

## 알콕사이드로 부터 AlN 분말의 합성 및 분말 특성

이홍림 · 박세민 · 조덕호\*

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*국립 공업시험원

(1988년 9월 10일 접수)

### Preparation of Aluminum Nitride from an Alkoxide and its Properties

Hong-Lim Lee, Sei-Min Park and Duk-Ho Cho\*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*National Industrial Research Institute

(Received September 10, 1988)

#### 요 약

Al-isopropoxide를 출발물질로 하여 알콕사이드 가수 분해법에 의해 먼저 알루미늄 수산화물을 제조하였다. 물-암모니아계 만으로 가수분해를 할 경우에는 pH에 관계없이 Al(OH)<sub>3</sub>가 생성되었으나 물-암모니아-알코올계로써 가수분해할 경우에는 알코올의 함량이 증가함에 따라서 Al(OH)<sub>3</sub>에 비해 AlOOH의 생성량이 증가하였다.

이들 수산화물과 상업용 alpha alumina 및 상업용 boehmite에 탄소를 혼합하여 질소 분위기하에서 여러 온도에서 환원 질화시킨 결과에 따르면 상업용 alpha alumina와 가수분해하여 얻은 boehmite는 1350°C에서 5시간 동안 반응시켰을 때, 상업용 boehmite와 가수 분해하여 얻은 bayerite의 경우에는 1450°C에서 5시간 동안 반응시켰을 때 AlN 단일상이 얻어졌다. 이러한 합성 온도의 차이는 분말의 반응성에 의존하는 것으로 alpha alumina에로의 결정화가 일어나기 쉬운 순서에 기인되는 것으로 생각된다.

동일한 합성 온도에서는 알콕사이드로 부터 얻은 수산화물을 출발 물질로 하여 환원 질화시킨 경우가 상업용 분말로 부터 AlN을 제조할 때 보다 훨씬 좁은 범위의 입도분포를 나타내었다.

#### ABSTRACT

Aluminum hydroxides were prepared by the alkoxide hydrolysis method using Al-isopropoxide as a starting material and NH<sub>4</sub>OH as a catalytic agent. When Al-isopropoxide was hydrolyzed in a H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> system, only Al(OH)<sub>3</sub> was obtained over all pH values. However, AlOOH was formed besides Al(OH)<sub>3</sub> when Al-isopropoxide was hydrolyzed in a H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>-isopropyl alcohol system. The AlOOH/Al(OH)<sub>3</sub> ratio was increased as the isopropyl alcohol content was increased.

The hydroxides, Al(OH)<sub>3</sub> and AlOOH, obtained in this study and the commercial products,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH were subjected to the carbothermal reduction and nitridation reaction to produce AlN powder, using

carbon black as a reducing agent under N<sub>2</sub> atmosphere at various temperatures.

AlN was synthesized from the obtained Al(OH)<sub>3</sub> and the commercial AlOOH at 1450°C, however, synthesized from the obtained AlOOH and the commercial alpha-alumina at 1350°C. The temperature difference is assumed to be attributed to the reactivity of those powders.

AlN powder prepared from the Al-isopropoxide was observed to have the narrower particle size distribution than that prepared from the commercial α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or AlOOH.

## 1. 서 론

AlN은 고온에서 우수한 기계적 성질을 가지며 용융금속에 대한 저항성이 좋기 때문에 유용한 질화물 재료로 인식되어 왔다. AlN은 다른 요업체료에 비해 열전도도가 뛰어나고 우수한 전기 절연성을 나타내므로 열교환기의 재료에서부터 IC기판에 이르기까지 널리 사용되고 있다. 분말상태의 AlN은 α, β-sialon, AlN polytype 등 여러 요업체의 첨가제로서도 유용하게 사용된다. AlN 분말은 일반적으로 다음의 두가지 방법으로 합성되고 있다. 하나는 Al 금속을 질소나 암모니아 기체중에서 직접 질화시키는 방법<sup>1)</sup>이고 또 다른 하나는 질소 분위기에서 Al 화합물을 분해시키는 방법으로 Al 화합물로는 alumina가 주로 사용된다. 그러나 이러한 방법으로 AlN을 합성할 경우에는 출발원료는 물론 분쇄과정등 여러 공정에서 혼입되는 불순물을 제거하기 어렵다.<sup>2~4)</sup>

알루미늄산화물 가수분해법에 의하여 분말을 제조하면 건조 겔의 비표면적이 높아 반응성이 뛰어나므로 지온에서의 공정이 가능할 뿐만 아니라 비평형상의 형성까지도 가능하다. 혼합용액이나 졸을 출발물질로 택할 경우에는 분자단위의 화학적 균질성을 얻을 수 있으며 분쇄공정을 거치지 않으므로 종래의 분말제조 공정에 비해 매우 높은 순도를 유지할 수 있는 등의 장점이 있다.<sup>5)</sup> 또한 알루미늄산화물 가수분해법에 의해 분말을 제조할 때 소결성이 좋은 건조 겔을 얻기 위해서는 염기성 조건에서 가수분해를 하여야 한다는 보고도 있다.<sup>6)</sup>

따라서 본 연구에서는 이제까지 분말합성에 시도된 바 없는 알루미늄산화물 가수분해법을 이용하여 Al-isopropoxide를 출발물질로 염기성 조건에서 여러 형태의 알루미늄 수산화물을 제조하고 이들 수산화물로부터 여러 조건하에서 AlN을 합성하였다. 그리고 가수분해 조건, 건조 겔의 특성 및 합성한 AlN 분말의 특성등을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2-1. Al-isopropoxide의 가수분해

가수분해는 두가지 방법으로 행하였다. 하나는 Al-isopropoxide (Fluka 사)와 벤젠(알루미늄산화물 1g에 대해 5 ml)을 혼합한 용액에 2차 증류수를 알루미늄산화물 1몰에 대해 100몰이 되도록 하고 암모니아수를 섞어 pH를 7에서부터 11까지로 보정한 용액으로 상온에서 가수분해를 행한 것이고 다른 하나는 Al-isopropoxide와 벤젠의 용액에 동일한 양의 2차 증류수와 이소프로판올을 2차 증류수 1몰에 대해 각각 0.3, 0.5, 0.7, 1.0몰이 되도록 혼합하고 암모니아수로 pH가 11이 되도록 보정한 용액을 한 방울씩 넣으면서 상온에서 가수분해를 시킨 것이다.

### 2-2. 건 조

물에 의한 응집을 최소화하기 위하여 110°C에서 과잉의 2차 증류수와 벤젠 및 이소프로판올이 거의 다 증발할 때까지 건조한 후 다시 모 알코올에 재분산시켜 같은 온도에서 건조하였다.

### 2-3. 탄소 혼합

환원제인 탄소(Wako, Japan)를 합성한 Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH, 상업용 AlOOH 1몰에 대해 7몰이 되도록 그리고 상업용 alpha alumina 1몰에 대해 14몰이 되도록 정량하여 폴리테릴렌 용기에 넣고 고순도 알루미늄 불과 함께 에탄올을 용매로 24시간 동안 습식혼합하였다. 혼합 후 110°C에서 충분히 건조하였다.

### 2-4. 질화 반응

질화 반응은 1100-1450°C의 온도 범위에서 5시간동안 행하였다. 이때 질소의 유속은 10 ml/sec로 하였다. 그리고 각각의 온도에서 얻은 분말을 잔류 탄소의 제거를 위하여 600°C에서 2시간동안 공기중에서 하소하였다.

### 2-5. X선 회절 분석

여러 조건에서의 가수분해 생성물 및 온도 변화에 따른 AlN 생성상을 관찰하기 위하여 X선 회절 분석기(D-Max.3, Rigaku, Japan)를 사용하여 회절각(2θ) 20-70°범위에서 다음과 같은 조건으로 X선 회절분석을 하였다.

Target : Cu, Filter : Ni, Power : 30 kV-10 mA ;  
 Scanning Speed : 8°(2θ)/min, Full Scale : 2000  
 cps, Time Constant : 0.5 sec.

2-6. 비표면적

가수분해 건조물과 합성한 AlN의 비표면적을 구하기 위하여 Micromeritics사의 Specific Surface Area Analyzer 848을 사용하여 각각의 비표면적을 측정하였다.

2-7. 입도 분석

MALVERN사의 laser 입도 분석기인 Autosizer IIc를 사용하여 합성한 분말의 입도분석을 행하였다.

2-8. 입자 크기 및 분말의 형태 관찰

가수분해 건조물과 합성한 AlN 분말의 입자 크기 및 형태를 관찰하기 위하여 분산매로 에탄올을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후 투과 전자현미경 사진을 관찰하였다.

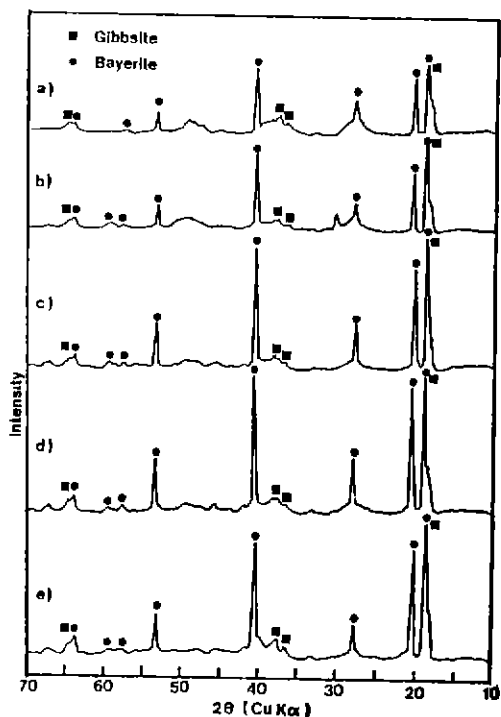


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the hydroxides obtained by the hydrolysis of Al-isopropoxide as a function of pH.  
 (a) pH 7, (b) pH 8, (c) pH 9, (d) pH 10, (e) pH 11

3. 결과 및 고찰

3-1. 가수 분해 생성물의 상변화

Fig.1은 2차 증류수와 암모니아수만으로 가수분해를 진행하였을 때 pH 변화에 따른 가수분해 생성상의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 pH를 변화시키더라도 나타나는 상은 모두 Al(OH)<sub>3</sub> 형태의 수산화물이다. 그러나 암모니아수가 가수분해시에 해교제의 역할도 하므로 암모니아수 함량이 가장 많은 조성인 pH 11의 수산화물을 AlN의 합성을 위한 출발물질로 택하였다. Fig.2는 가수분해에 미치는 이소프로판올의 영향을 나타낸 것인데 가수분해시에 첨가한 이소프로판올의 양이 많아질수록 Al(OH)<sub>3</sub>의 상이 점차 사라지고 AlOOH 상이 생성되다가 첨가한 2차 증류수와 동일한 몰수만큼 알코올이 첨가되었을 경우에는 완전한 AlOOH 단일상을 얻을 수 있었다. Yoldas<sup>7)</sup>는 알루미늄 수산화물의 형태가 가수분해 온도에 따라 달라진다고 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에서는

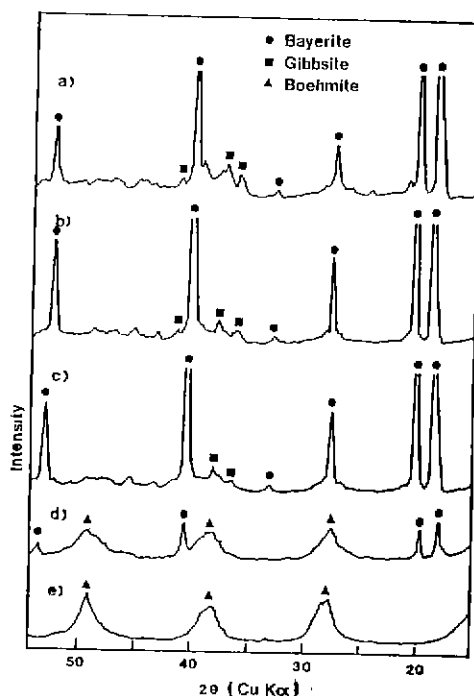


Fig. 2. X-ray diffraction patterns representing the effect of isopropyl alcohol on the hydrolysis of Al-isopropoxide (Molar ratio of isopropyl alcohol to D.I. water).  
 (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7, (e) 1.0

물에 대한 알코올 함량의 변화에 따라 수산화물의 형태가 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 본 실험에서 얻은 이러한 결과는 첨가한 알코올이 존재함으로써 알루미늄산화물의 가수분해가 방해받기 때문인 것으로 생각된다.

3-2. 분말의 특성

Fig. 3은 2차 증류수와 암모니아수 만으로 가수분해를 하였을 경우 즉 Al(OH)<sub>3</sub>를 출발물질로 하였을 때의 pH

가 질화에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 이것은 1350°C에서 5시간 환원질화시킨 경우인데 그림에서 보는 바와 같이 질화에 미치는 pH의 영향은 거의 없다는 것을 알 수 있으나 pH가 높을수록 AlN 단일상이 쉽게 얻어지는 경향으로 나타났다.

Fig. 4는 Al(OH)<sub>3</sub>를 출발물질로 하였을 경우 온도에

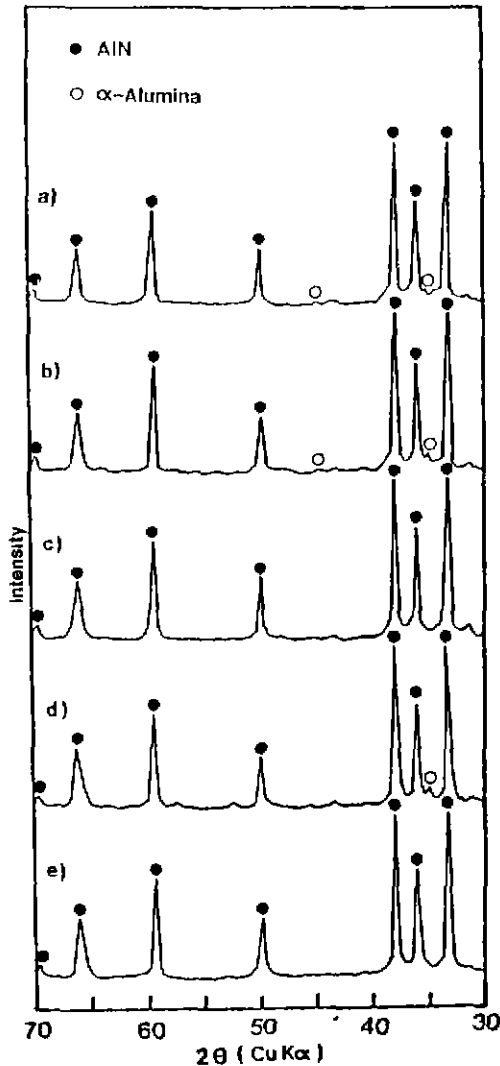


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AlN synthesized at 1350°C for 5 hours from Al(OH)<sub>3</sub> obtained by the hydrolysis of Al-isopropoxide at different pH.  
(a) pH 7, (b) pH 8, (c) pH 9, (d) pH 10, (e) pH 11

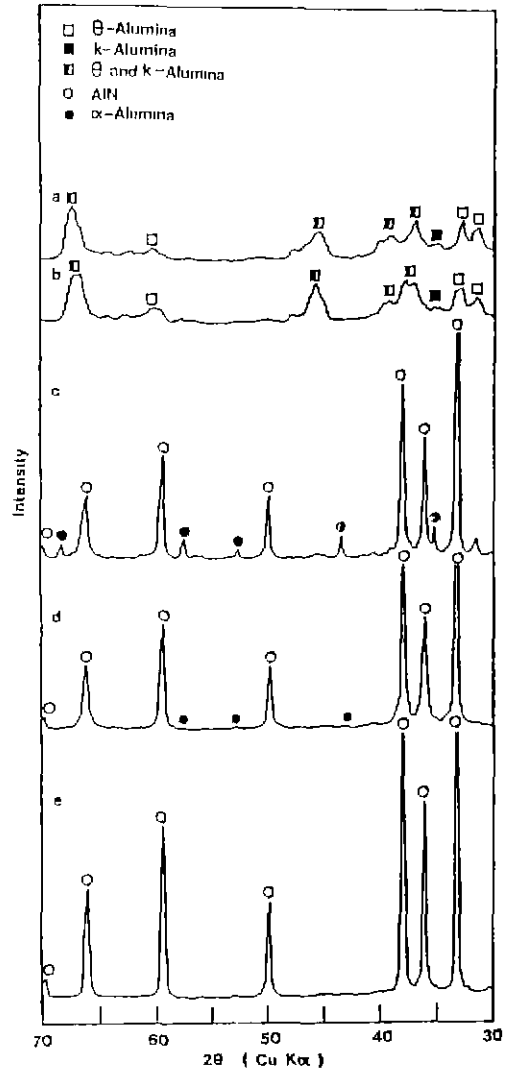


Fig. 4. X-ray diffraction patterns representing the effect of the reaction temperature on the synthesis of AlN from Al(OH)<sub>3</sub> obtained by the hydrolysis of Al-isopropoxide.  
(a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C, (e) 1450°C

따른 생성상의 변화를 나타낸 그림이다. 질화온도를 1100, 1200°C, 유지시간을 5시간으로 하였을 경우에는 질화는 진행되지 않고 전이 알루미늄상이 관찰된다. 이때의 전이과정은 Gitzen<sup>4)</sup>이 보고한 바와 같이 bayerite 상은 eta, theta 의 전이상을 거쳐 alpha 상으로 전이되고 gibbsite 상은 chi, kappa 상을 거쳐 alpha 상으로 전이되지만 비산화 분위기이므로 산화분위기일 때 보다 alpha 상

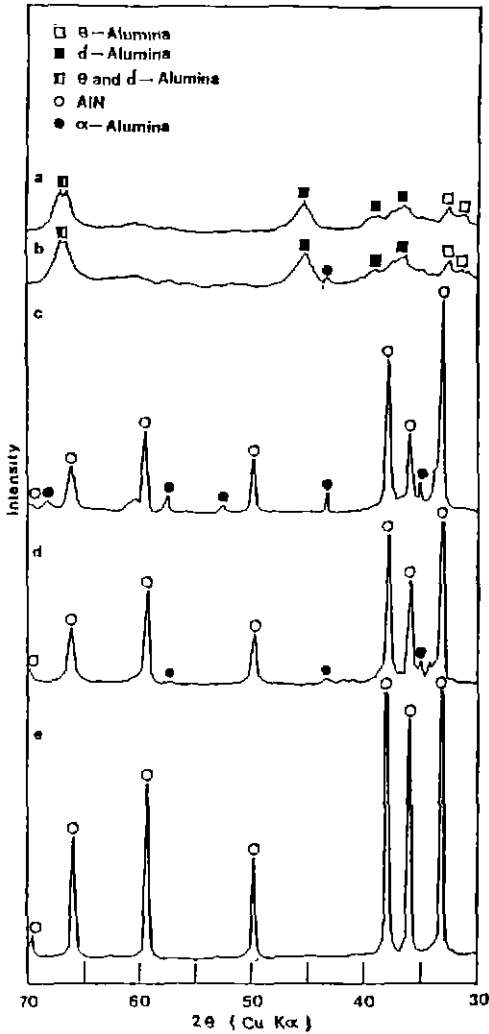


Fig.5. X-ray diffraction patterns representing the effect of the reaction temperature on the synthesis of AlN from a commercial boehmite powder.  
(a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C, (e) 1450°C

으로의 전이온도는 더 높게 나타나는 것으로 생각된다. 1300°C에서는 AlN 이 주상이고 미반응 alumina 가 잔존하는 것으로 보아 비산화 분위기에서 alpha 상으로의 전이온도는 1200-1300°C의 온도범위가 될것으로 생각된다. 유지시간을 고정한 채 1350°C에서 질화를 진행시킬 경우에도 미반응 alumina 는 잔존하나 1450°C에 이르러서는 완전히 AlN 단일상을 얻을 수 있었다.

Fig.5는 상업용 boehmite 를 출발물질로 하였을 경우 여러 온도에서 5 시간동안 환원질화시켰을 때의 X 선 회절 분석 결과이다. 이때도 마찬가지로 1100, 1200°C에서는 delta, theta 상 등의 전이 Alumina 상이 관찰되고 1450°C에 이르러서 AlN 단일상을 나타내었다.

Fig.6은 상업용 alpha alumina 를 출발물질로 하여 여러 온도에서 5 시간동안 질화시켰을 때의 X 선 회절분석 결과이다. 1250°C에서 질화반응을 진행시켰을 때, 이미 질화는 진행되어 AlN 은 생성되기 시작하였고 1350°C에 이르러 AlN 단일상을 얻을 수 있었다. 이 경우에는 이미

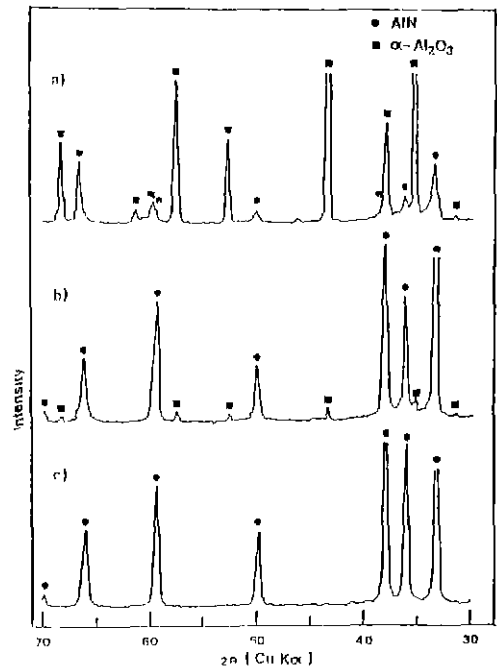


Fig.6. X-ray diffraction patterns representing the effect of the reaction temperature on the synthesis of AlN from a commercial alpha alumina.  
(a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C

안정하게 결정화된 alpha 상을 출발물질로 사용하였으므로 합성온도가 낮아졌음을 알 수 있다.

Fig. 7은 2차 증류수와 알코올을 같은 물비로 혼합하여 가수분해를 행하였을 경우, 즉 가수분해하여 얻은 AlOOH를 출발물질로 하여 여러 온도에서 5시간동안 환원질화시켰을 경우의 X선 회절분석 결과이다. 이때는 상업용 alpha alumina를 사용하였을 경우보다 질화가 더욱 용이하게 진행됨을 알 수 있다. 즉, 1250°C에서조차도 AlN이 주된 상으로 나타났으며 1300°C에서 거의 단일상에 가까운 분말이 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 1350°C에서는 완전한 단일상을 얻었다. 1250°C이하의 온도에서는 상업용 AlOOH를 사용하였을 경우와 유사한 전이경로를 나타낼 것으로 생각된다. 이 경우에 4가지 출발물질 중 가장 질화가 용이하게 일어나는 이유는 Fig. 8 및 Table. 1로 부터 설명할 수 있다.

Fig. 8은 출발물질의 투과 전자현미경 사진을 나타낸 것

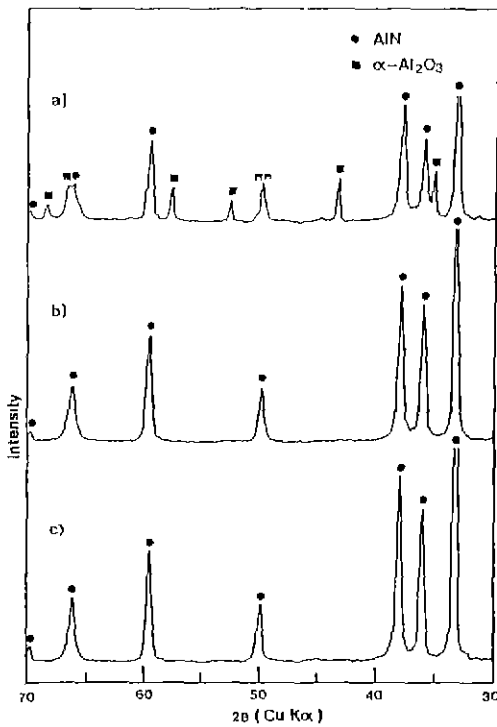


Fig. 7. X-ray diffraction patterns representing the effect of the reaction temperature on the synthesis of AlN from AlOOH prepared by the hydrolysis of Al-isopropoxide. (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C

인데 (c)의 알루미늄하이드록사이드로부터 얻은 AlOOH의 경우 비정질의 매우 미세한 입자형상을 하고 있음을 알 수 있다.

또한 Table 1은 가수분해하여 얻은 출발물질의 비표면적 값을 나타낸 것인데 알루미늄하이드록사이드로부터 얻은 AlOOH를 환원질화시킬 경우 출발물질의 활성이 더욱 우수하므로 보다 낮은 온도에서 alpha alumina에로의 전이가 일어나며 따라서 보다 낮은 온도에서 질화반응이 진행되는 것으로 생각된다.

Table 2는 합성한 AlN 분말의 입도분포결과를 나타낸 것인데 상업용 AlOOH와 알루미늄하이드록사이드로부터 얻은 Al(OH)<sub>3</sub>를 출발물질로 하였을 경우에는 합성온도가 1450°C였으므로 상당한 입자성장이 일어났음을 알 수 있었다. 그러나 1350°C에서 단일상을 얻은 상업용 alpha alumina 및 알루미늄하이드록사이드로부터 AlOOH를 출발물질로 하였을 경우에는 100-200 nm의 매우 미세한 AlN 분말을 합성할 수 있었다.

또한 이 결과로부터 알 수 있는 것은 알루미늄하이드록사이드로부터 얻은 수산화물을 출발물질로 하였을 경우에는 동일한 온도에서 상업용 분말을 출발물질로 하였을 때 보다 합성한 AlN 분말의 입도분포가 훨씬 좁게 나타난다는 사실이

Table 1. Specific Surface Area of Starting Powders for the Synthesis of AlN from an Al-isopropoxide

Starting Powder	Surface Area(m <sup>2</sup> /g)
Bayerite from Alkoxide	60.5
Boehmite from Alkoxide	254.3

Table 2. Particle Size Distributions of Synthesized AlN Powders.

	Av. Size (nm)	Size Range (nm)	St.Dev.
from Commercial AlOOH	1026.0	608.5-7016.0	625.9
from Commercial α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	224.2	80.9-375.5	29.8
from Hydrolyzed Al(OH) <sub>3</sub>	1278.2	911.5-2852.8	395.2
from Hydrolyzed AlOOH	173.2	54.2-207.8	17.4

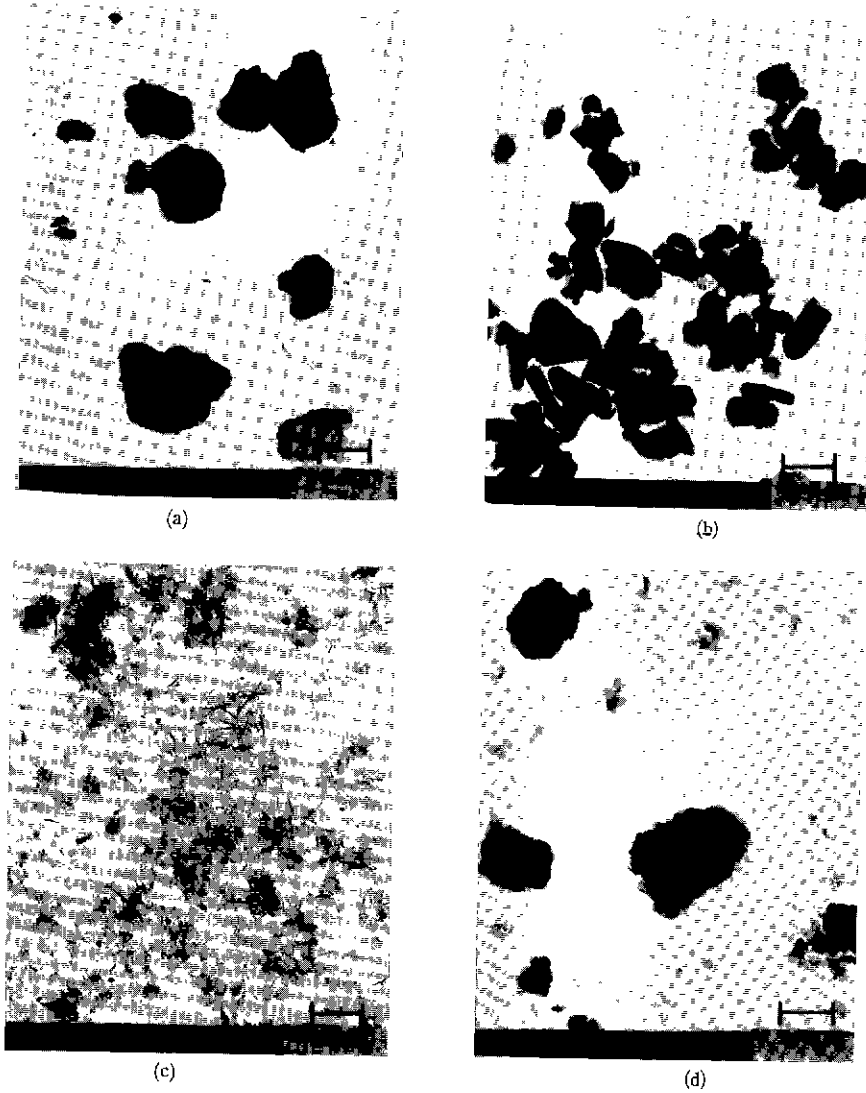


Fig. 8. Transmission electron micrographs of starting powders for the synthesis of AlN. (a) commercial AlOOH, (b) commercial  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) AlOOH obtained from Al-isopropoxide, (d) Al(OH)<sub>3</sub> obtained from Al-isopropoxide

다. 이러한 경향은 Fig. 9에서 나타낸 합성한 AlN 분말의 투과 전자현미경 사진으로 부터도 알 수 있다. (a)와 (d), 즉 상업용 AlOOH와 알루미나로부터 얻은 Al(OH)<sub>3</sub>를 출발물질로 하였을 경우에는 높은 합성온도에 기인한 입자의 성장을 관찰할 수 있었다. 그러나 (b)와 (c), 즉 상업용  $\alpha$ -alumina와 알루미나로부터 얻은 AlOOH를 출발물질로 하였을 경우 상대적으로 합성온도가 낮았으며

Table 3. Specific Surface Area of Synthesized AlN Powders.

AlN Powder	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
AlN from Bayerite	7.8
- AlN from Boehmite	24.0

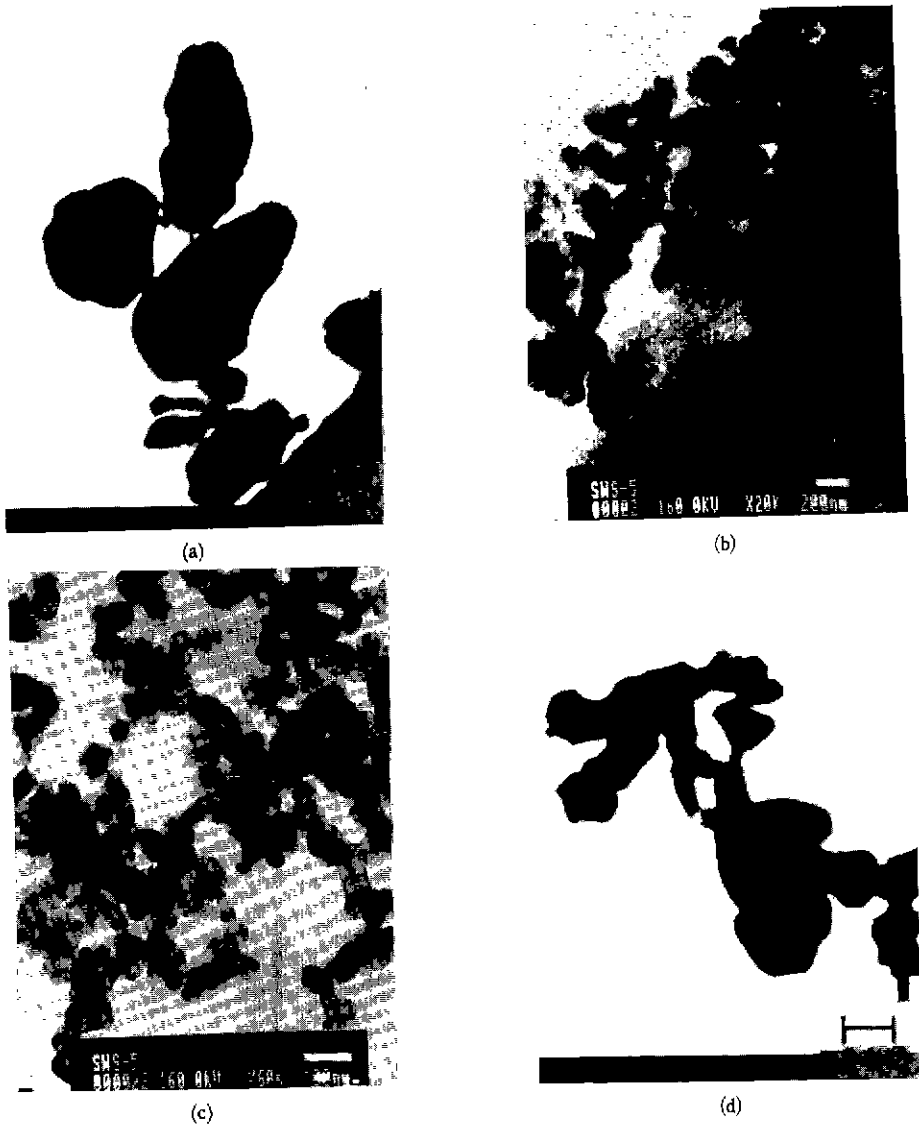


Fig. 9. Transmission electron micrographs of synthesized AlN.  
 (a) from commercial AlOOH,  
 (b) from commercial  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
 (c) from AlOOH prepared by the hydrolysis of Al-isopropoxide,  
 (d) from Al(OH)<sub>3</sub> prepared by the hydrolysis of Al-isopropoxide

로 매우 미세한 분말을 얻을 수 있었고 특히 알루미늄산화물로부터 합성한 AlOOH를 질화하여 얻은 분말인 (c)의 경우에는 입자크기가 특히 더욱 작고 균일함을 알 수 있다. Table. 3은 합성한 AlN 분말의 비표면적을 나타낸 것이다. 가수분해하여 얻은 AlOOH를 출발물질로 하여 얻은 AlN 분말은 여전히 높은 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

1. Al-isopropoxide를 H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>계만으로 가수분해할 경우에는 pH에 관계없이 Al(OH)<sub>3</sub>상이 생성되었다.
2. Al-isopropoxide를 H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>-isopropanol 계로



써 가수분해할 경우에는 이소프로판올함량이 증가함에 따라  $Al(OH)_3$ 상은 점차 소멸되며 물과 이소프로판올의 물수가 같아질때  $AlOOH$  단일상을 얻을 수 있었다.

3. 알콕사이드 가수분해법에 의해 얻은  $AlOOH$ 를 출발물질로  $AlN$ 을 합성할 경우  $1350^\circ C$ 에서 5시간동안의 질화반응만으로도  $AlN$  단일상을 얻을 수 있었으며 평균 입경  $0.17 \mu m$ 의 매우 미세한 분말을 얻을 수 있었다.

4. 알콕사이드 가수분해법에 의해 제조한 수산화물을 출발물질로  $AlN$ 을 합성할 경우에는 동일한 온도에서 상업용 분말을 출발물질로 하였을 때보다 훨씬 좁은 입도 분포를 나타내었다.

### REFERENCES

1. C.F.Cooper et.al., "Preparation and Oxidation of Aluminum Nitride", Special Ceramics 1962 Edited by P.Popper, Academic Press 49-79 (1963).
2. Kuramoto et.al., "Fine Powder of Aluminum Nitride, Composition and Sintered Body thereof and Process for Their Production", in U.S. Pat. No.4618592 (1986).
3. T.Sakai et.al., "Effect of Oxygen on Sintering of  $AlN$ ", *J. Mater. Sci.*, **12**, 1659-1665 (1977).
4. *フアインセラミックス 事典*, 技報堂, p.657-667 (1987).
5. David W.Johnson Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (12), 1597-1602 (1985).
6. S.R.Su et.al., "Synthesis of High Purity Silica Glass from Metal Alkoxide", Better Ceramics Through Chemistry II (edited by C.J.Brinker, D.R.Ulrich, D.E.Clark), Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania 237-244 (1986).
7. Bulent E.Yoldas, "Hydrolisis of Aluminum Alkoxide and Bayerite Conversion", *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **23**, 803-809 (1973).
8. Walter H.Gitzen, "Preparation of Alumina Phases", p.7-28 in Alumina as a Ceramic Material, Published in the American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1970).