

수열반응 조건에 의한 YAG 분말의 특성과 형상제어

지성훈 · 김상문* · 구자인 · 김태옥

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

*LG전자(주) Display사업본부 Display Device연구소

(1999년 10월 14일 접수)

Properties and Shape Control of YAG Powder Prepared by Hydrothermal Reaction

Sung-Hoon Gee, Sang-Mun Kim,* Ja-In Goo and Tae-Ok Kim

Dept. of Inorg. Mat. Sci. and Eng., Pusan Nat. Univ., Pusan, 609-735, Korea

*Display Device Research Lab. LG Electronics Inc., Kumi, 730-030, Korea

(Received October 14, 1999)

초 록

저전압형 FED용 YAG:Tb³⁺ 형광체의 모체합성에 대한 기초연구로서 수열합성법을 이용하여 광화제의 농도와 수열조건을 변화시킴으로써 YAG:Tb³⁺ 형광체 모체인 YAG(Y₃Al₅O₁₂) 분말의 형상을 제어하고 최적 합성조건을 찾아내었다. 광화제로서 KOH를 이용할 경우 수열반응 결과 주상형의 입자들이 합성되었으며 KOH 첨가량을 증가시켜 감에 따라 수열반응으로 입자들이 성장하는 것을 확인하였으며 광화제로서 NH₄OH를 사용할 경우 NH₄OH를 8 mol 이상 첨가하여 350°C에서 12시간 이상 수열반응시킬 경우가 순수 YAG 상을 YAG 분말 합성에 있어서 최적조건이었으며 그 때 구형에 가까운 약 0.2 μm의 미립자가 얻어졌다.

ABSTRACT

YAG(Y₃Al₅O₁₂) as host material of YAG:Tb³⁺ was studied via hydrothermal synthesis of metal hydroxides. We changed the kind of mineralizer, the concentrations and process conditions in hydrothermal synthesis. As a result, we found, acicular YAG powders were obtained by the use of KOH as a mineralizer, the concentration of KOH affected the shape and size of YAG powder. Fine grained YAG were prepared by the use of NH₄OH as a mineralizer and the concentration of NH₄OH affected crystal phases but did not affect particle size. We could finally get the spherical looking YAG powder at 8 M NH₄OH and at 350°C for 12 h. The average particle size was about 0.2 μm.

Key words : YAG(Y₃Al₅O₁₂), Hydrothermal synthesis, Mineralizer

1. 서 론

가정용 TV, 오실로스코프 및 각종 스크린, 레이더 표시기 등과 같이 정보를 직접 눈으로 볼 수 있는 전자 표시장치인 디스플레이는 산업현장에서의 각종 표시 관벌, 교통, 우주, 군사, 항공분야까지 응용분야가 광범위하게 확대 되고 있으며 가볍고 화면이 크고 평평한 것이 요구되고 있으며 이러한 대부분의 display는 LCD를 이용한 것이지만 Emissive electroluminescent display(ELD), Field emission display(FED), Plasma display panel(PDP) 등이 최근들어 각광을 받는 차세대 display로 등장하고 있으며 수년내에 시장에 등장할 것으로 보인다.¹⁾ 이중에서 국내외에서 연구개발이 급속히 가속화되고 있는 전기장 발광 디스플레이 FED(Field Emission Display)는 종래의 CRT와 Flat panel display의 장점이 결합된 얇고 가벼운 새로운 평판 디스플레이로서

1989년 Spint에 의하여 display로서의 가능성이 시사된 이래 현재 Futaba 전자에서 7인치FED가 개발되어 발표되었으며 Canon사에서 30인치를 개발 중에 있다.^{2,3)} FED는 실용화되기 위하여 기관의 종류, cathode의 재료 및 제조기술, 진공 packaging기술, 구동방법, 형광체 개발 등이 연구가 진행되고 있으며 특히 형광체의 경우는 FED의 구동방식에 맞는 것이 요구되고 있는데 기존의 CRT용 형광체를 그대로 사용하기 위해서는 양극전위를 수만 볼트까지 올려야 하는데 이는 cathode와 스크린간의 거리가 1 mm 정도로 유지되는 FED의 경우는 제조공정 중 packaging 공정에서 panel의 변형 및 파괴가 생기어 여기에 적합한 spacer 설계를 하는데 많은 문제점이 있기 때문에 간단한 구조를 갖는 FED로 제조되어지기 위하여는 궁극적으로 FED는 저전압에서 구동되어야하고 또 그렇게 되기 위하여는 저전압에서 고휘도를 얻을 수 있는 저전압용 형광체가 요구되고 있다.^{4,7)} FED용

저전압 형광체의 경우는 아직까지 CRT용 형광체와는 다르게 완전한 full-color를 구현하지 못하고 있어 여러종류의 형광체가 검토되고 있다. YAG(Yttrium Aluminum Garnet: $Y_3Al_5O_{12}$)의 경우는 첨가되는 활성제(activator)의 종류에 따라서 full-color를 모두 구현할 수 있다고 알려져 있으며 또한 YAG의 큰 특징은 비교적 life-time이 길며 전기전도도가 높고, YAG 결정체 속의 Y^{3+} 의 일부가 Tb^{3+} 으로 치환된 YAG:Tb³⁺는 높은 휘도 특성을 가지며 높은 전류밀도에 적용이 용이하다는 장점 때문에 투사관(Projection CRT)용 형광체로 사용되었지만 이러한 장점이 저전압과 높은 전류밀도가 요구되는 저전압FED에서도 적용이 검토되어 저전압 FED용 green형광체로서 유망 시 되고 있지만 입도가 균일하고 표면특성이 우수한 것이 요구되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

일반적으로 형광체는 높은 온도와 복잡한 공정이 요구되는 고상반응으로 제조 되어 저전압형 FDE용 형광체에 적합한 균일한 크기의 미립자 형광체를 얻기 어렵고 미립자화하기 위하여 분쇄공정이 요구되지만 분쇄 시 표면결함 발생 및 불순물의 혼입으로 인해 발광효율이 저하되기 쉽다. 수열합성으로 제조할 경우 저온 고압의 영역에서 합성이 가능하고, 수열용매와 광화제의 종류에 따라서 입자의 형상 제어에 용이하며, 분쇄공정이 필요치 않아 표면에서의 결함이 거의 없는 우수한 표면 특성 때문에 발광특성에 있어서의 향상이 기대되고 있다.¹¹⁾

본 연구는 FED용 YAG:Tb³⁺ 형광체의 모체인 YAG 분말을 수열반응으로 합성하는데 있어서 광화제의 종류 및 농도와 합성 공정조건을 변화시켜가면서 수열반응시켜 YAG를 제조하고 결정성과 morphology특성을 평가하여 형광체 분말의 형상과 입자 size를 제어하여 최적 합성조건을 도출하였다.

2. 실험방법

출발시료로 $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 수열반응으로 시료분말을 제조하였다. $Y_3Al_5O_{12}$ 의 화학양론비에 맞추어 $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 증류수에 넣어 용해시킨 후 NH_4OH 를 첨가하여 $Y(OH)_3$, $Al(OH)_3$ 로 침전시켜 수열반응에 사용되는 시료인 수화물 현탁액을 만든 다음 침전 시 생성되는 염인 NH_4NO_3 , NH_4Cl 을 제거하기 위해서 수세공정을 되풀이하였다. 이 염들의 제거를 확인하기 위하여 $AgNO_3$ 를 넣어서 $AgCl$ 생성 여부를 판단한 후 이 수화물들을 수열반응 용기인 autoclave의 vessel에 장입한 다음 광화제와 물을 첨가하고 sealing한 후 수열반응시켜 분말을 제조하였다. 수열반응 종료 후 냉각과정에서 150°C 부근에서 수화물이 형성되는 것을 방지하기 위하여 급냉처리하였다. 본 실험에서는 수열반응 시 결정형성을 촉진시켜주는 광화제로 KOH 또는 NH_4OH 를 사용하였다. 수열반응 후 합성된 분말을 열처리하여 결정성이 향상이 되는지를

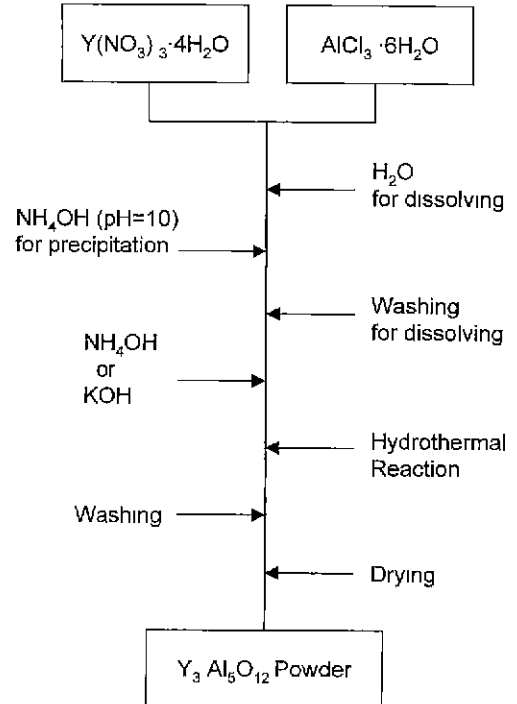


Fig. 1. Flow chart for YAG powder prepared by hydrothermal reaction.

평가해봄으로써 기타 다른 공정이 필요한지도 확인해 보았다.

X선 회절분석으로 광화제와 온도변화에 따라 수열합성된 분말시료의 결정상을 평가하였다. 측정조건은 scanning speed (20) : 2°/min, time constant : 0.5 sec이고 사용한 X-선은 35 kV-25 mA의 graphite monochromator로 단색광화한 $Cu-K\alpha$ 이며, X선 회절강도는 Sc 계수관으로 측정하였다.

수열반응시킨 미량의 시료를 acetone에 초음파로 분산시키고 carbon tape를 바른 holder 위에서 건조시킨 후 주사전자 현미경(SEM)으로 morphology를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

수열반응 전에 질산염을 알칼리와 반응시켜 수화물로 침전시킨 후 수세하여 수열반응의 부산물로 생성되는 NH_4Cl 과 NH_4NO_3 와 같은 염들이 제거된 침전 수화물을 350°C에서 수열반응시켰을 때에는 X선 회절 분석결과 순수 YAG상이 얻어졌지만 NH_4Cl 과 NH_4NO_3 와 같은 불순물을 제거하지 않고 수열반응시켰을 때에는 수열반응 후 YAG상 외에도 미확인 상이 관찰되었다. 이것은 수열반응 용기가 닫힌계(close system)이기 때문에 반응 시 염의 영향으로 미반응 상이 형성된 것으로 생각된다. 따라서 염은 고온에서 용해도가 높기 때문에 염을 가능한 빨리 제거하기 위하여 본 실험에서는 침전 수화물에 대한 수세는 80~90°C의 열수를 이용하여 수세하고 여과하였다.

수열합성 후 광화제 첨가에 따른 입자의 형상을 평가하였

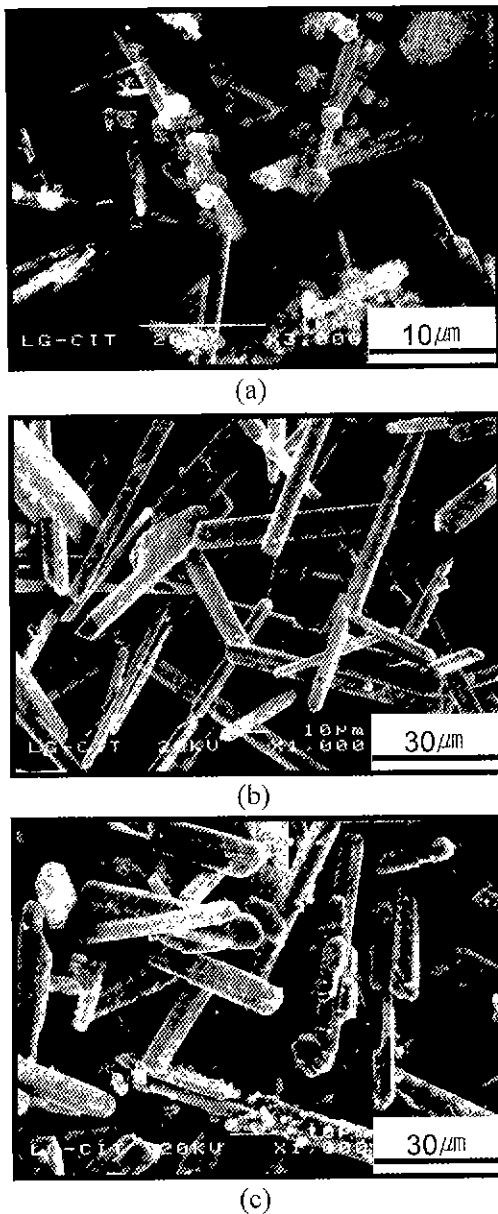


Fig. 2. SEM photographs of YAG powders prepared at KOH used hydrothermal conditions.

(a) 4 M KOH, 250°C, 12 h (b) 4 M KOH, 350°C, 12 h
(c) 8 M KOH, 350°C, 12 h

다. Fig. 2는 YAG를 수열합성하기 위하여 광화제로 KOH를 사용하였을 때 합성된 반응물의 형상을 전자현미경(SEM)으로 평가한 것이다. Fig. 2로부터 4 mol의 KOH를 첨가하고 250°C에서 12시간 수열반응시킨 결과 입경이 약 1~3 μm인 판상형의 입자와 길이가 약 13 μm, 굵기가 0.8~1.5 μm인 주상형의 입자들이 혼합된 형태로 결정성장되어 나타나지만 350°C에서 12시간 수열반응시켰을 때에는 판상형 입자들은 거의 사라지고 길이가 20~50 μm, 굵기가 3~5 μm인 주상형의 입자들로 결정성장되어 나타났다. 8 mol의 KOH를 첨

가하고 350°C에서 12시간 수열반응시킨 결과 길이가 10~40 μm, 굵기가 5~8 μm인 주상형의 입자들 표면에 입경이 1~2 μm 정도의 미세한 입자들이 둘러붙어 있는 상태로 형성되었으며 4 mol의 KOH 첨가하고 350°C에서 수열반응시킨 결과와 비교할 경우 길이가 짧아지고 더 굵은 주상형 입자로 성장하였음을 알 수 있다. 이것으로부터 광화제로 KOH를 사용할 경우 YAG합성에 필요한 금속 수화물이 수열반응 결과 판상에 가까운 입자들로 우선 결정성장 되고 수열온도와 시간에 따라 수열 반응이 진행됨에 따라 개개의 입자들이 용해 석출 과정을 거치면서 작은 입자는 용해되었다가 큰 입자 표면에서 석출되어 주상형으로 결정성장하였으며 입자의 성장 과정에 있어서 수열반응 온도와 시간, 광화제의 농도 등이 입자의 형상 및 크기에 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 하지만 display소자에 있어서 밝기가 최대 로 발휘되기 위하여는 형광체 입자의 충전성이 높은 스크린이 요구된다. 그러기 위하여 형광체는 주상형보다 구상에 가까워야 하고 또 균일한 크기의 입자이고 우수한 분산성을 갖는 형광체가 요구된다. 따라서 본 실험에서 KOH를 광화제로 사용할 경우는 수열반응 결과 주상형의 입자가 형성되기 때문에 display용 형광체에 적합한 구형에 가까운 입자의 형상으로 합성하기 위하여 이후 실험에서는 수열 반응에 사용되는 광화제로서 NH₄OH를 사용하여 검토하였다.

Fig. 3은 수열반응에서 광화제로서 첨가된 NH₄OH의 농도에 따라 생성된 YAG상의 변화를 살펴본 것이다. Fig. 3으로부터 8 mol 이하로 NH₄OH가 첨가될 경우는 순수 YAG상이 다른상과 혼재되어 나타나지만 8 mol 이상 NH₄OH첨가 시 순수한 YAG상이 형성되는 것으로 나타나고 있다. 수열반응에서 광화제는 원하는 상이 잘 형성되도록 도와주는데 이것은 NH₄OH가 H₂O보다 끓는점이 낮기 때문에 압력에 의한 영향을 받는 수열합성 반응에서 NH₄OH 첨가로 autoclave vessel 내부에서 높은 압력이 형성되었기 때문에 상이 쉽게 형성이 된 것으로 생각된다. 하지만 광화제의 첨가로 인한 문제점으로는 vessel의 부식에 영향을 미쳐 수회 사용 시 vessel이 sealing되지 않을 경우가 생기기 때문에 순수상이 생성되는 최저 농도로 첨가하는 것이 바람직하다고 생각된다. 본 실험결과 8 mol의 NH₄OH 첨가 시 순수 YAG상이 잘 생성되기 때문에 최적의 광화제 첨가 조건으로 판단하고 이후 실험에서 8 mol의 NH₄OH를 첨가하고 최적 수열반응 조건을 찾는 실험을 진행하였다.

Fig. 4는 YAG상의 형성에 있어서 수열합성 온도에 따른 상의 변화를 관찰한 결과이다. X선 회절 분석결과 250°C, 300°C 보다는 350°C에서 순수 YAG상이 나타나고 있다. Al₂O₃와 Y₂O₃를 고상반응하면 1200°C 이상에서 YAG상이 형성될 수 있지만 수열합성법으로는 350°C 부근의 저온에서 합성이 가능함을 알 수 있다.

Fig. 5는 350°C에서 수열반응으로 YAG상을 형성하는데 있어서 수열합성 시간에 따른 상의 변화를 관찰한 결과이

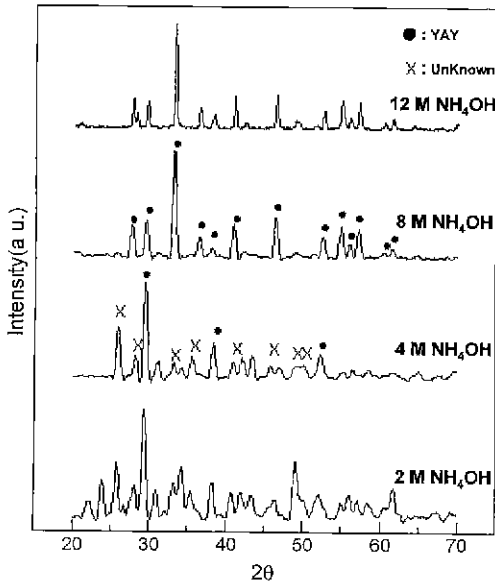


Fig. 3. X-ray patterns of YAG prepared by hydrothermal synthesis at 350°C for 12 h vs. concentration of mineralizer.

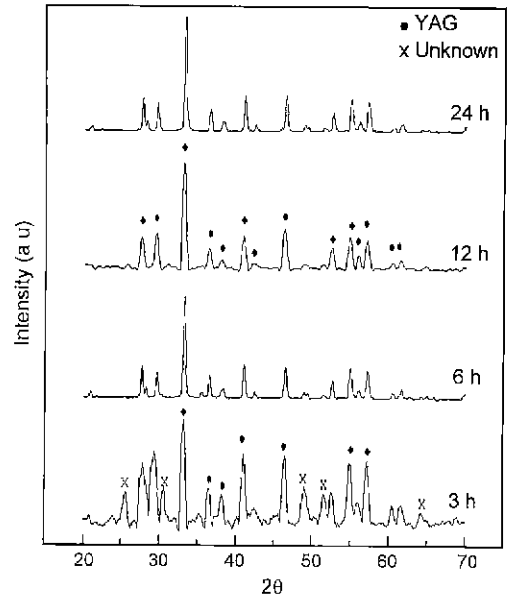


Fig. 5. X-ray patterns of YAG prepared by hydrothermal synthesis at 350°C for different hydrothermal time.

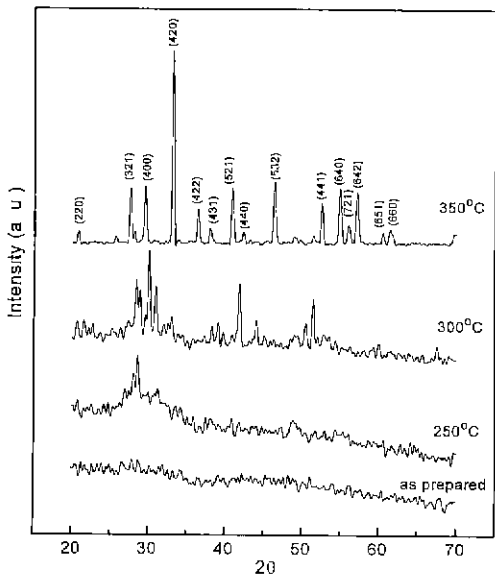


Fig. 4. X-ray patterns of YAG prepared by hydrothermal synthesis at 8 M NH₄OH for 12 h.

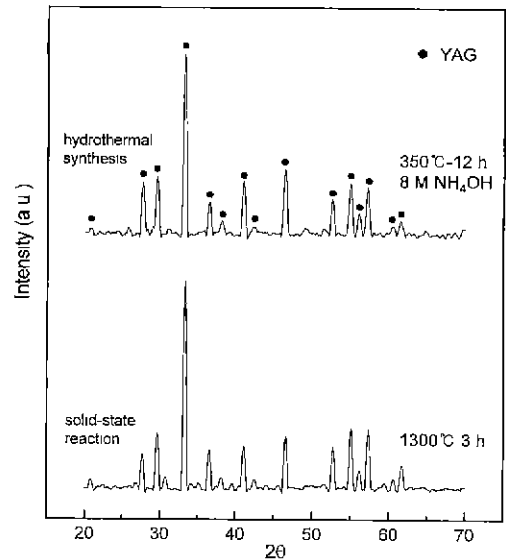


Fig. 6. X-ray patterns of YAG prepared by solid-state reaction at 1300°C for 3 hr and by hydrothermal synthesis at 350°C for 12 h.

다. 3시간 수열반응시킬 경우 다른상과 혼재된 YAG상이 나타나지만 수열반응시간이 증가함에 따라 미지의 상은 사라지고 YAG 결정상만이 나타나기 시작하여 12시간 이상 수열반응시킬 경우 순수한 YAG상만이 형성되는 것을 볼 수 있다. 이것은 이것은 수열 system에서 350°C의 온도와 높은 압력의 영향으로 vessel내에서는 출발물질인 금속 수화물의 반응종이 용해되고 화학반응하여 석출 및 결정성장이 일어나 결정상이 형성되고 시간이 경과함에 따라 지속적인 용해 및 석출 반응이 진행되면서 결정성장하여 순수 YAG

결정상만으로 형성되어졌다고 생각된다.

Fig. 6은 수용성 금속염의 금속이온이 수화물로 침전되어 생성된 Y(OH)₃와 Al(OH)₃를 YAG 화학조성으로 혼합하여 1300°C에서 고상반응시켰을 때 소성온도에 따른 결정상의 변화를 살펴본 것이다. Fig. 6으로부터 수열반응에서는 350°C에서 YAG상이 형성되지만 고상반응에서는 1300°C에서 상이 형성되고 있다. 이것으로부터 수열반응은 고상반응의 온도 보다 낮은 350°C 저온에서 YAG 결정상을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

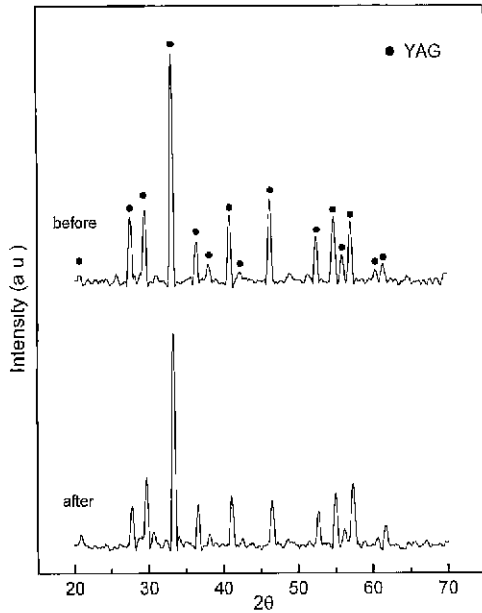


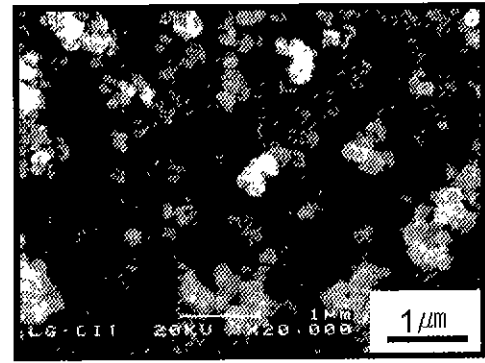
Fig. 7. X-ray patterns before and after heat-treated at 1000°C for 3 h of YAG prepared by hydrothermal synthesis.

Fig. 7은 수열합성한 분말의 결정성 향상을 위하여 수열합성 후 1000°C에서 3시간 열처리한 다음 열처리 전후의 결정성을 X선 회절분석을 통하여 평가한 것이다. Fig. 7로부터 수열반응 후 추가적인 열처리에도 불구하고 회절 pattern의 변화가 없는 것으로 보아 결정성의 향상은 없다고 판단된다.

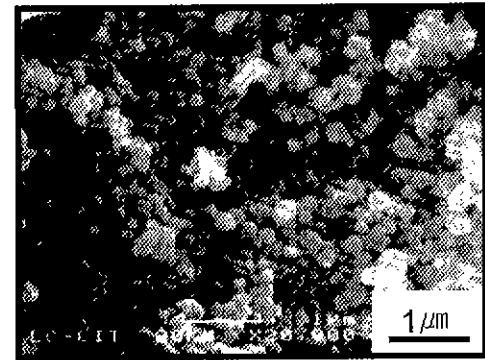
Fig. 8은 광화제로 NH₄OH를 사용하여 수열반응시켜 합성한 YAG 분말의 SEM 사진이다. 수열합성 분말은 평균입경이 0.2 μm 정도이며 비교적 균일한 구형의 형상을 하고 있다. 스크린의 휘도는 형광체의 크기의 균일성과 스크린 상에서 형광체의 충전성에 따라 영향을 받는다는 것을 고려해 볼 때 수열합성법으로 YAG 형광체를 제조할 경우는 입경이 작고 균일하기 때문에 FED의 휘도특성에 좋은 영향을 미칠 것으로 생각된다.

4. 결 론

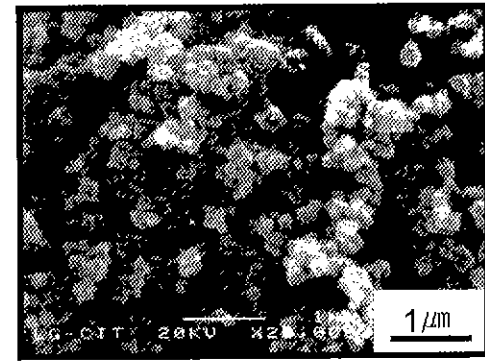
수열반응을 이용하여 구형의 입경이 약 0.2 μm인 YAG (Y₃Al₅O₁₂) 분말을 제조하였다. YAG의 수열합성에 있어서 광화제로 KOH를 사용할 경우 주상형의 입자로 합성되지만 NH₄OH를 사용할 경우 구형에 가까운 입자들로 합성되어졌다. 그리고 NH₄OH를 8 mol 보다 적게 사용할 경우 미반응 생성물이나 부반응 생성물이 관찰되지만 8 mol 이상 사용할 경우 YAG상만이 나타남을 확인할 수 있었고, 350°C에서 12시간 수열반응시켰을 때 YAG 분말의 결정상이 가장 잘 나타났으며, 수열합성 후 결정성을 향상시키기 위한 2차 열처리가 필요 없음이 확인되었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM photographs of YAG powders prepared by NH₄OH used at various hydrothermal conditions.

(a) 8 M NH₄OH, 350°C, 12 h (b) 8 M NH₄OH, 350°C, 24 h (c) 12 M NH₄OH, 350°C, 12 h.

REFERENCES

1. K. Derbyshire, "Beyond AMLCDs Field Emission Display?," *Sol Stat. Technol*, 94, 11, 55-59 (1994).
2. M. Tanaka, Y. Nohara, K. Tamura, M. Katayama and H. Sakurada, "Development of a 7-in. Wide Screen Full Color FED," *Proc. SID 99 Digest*, 818-821 (1999).
3. E. Yamaguchi, K. Sakai, I. Nomura, T. Ono, M. Yamanobe, N. Abe, T. Hara, K. Hatanaka, Y. Osada, H. Yamamoto and T. Nakagiri, "A 10-in. Surface-Conduction Electron-Emitter Display," *J. SID*, 5/4, 345-348 (1997).

4. T. Shimojo, "Recent Trend of FED," *Monthly Display* '98, **11**, 15-18 (1998).
5. M. Nakamoto, "Recent R&D Trend on FED." *Monthly Display* '97, **8**, 52-58 (1997).
6. 권오경, "평판디스플레이의 기술동향." *오리온전기 기술동향*, **95.9**, 18-28 (1995).
7. H. Tanner, A. Vecht, D. W. Smith, C. S. Gibbons and D. C. Worth, "High Resolution Phosphor; Characterization and Assesment," *Proc. SID 95 Digest*, 623-627 (1995).
8. W. Berkstresser, J. Shmulovich, T. C. D. Huo and G. Matulis, "Growth Parameter Optimization and Tb³⁺ Sensitization of Ce³⁺ Activated Y₃Al₅O₁₂ Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(10), 2624-2628 (1987).
9. D. J. Bobbins, B. Cockayne, J. L. Glasper and B. Lent, "The Temperature Dependence of Rare-Earth Activated Garnet Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(7), 1221-1228 (1979).
10. K. Ohno, T. Abe and K. Ohno, "The Synthesis and Particle Growth Mechanism of Bright Green Phosphor YAG:Tb." *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1252-1254 (1994).
11. W. J. Dawson. "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powder," *Ceram. Bull.*, **67**(10), 1673-1678 (1988).