

## 기계화학적 고상반응에 의한 YAG 분말의 합성 및 상 형성 거동에 관한 연구

정현기 · 황길호 · 임광영<sup>a</sup> · 이영훈<sup>b</sup> · 강성군\*  
한양대학교 신소재공학과, <sup>a</sup>홍익대학교 재료공학부,  
<sup>b</sup>요업기술원 전자부품·소재본부

### Synthesis and Phase Transformation Behavior of YAG Powders by a Mechanochemical Solid Reaction

Hyun-Gi Jung, Gil-Ho Hwang, Kwang-Young Lim<sup>a</sup>, Young-Hun Lee<sup>b</sup> and Sung-Goon Kang\*

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

*<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, Hongik University, Chungnam 330-701, Korea*

*<sup>b</sup>Electronic Parts & Materials Group, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 152-801, Korea*

(Received July 10, 2006; Accepted August 7, 2006)

**Abstract** Yttrium aluminum garnet (YAG) powders were synthesized via mechanochemical solid reaction using  $Y_2O_3$  with three types of aluminum compounds.  $Y_2O_3$  reacted mechanochemically with all Al compounds and formed YAM (yttrium aluminum monoclinic), YAG, and YAP (yttrium aluminum perovskite) phases depending on the starting materials. The ground samples containing  $\gamma-Al_2O_3$  showed the best reactivity, whereas the ground sample containing AlOOH, which had the largest surface area, exhibited pure YAG after calcination at 1200°C. The sample containing Al had the least reactivity, producing YAP along with YAG at 1200°C. The types and grinding characteristics of the starting materials and grinding time are believed to be important factors in the mechanochemical synthesis of YAG.

**Keywords** : YAG, Grinding, Phase transformation, Synthesis, XRD

## 1. 서 론

Yttrium aluminum garnet(YAG,  $Y_3Al_5O_{12}$ )은 뛰어난 열적, 화학적 안정성과 독특한 광학적, 기계적 성질로 많은 관심을 받고 있는 재료이다. YAG 단결정은 고체 레이저 발진재료로 널리 사용되고 있으며, Nd, Eu 등 희토류 원소로 도핑한 YAG 분말은 고에너지의 전자빔에 열안정성과 휘도가 우수하기 때문에 디스플레이용 형광체로 각광을 받고 있다<sup>1,2)</sup>. 또한, YAG는 산화물 중에서 크립 저항이 가장 크기 때문에 다결정 YAG를 다양한 복합재료의 형태로 제조하

여 열 차폐 재료나 고온의 산화분위기에서 사용가능한 구조재료로 활용하려는 연구가 이루어지고 있다<sup>3,4)</sup>. 그러나 산화물 혼합법으로 YAG 분말을 제조 하려면  $Y_2O_3$  와  $Al_2O_3$  간의 고상반응이 매우 느리기 때문에 1600°C보다 높은 고온에서 장시간 소결하여야 한다. 만일, 소결온도가 YAG 단일상이 생성되는 온도(>1600°C) 보다 낮거나 소결 시간이 충분하지 않으면 YAG 상 이외에 yttrium aluminum perovskite (YAP,  $YAlO_3$ ), yttrium aluminum monoclinic(YAM,  $Y_4Al_2O_9$ )과  $Al_2O_3$ 가 공존하게 된다<sup>6,7)</sup>. 따라서 보다 낮은 온도에서 단일상의 YAG를 얻기 위해서는 반응

\*Corresponding Author : [Tel : +82-2-2220-0404; E-mail : sgkang@hanyang.ac.kr]

성이 큰 미립의 YAG 분말이 요구된다. 이러한 단일상 YAG 분말을 제조하기 위하여 많은 연구자들이 침전법<sup>17)</sup>, 졸-겔법<sup>8,11)</sup>, 분무열분해법<sup>12)</sup> 등과 같은 화학적 합성법을 시도하였다. 그러나 대부분의 연구결과에서는 YAG 단일상이 직접 생성되지 않고 중간화합물이 나타나며 이들 상을 모두 YAG로 변화시키기 위해서는 여전히 1000°C 이상의 온도에서 장시간 가열이 요구되고 있다.

한편, 수화물 침전법과 졸-겔법을 사용하면 산화물 혼합법 보다 훨씬 낮은 온도에서 YAG 단일상의 분말을 얻을 수 있다. 그러나 미세한 겔 상태의 침전물을 건조하고 하소하는 과정에서 입자들 사이에 심한 응집이 일어나 분말의 성형성과 소결성이 저하되어 고밀도를 얻기가 어렵다. 또한, 공정과정에서 유입된 염화물이나 질화물에 의해 최종 합성물의 성질을 변화시킬 수 있으며, 이러한 불순물들을 제거하기 위해 세척과정을 반복해야 하기 때문에 초기에 배합된 화학적 조성이 변하기 쉽다<sup>13)</sup>.

YAG 분말을 보다 쉽게 제조하기 위한 방법으로 기계화학적합성법(Mechanochemical processing)이 있다. 이 방법은 원래 세라믹 강화 합금 제조를 위해 시도 되었으며, 그 이래로  $ZrO_2$ <sup>14)</sup>, YBCO 초전도체<sup>15)</sup>, ferrites<sup>16)</sup>, ferroelectrics<sup>17)</sup> 등 나노크기의 세라믹분말 합성에 널리 사용되어 왔다. 기계화학적 공정은 하소 온도를 상당히 낮추어 주기 때문에 다성분계 시스템에 있어서 반응성을 향상시킬 수 있다.

기존의 연구에 의하면, YAG 분말의 합성에 있어서 기계화학적 반응은 출발물질에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 최근, Zhang과 Saito<sup>18)</sup>는  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ , 그리고 여러 온도에서 가열하여 얻은 transition alumina를  $Y_2O_3$ 와 함께 혼합하고 planetary ball milling한 결과,  $Y_2O_3$ 와  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ 간에 아무런 기계화학적 반응이 없었다고 보고하였다. 한편, Kong과 Huang<sup>13)</sup>은  $Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$  두 산화물을 혼합하고 planetary ball milling으로 mechanochemical reaction을 조사하였다. 이들은 산화물 간의 고상반응 온도 보다 낮으나 액상법으로 합성된 분말과 비슷하게 1000°C에서 YAG 상이 형성 되었으며, 이는 두 산화물이 milling 과정에서 반응한 것이 아니라 milling에 의해 입자가 분쇄되어 반응성이 향상된 결과로 보고하였다.

본 연구에서는  $Y_2O_3$ 와 3가지 종류의 Al 화합물( $\gamma-Al_2O_3$ ,  $AlOOH$ , Al 분말)을 사용하여 기계화학적 분쇄과정과 하소과정에서의 YAG 상 형성 거동을 조사하여 YAG 세라믹스 제조를 위한 기본정보로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

그림 1은 기계화학적 고상반응법에 의한 YAG 분말 합성의 공정도를 나타낸다. 분말 합성을 위한 출발원료로서  $Y_2O_3$  분말(Junsei)과  $\gamma-Al_2O_3$ (Aldrich),

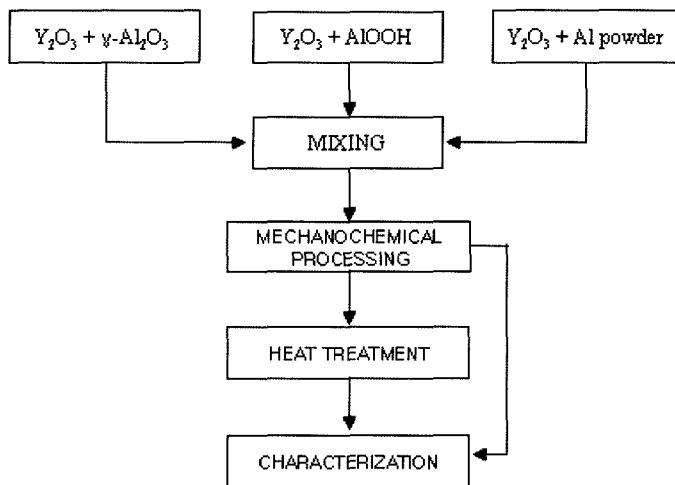


Fig. 1. Flow chart for fabrication of YAG powders by mechanochemical solid reaction method.

Table 1. Sample designation for Powder Mixtures Prepared

Sample ID	Phases in Powders
A	$Y_2O_3 + \gamma-Al_2O_3$
B	$Y_2O_3 + AlOOH$
C	$Y_2O_3 + Al$

AlOOH, 및 Al(High Purity Chem.) 분말을 사용하였다. AlOOH 분말은 Al(OH)<sub>3</sub> (Aldrich) 분말을 400°C에서 2시간 동안 열처리하여 제조하였다<sup>18-19)</sup>. 분말시료는 표 1에서와 같이 A 시료로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하였고, B 시료로서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlOOH를 혼합하였으며, C 시료로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al을 혼합하였다. 각각의 시료는 조성이 YAG가 되도록 Y:Al의 몰비가 3:5가 되도록 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al 화합물을 혼합하였다. 혼합된 분말은 마노유발에서 에탄올을 사용하여 혼합하고 건조하였다. 건조된 분말은 ZrO<sub>2</sub> ball(φ10 mm, 3개)이 담긴 ZrO<sub>2</sub> jar(50 cm<sup>3</sup>)에 주입하고 Spex 8000-D mixer mill (U.S.A.)을 사용하여 12시간까지 분쇄 하였다. 분쇄한 분말은 600°C~1200°C 사이에서 2시간 동안 하소하였다. 분쇄와 하소과정에서의 YAG 상 형성은 XRD(CuKαradiation, 40 kV, 100 mA, Rigaku)로 조사하였다. 분쇄한 분말의 비표면적은 BET(Micrometitics)를 사용하여 측정하였으며, 분말의 입도와 형상은 FESEM(Hitachi, S-4700)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

분쇄 시간에 따른 각각의 YAG 조성 분말의 XRD pattern은 표 2와 같다. 모든 분말에서 분쇄 2시간 까지는 아무런 반응이 일어나지 않았다. 그러나 6시간의 분쇄 이후, A 시료에서 소량의 YAM이 나타났다으며, 이 YAM은 12시간의 분쇄 과정을 거쳐 YAP과 YAG로 변화하였다. C 시료의 경우, 6시간의

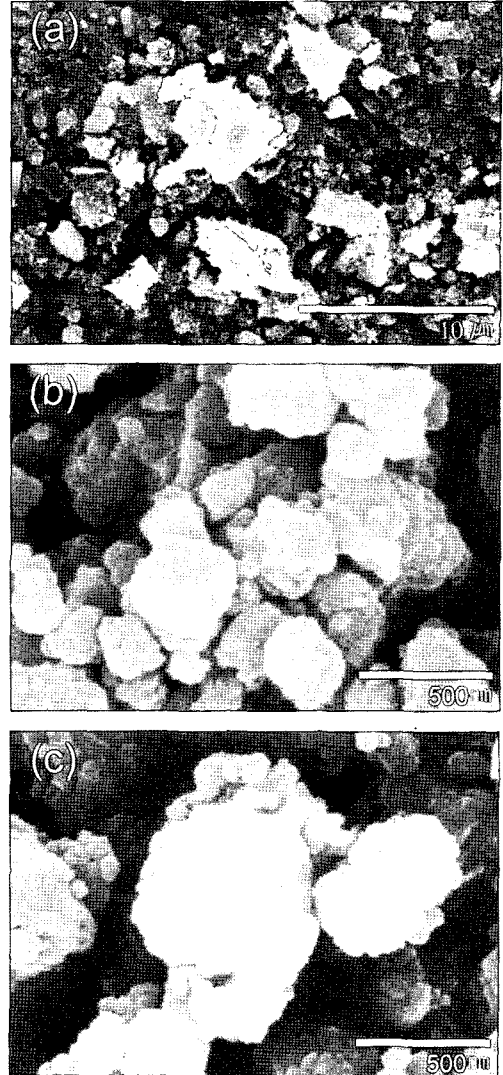


Fig. 2. SEM micrographs of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures ground for (a) 0h, (b) 6h, and (c) 12h.

분쇄 이후 극미량의 YAM이 나타났으나 분쇄 시간이 증가하여도 더 이상의 상변화는 일어나지 않았다. 반

Table 2. Phase present in the samples ground for different times

Time(h)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +AlOOH	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al
0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al
2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al
6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +(YAM) <sup>a</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al+((YAM))
12	YAP+(YAG)+((Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )) <sup>b</sup>	YAP+(YAG)+((Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al+((YAM))

<sup>a</sup>Small amount and <sup>b</sup>trace amount

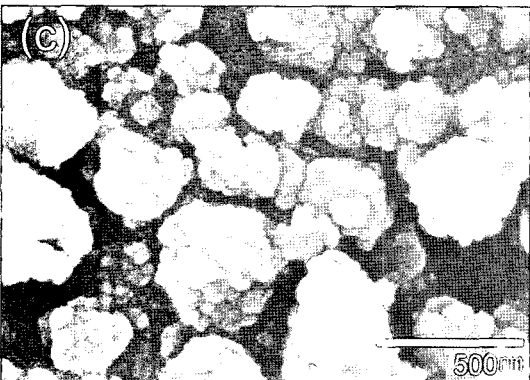
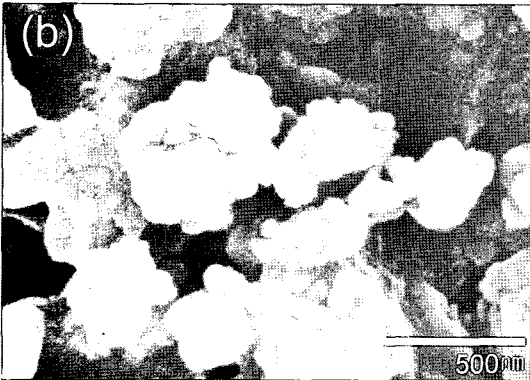
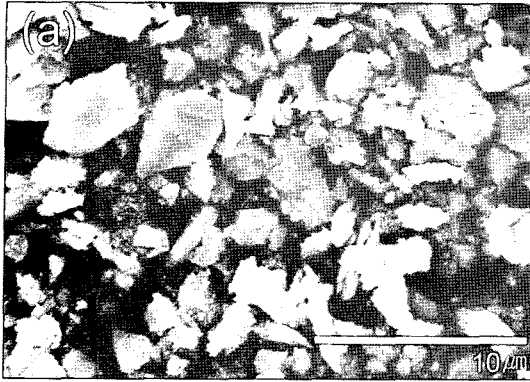


Fig. 3. SEM micrographs of the  $Y_2O_3$  and  $AlOOH$  mixtures ground for (a) 0h, (b) 6h, and (c) 12h.

면에 B 시료의 경우, 분쇄 6시간까지는 아무런 반응이 없었으나, 12시간 이후 YAP과 YAG가 동시에 나타났다. Kong과 Huang<sup>13)</sup>은  $Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$  두 산화물을 혼합하고 기계화학적 반응을 조사한 결과, 분쇄 과정에서는 어떠한 상변화도 일어나지 않았다고 보고하였다. Zang과 Saito<sup>18)</sup> 역시  $Y_2O_3$ 와  $AlOOH$ 를 혼합하여 2시간 동안 분쇄한 결과, YAP과 YAG 상

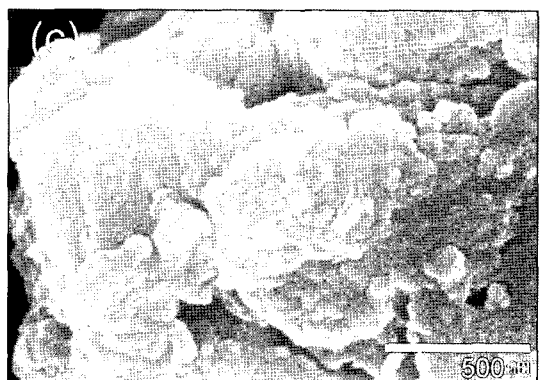
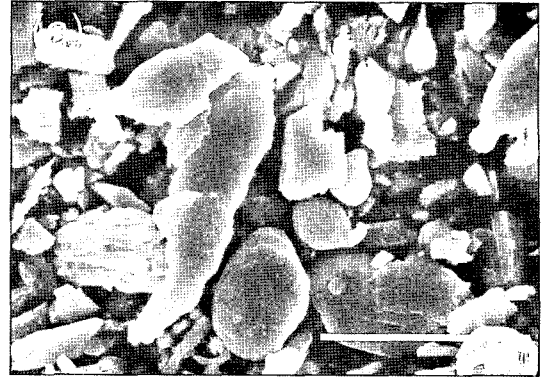


Fig. 4. SEM micrographs of the  $Y_2O_3$  and Al powder mixtures ground for (a) 0h, (b) 6h, and (c) 12h.

이 나타났으나 YAM 상은 발견하지 못하였다. 이들은 YAG 상 형성이  $Y_2O_3$ 와  $AlOOH$ 의 유사한 분쇄 특성에 의한 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 A 시료와 B 시료 모두 12시간의 분쇄 이후 YAG 상이 존재하였다. 12시간의 분쇄 이후, A 및 B 시료에서 볼 수 있듯이  $Y_2O_3$ 량의 급격한 감소는 보다 우수하고 장시간의 분쇄 공정이 적

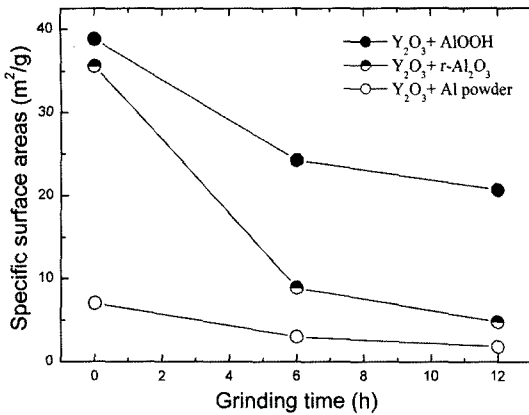


Fig. 5. Specific surface areas of the samples as a function of grinding time.

용될 경우, 분말의 반응성이 향상될 것임을 나타낸다.

그림 2-4는 시료 A, B, C의 초기 혼합분말(a)과 6시간 동안 분쇄된 분말(b), 그리고 12시간 동안 분쇄된 분말(c)의 SEM 사진이다. 그림 2는 A 시료이며, 그림 3은 B 시료, 그리고 그림 4는 C 시료의 분말형상을 나타낸다. 분쇄 시간이 12시간까지 증가함에 따라 A 시료와 B 시료의 경우, 분쇄와 함께 평균 직경이 각각 30 nm와 50 nm 크기의 일차 입자들이 서로 응집되었다(그림 2(c), 그림 3(c)). 반면에 그림 4의 (b)와 (c)에서 볼 수 있듯이, C 시료의 경우에는 Al의 연성으로 인해 입자크기와 형상에 큰 변화가 없었다. 일반적으로 건식 분쇄 공정 과정에서 응집 현상을 흔히 볼 수 있는데, 이는 입자들이 미세한 크기로 분쇄됨과 동시에 주위에 있는 수분이나 van der Waals 힘, 또는 화학적 반응에 의해 서로 응집되기 때문이다<sup>20)</sup>.

그림 5는 12시간까지 분쇄한 시료의 비표면적을 나타낸 것이다. A와 B 시료의 초기 혼합분말의 경우, 일반적으로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlOOH의 비표면적이 크기 때문에 각각 35.6과 38.8 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적 값을 보였다. 12시간의 분쇄 이후, A 시료는 비표면적이 4.7 m<sup>2</sup>/g으로 급격히 줄어들었다. 반면, B 시료의 비표면적은 20.6 m<sup>2</sup>/g으로 A 시료에 비해 적은 비표면적의 감소를 보였다. 이와 같이 분쇄 시간이 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 경향은 Zang과 Saito<sup>18)</sup>에 의해 발표된 바 있다. C 시료의 경우, Al 분말 자체의 비표면적이 작기 때문에 분쇄 전의 비표면적 값이 7.0 m<sup>2</sup>/g으로 아주 낮았다. 또한,

SEM 사진으로 확인된 바와 같이 좋지 못한 분쇄 특성으로 인하여 12시간의 분쇄 후에도 비표면적 값은 1.8 m<sup>2</sup>/g으로 아주 낮은 수치를 보였다. 그림 3(c)에서 보는 바와 같이 B 시료는 2차 입자의 크기가 A 시료(그림 2(c))에 비해 작기 때문에 A 시료 대비 큰 비표면적을 지닐 수 있었다. 본 연구에서 분쇄 시간이 증가함에 따라 비표면적이 감소한 이유는 기체 화학적 반응에 의하여 1차 입자 사이에 질소가스의 침투가 불가능할 정도의 응결체(aggregate)가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다.

YAG 상 형성에는 중간화합물의 생성이 수반되며, 다음과 같은 일련의 반응에 의해 YAG 상이 형성된다<sup>7)</sup>. 먼저 YAG의 화학양론적 조성에 관계없이 Y이 풍부한 YAM 상이 900°C에서 나타나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 공존하다가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 계속 반응하여 1100°C에서 YAP이 형성된다. YAP은 1400°C 이상에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 반응하여 YAG로 변하는 것으로 알려져 있다. 각 상이 생성되는 온도는 분말의 입자 크기와 혼합도에 따라 달라진다<sup>21)</sup>.

본 연구에서의 YAG 상형성 거동은 12시간 동안 분쇄된 분말을 1200°C까지 2시간 동안 하소한 후 XRD pattern(그림 6)으로 확인하였다. 3가지의 시료 모두 온도가 증가함에 따라 YAG 상의 강도가 증가하였다. 1000°C에서 2시간의 하소과정을 거친 후, A 시료(그림 6(a))와 B 시료(그림 6(b))에는 YAG와 함께 여전히 소량의 YAP이 남아 있었다. 이후, 하소 온도를 1200°C로 증가시키자, B 시료는 순수한 YAG로 상변이 하였다. 반면, A 시료에는 여전히 미량의 YAP이 남아 있었다. 이러한 결과는 가장 큰 비표면적과 미세한 입자를 지닌 B 시료가 다른 시료에 비해 YAG 상 형성에 있어서 가장 좋은 반응성을 보인다는 것을 의미한다. 또한, A 시료는 분쇄 이후 B 시료와 비표면적 면에서 큰 차이를 보였음에도 불구하고 1200°C에서 거의 순수한 YAG 상이 형성됨을 알 수 있다.

기존의 연구에 의하면 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlOOH 혼합분말을 2시간 동안 분쇄한 후, 1000°C에서 하소하여 순수한 YAG를 얻었다고 보고하였다<sup>18)</sup>. 그러나  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용한 YAG 상 형성 거동에 관해서는 연구된 바가 없으며, 본 연구의 결과는, 출발물질의 종류와 분쇄 특성, 그리고 분쇄 시간이 기체화학적 공정을 이용한 YAG의 합성에 있어서 중요한 요소로 작용될 수 있음을 나타낸다.

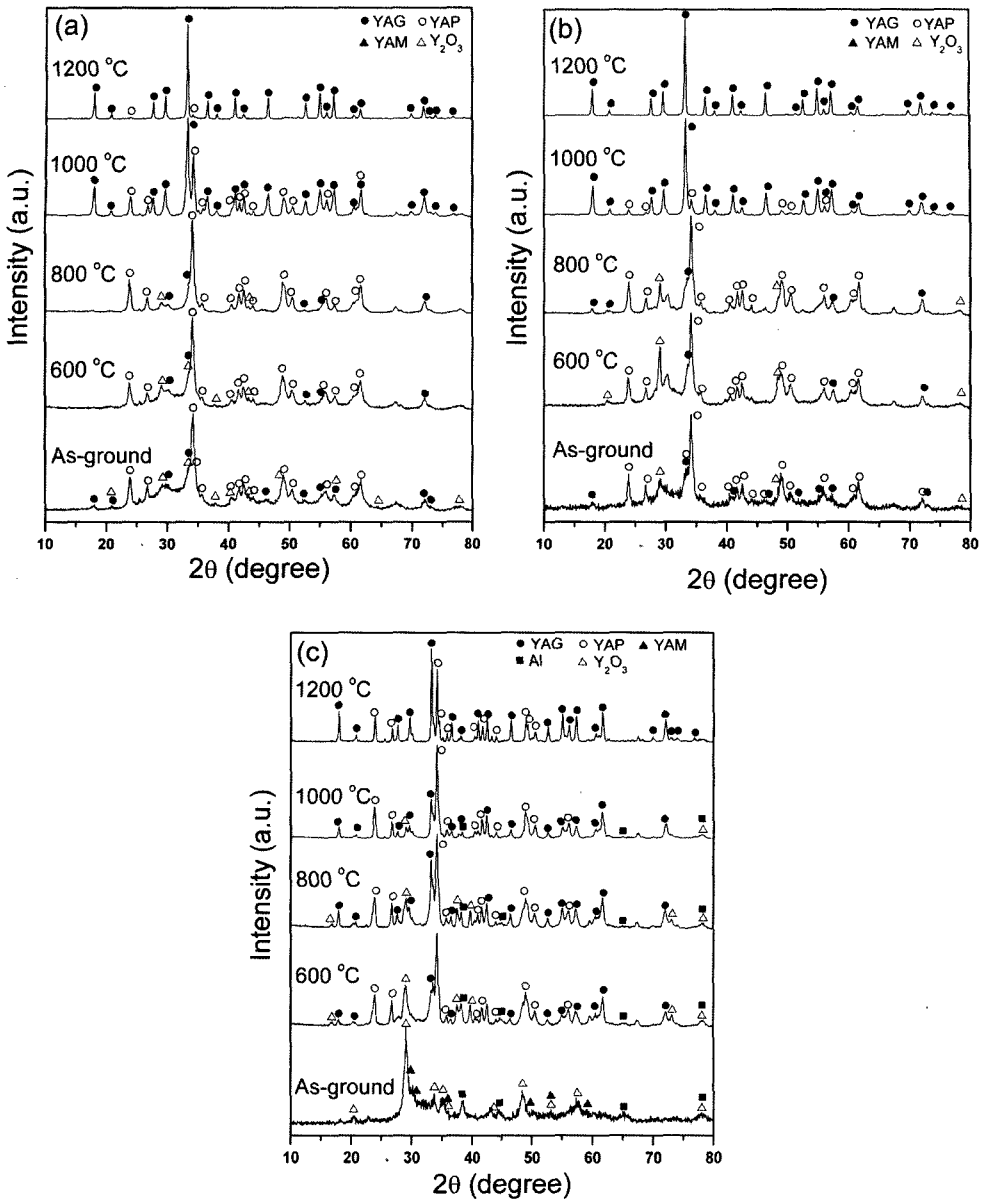


Fig. 6. XRD patterns of the samples ground for 12h and heated at various temperatures for 2h: (a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH, (c) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al.

#### 4. 결 론

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 3가지 종류의 Al 화합물(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH, Al)을 이용하여 기계화학적 공정에 의해 YAG 분말을 합성하였다. 출발물질의 종류에 따라 분쇄 과정에서 YAG, YAP, YAM이 각각 다른 양상을 보이며 형성되었다. 분쇄 과정에서 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합 분

말이 YAG 상형성에 있어서 가장 좋은 반응성을 나타내었다. 12시간의 분쇄 이후 비표면적 값이 가장 높았던 AlOOH 혼합분말은 1200°C에서 2시간의 하소 과정을 거쳐 순수한 YAG상이 형성되었다. 분쇄 효과가 가장 낮았던 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al 혼합분말은 1200°C에서 2시간의 하소 이후, YAG의 형성과 함께 중간상인 YAP이 동시에 존재하였다. 출발물질의 종류,

분쇄 특성 및 분쇄 시간은 기계화학적 공정에 의한 YAG 분말의 합성에 있어서 중요한 요인으로 판단되었다.

### 감사의 글

본 연구는 EIRC(Energy & Industry Energy Center)를 통해 산업자원부 연구비지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- I. Matsubara, M. Parathaman, S. W. Allison, M. R. Cates, D. L. Beshears, and D. E. Holcomb: *Mat. Res. Bull.*, **35** (2000) 217.
- Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, and K. Okuyama: *J. Phy. Chem. Solids*, **60** (1999) 1855.
- H. M. Wang, M. C. Simmonds and J. M. Rodenburg: *Mater. Chem. Phys.*, **77** (2002) 802.
- G. S. Corman: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12** (1991) 1745.
- T. A. Parthasarathy, T. Mah, and K. Keller: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12** (1991) 1767.
- A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 225.
- K. M. Kinsman, J. McKittrick, E. Sluzky, and K. Hess: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2866.
- G. Gowda: *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** (1986) 1029.
- S.-M. Sim, K. Keller, and T.-I. Mah: *J. Mat. Sci.*, **35** (2000) 713.
- T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, and O. Yamaguchi: *Soild State Comm.*, **119** (2001) 603.
- R. Manalart and M. N. Rahaman: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 3453.
- M. Nyman, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, and T. T. Kodas: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 1231.
- L. B. Kong, J. Ma, and H. Huang: *Mat. Lett.*, **56** (2002) 344.
- J. Z. Jiang, F. W. Poulsen, and S. Morup: *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 1343.
- M. Simoneau, G. L'Esperance, M.L. Trudeau, and R. Schulz: *J. Mater. Res.*, **9** (1994) 535.
- G. Nicoara, D. Fratiloiu, M. Nogues, J. L. Dormann, and F. Vasiliu: *Mater. Sci. Forum*, **235-238** (1997) 145.
- J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, and J. Wang: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 1687.
- Q. Zhang, and F. Saito: *Powder Technol.*, **129** (2003) 86.
- P. Alphonse, and M. Courty: *Thermochim. Acta*, **425** (2005) 75.
- J. S. Reed: *Principles of ceramics processing*, Alfred, New York, 1994
- A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 1033.