 의해 제조된 YAG:Cr 입자를 고온에서 열처리했을 때 입자들간의 응집현상이 일어나는 이유는 제조된 구형의 입자들이 속이 빈 형태를 가지고 있기 때문이다. 입자들이 속이 빈 축구공 모양의 형태를 가지고 있기 때문에 보다 쉽게 열처리 후에 구형의 형태가 깨지면서 응집이 일어나는

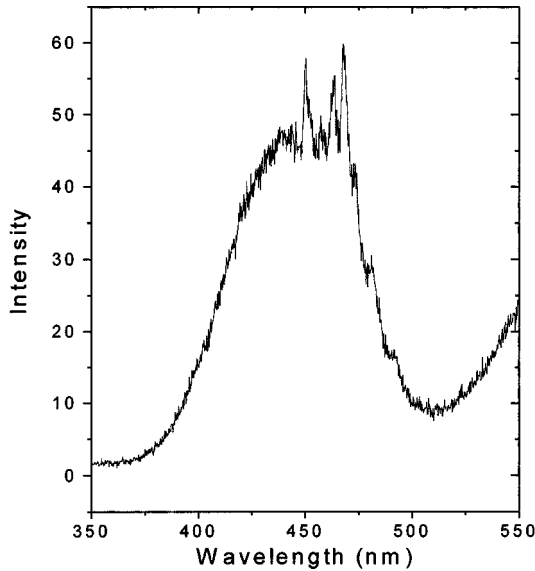


Fig. 5. Excitation spectra of particles.

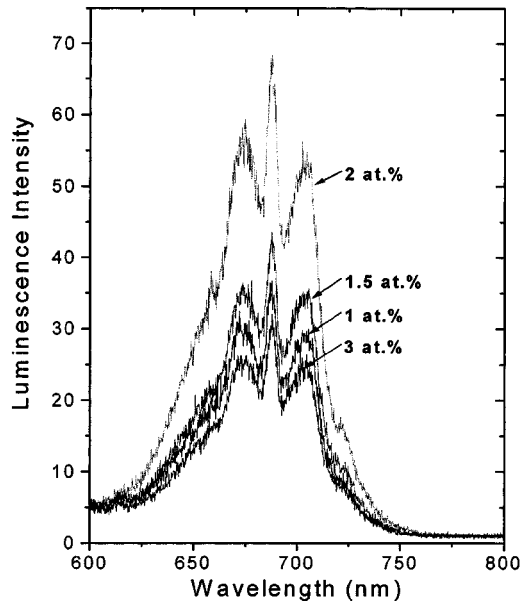


Fig. 6. Emission spectra of particles at different doping concentrations of Cr.

원인이 된다. 따라서 열처리 후에도 구형의 YAG 형광체를 얻기 위해서는 분무열분해법에서 건조 및 열분해 조건을 변화시킴으로써 제조되는 입자들을 보다 치밀하게 만드는 것이 필요하다.

Fig. 5는 분무열분해법에 의해 제조된 입자들을 열처리해서 얻은 YAG:Cr 입자들의 PL 흡수 특성을 나타낸다. 입자들은 350 nm부터 넓은 영역에서 빛을 흡수하고 있다. Fig. 6은 Cr의 도핑농도에 따른 YAG:Cr 입자들의 발광 특성을 나타내고 있다. Cr의 도핑농도에 발광특성이 많은 영향을 받고 있으며, 2 at.%일 때 가장 좋은 발광특성을 보이고 있다. Fig. 5와 6에서는 분무열분해법에 의해 900도에서 제조된 무정형의 입자들을 1,400도에서 5시간 열처리한 다음 PL 특성을 얻었다. Fig. 7은 열처리 온도에 따른 입자들의 발광 특성을 나타내고 있다. 열처리 온도를 1,100도에서 1,500도까지 증가시켰을 때 YAG:Cr 형광체는 1,400도에서 가장 좋은 발광 특성을 가졌다. 열처리 온도가 증가하면 XRD 결과에서 알 수 있듯이 입자의 결정화

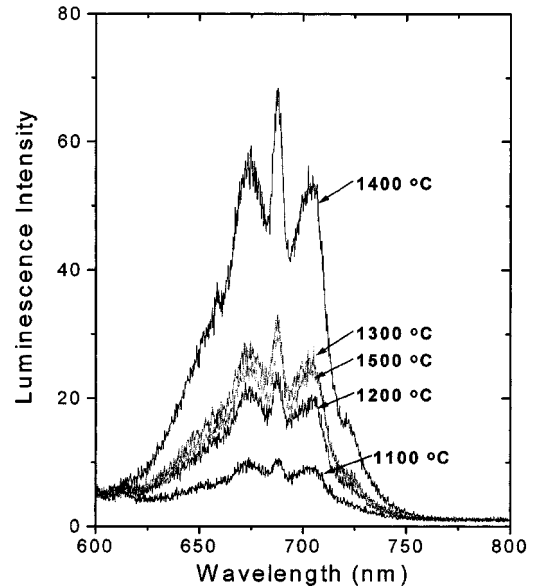


Fig. 7. Emission spectra of particles at different calcination temperatures.

도가 증가하면서 발광 효율이 증가하게 된다. 하지만 1,500도 이상에서는 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 인접한 입자들간에 소결 현상이 심하게 일어나기 때문에 입자의 형태 변화에 의해 발광 효율이 감소하게 된다.

#### 4. 결 론

기상법중의 하나인 분무열분해법을 디스플레이 및 램프용 형광체로서 중요한 YAG 입자의 제조에 적용하였다.  $Y_2O_3$ 와  $Al_2O_3$  계에는 안정한 중간체인 YAP와 YAM이 존재하기 때문에 순수한 조성의 YAG 결정을 얻기가 어렵다. 본 연구에서 적용한 분무열분해법에서는 수마이크론 크기의 액적을 건조와 열분해시킴으로써 서브마이크론 크기의 미세한 입자 내부 안에서 각각 성분의 상분리를 막을 수 있기 때문에 보다 낮은 온도에서 순수한 조성의 YAG 결정을 얻을 수 있었다. 또한 기존의 기상법에 의한 YAG 제조에서는 입자의 크기를 줄이기 위해 형광 특성에 나쁜 영향을 미치는 밀링 과정이 필요하나 분무열분해법에서는 액적의 크기를 조절하거나 용액의 농도를 변화시킴으로써 제조되는 입자의 크기를 쉽게 조절 가능한 장점을 가지고 있다.

#### 참고문헌

- Scholl, M. S. and Trimmier, J. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(3), 643 (1986).
- Robbins, D. J., Cockayne, B., Cullis, A. G. and Glasper, J. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **129**(4), 816(1982).
- Lopez, O. A., McKittrick, J. and Shea, L. E.: *J. Lumin.*, **71**, 1(1997).
- Kuck, S., Pohlmann, U., Petermann, K., Huber, G. and Schonherr, T.: *J. Lumin.*, **60&61**, 192(1994).
- Jia, W., Liu, H., Wang, Y., Hommerich, U., Eilers, H., Hoffman, K. R. and Yen, W. M.: *J. Lumin.*, **60&61**, 158(1994).
- Berkstresser, G. W., Shmulovich, J., Huo, T. C. D. and Matulis, G.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(10), 2624(1987).
- Ohno, K. and Abe, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1252(1994).
- Ohno, K. and Abe, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(8), 2072(1987).

9. Ohno, K. and Abe, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(3), 638(1986).
10. Yamaguchi, O., Takeoka, K. and Hayashida, A.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 101(1990).
11. Ravichandran, D., Roy, R., Chakhovskoi, A. G., Hunt, C. E., White, W. B. and Erdei, S.: *J. Lumin.*, **71**, 291(1997).
12. Rao, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 189(1996).
13. Veith, C. D.: *J. Mater. Sci.*, **26**, 6527(1991).
14. Yan, M. F. and Huo, T. C. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(2), 493 (1987).
15. Nyman, M., Caruso, J., Hampden-Smith, M. J. and Kodas, T. T.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1231(1997).
16. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Mater. Sci.*, **31**, 2409(1996).
17. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Aerosol Sci.*, **26**(7), 1131(1995).