

## Al-isopropoxide 로 부터 합성한 AlN 세라믹스의 기계적 성질

박세민·이홍림·조덕호\*

연세대학교 요업공학과

\*국립 공업 시험원

(1989년 2월 2일 접수)

---

### Mechanical Properties of AlN Ceramics Prepared from Al-isopropoxide

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

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\* National Industrial Research Institute

(Received February 2, 1989)

#### 요 약

Al-isopropoxide를 출발 물질로 알콕사이드 가수 분해법에 의해 얻은 두가지 형태의 수산화물, 즉  $Al(OH)_3$ 와  $AlOOH$ 를 환원 질화하여 합성한 AlN 분말을 1750, 1800°C에서 60분간 고온 가압 소결하였다. 그 결과 1750°C에서도 이론 밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었으며 상온 강도를 측정할 결과  $Al(OH)_3$ 와  $AlOOH$ , 두가지 출발 물질에 대해서 각각 450, 395 MPa의 값을 나타내었으며 고온 강도를 측정할 결과 두 경우 모두 1000°C부근까지는 강도의 저하가 관찰되지 않았다. 또한 파괴 인성을 측정할 결과 1750°C에서 소결한 소결체에 대한 앞의 각각의 경우에 대하여 3.50, 3.11  $MN/m^{3/2}$ 으로서  $Al(OH)_3$ 로 부터 얻은 AlN 소결체가 더 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는  $AlOOH$ 를 출발 물질로 한 AlN 소결체의 경우 과대한 입자 성장을 하였기 때문인 것으로 생각된다.

#### ABSTRACT

Aluminum nitride powder prepared from the hydroxides,  $AlOOH$  and  $Al(OH)_3$  which were obtained by hydrolysis of Al-isopropoxide, was densified at 1750 and 1800°C for 60 min by hot-pressing under the pressure of 25  $kg/cm^2$ . Theoretical density could be obtained at 1750°C. Their flexural strengths were 450 MPa and 395 MPa for the specimens obtained from  $Al(OH)_3$  and  $AlOOH$ , respectively. There was no remarkable change in flexural strength up to 1000°C. Fracture toughness values were 3.50  $MN/m^{3/2}$  for  $Al(OH)_3$  and 3.11  $MN/m^{3/2}$  for  $AlOOH$ . It is assumed that these differences in mechanical properties are due to the abnormal grain growth for the AlN ceramics obtained from  $AlOOH$ .

#### 1. 서 론

AlN은 고온에서 우수한 기계적 성질과 용융 금속에 대

한 저항성이 좋기 때문에 유용한 질화물 재료로 인식되어 왔다. 또한 AlN은 좋은 열전도 재료이자 전기 절연 재료이다. 따라서 고순도의 치밀한 소결체를 얻는 것이 바람

직하다. 일반적으로 알루미늄이나 환원 질화법으로 AlN을 합성할 경우 출발 원료, 반응, 분쇄 과정 중 혼입되는 불순물을 제거하기 어렵다. 이들 불순물 중에는 산소가 가장 많이 존재하게 되는데 이들 산소는 AlN의 소결 거동에 영향을 미친다<sup>3)</sup>. 이는 산소 불순물이 분말의 표면 성질에 영향을 주기 때문이다. 또한 AlN은 조제 없이 치밀화시키기 어렵지만 매우 미세한 분말을 사용할 경우 쉽게 소결된다는 것을 Komeya 등<sup>2)</sup>이 발견하였다.

본 연구에서는 출발 원료의 순도를 높이기 위하여 진보<sup>1)</sup>에서 발표하였듯이 Al-isopropoxide를 가수분해하여 얻은 수산화물을 출발 원료로 하였으며 이들 수산화물을 환원 질화하여 AlN 분말을 합성하였다. 그리고 협성 AlN 분말의 액상량을 최소로 하기 위하여  $Y_2O_3$ 를 3 wt% 첨가하였으며 가능한 최소한의 압력으로 치밀화시키기 위하여  $25 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 고온 가압 소결을 하였고 이렇게 하여 얻은 소결체의 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 소결조건

알루미늄산화물 가수분해법에 의하여 얻은  $Al(OH)_3$ 와 AlOOH를 출발 물질로 합성한 AlN을 소결 조제로서  $Y_2O_3$ 를 3 wt% 첨가하여  $1750^\circ\text{C}$  및  $1800^\circ\text{C}$ 에서 60분간  $25 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 고온 가압 소결을 하였다. 이 때의 승온 속도는  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

### 2.2. 상분석

SiC 연마지로 소결체 표면을 연마한 후 알루미늄이나 유방에서 분쇄하여 X선 회절분석기(D.Max. 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 X선 회절분석을 하였다.

Target : Cu, Filter Ni, Power : 30 kV-10 mA ; Scanning Speed :  $8^\circ(2\theta)/\text{min}$ .

Full Scale : 2000 cps ; Time Constant : 0.5 sec.

### 2.3. 밀도 측정

소결체의 밀도는 KSL 3114에 준하여 측정하였으며 상대밀도는 겉보기 밀도와 이론밀도와의 백분율로 하였다.

### 2.4. 꺾임강도 측정

$1750^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편들을 정밀 절단 연삭기(MX-833, Maruto, Japan)를 사용하여 #140, #1000의 순서로 연마한 후 연마 방향으로 절단하여 꺾임강도 측정용시편을 준비하였다.

3점 꺾임 강도는 5000 kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 30 mm의 조건으로 상온 및 800, 1000, 1200,  $1300^\circ\text{C}$ 의 온도에서 파괴하중을 구한 후 다음 식으로 계산하여 구하였다<sup>4)</sup>.

$$S = 3 PL / (2 bd^2)$$

여기서 S : 꺾임 강도

P : 파괴 하중

L : span의 길이

b : 시편의 폭

d : 시편의 두께

### 2.5. 경도 및 파괴 인성 측정

소결 시편을 SiC 연마지로 #800, #1000, #1200의 순서로 연마한 후 SiC powder로 최종 연마하여 Vickers' 경도 시험기를 사용하여 10 kg의 하중으로 압입(indentation)하여 경도와 균열 길이를 측정하였다. 파괴 인성은 다음 식으로 계산하였다<sup>5)</sup>.

$$K_{IC} \phi / Ha^{1/2} = 0.15 K(c/a)^{-3/2}$$

여기서  $K_{IC}$  : 파괴 인성

H : 경도

$\phi$  : 억제 상수 (=3)

c : 압입 후의 균열 길이

a : half diagonal of Vickers indenter

K : 3.2

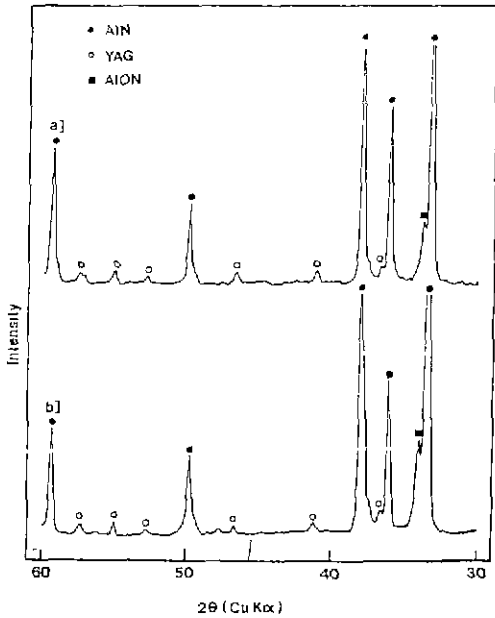
### 2.6. 미세 구조 관찰

끓는 인산 수용액에서 1분간 에칭(etching)한 후 주사전자 현미경을 이용하여 꺾임 강도 시험에서 얻은 시편의 파단면 및 파괴 인성시험에서 얻은 연마면을 관찰하였다.

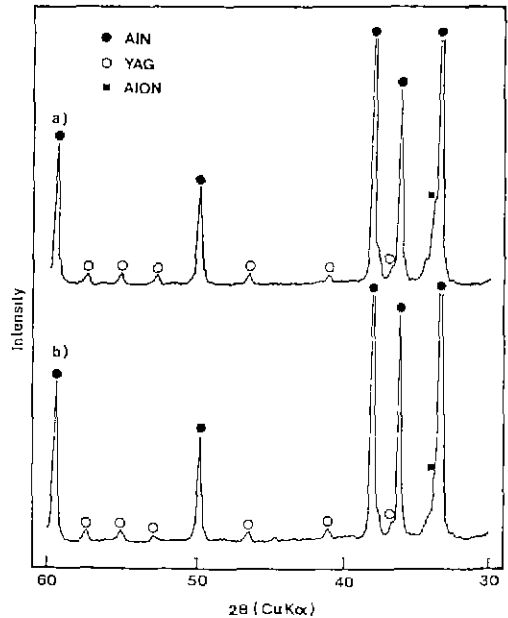
## 3. 결과 및 분석

### 3.1. 소결체의 상분석

AlN의 소결 조제로는 알칼리 토류 금속 산화물이나 희토류 금속 산화물이 주로 쓰인다. Komeya 등은<sup>6-8)</sup> AlN에 소결 조제로  $Y_2O_3$ 를 사용할 경우 이론 밀도에 가깝고 고온 구조 재료로 유용한 특성을 갖는 소결체를 제조하였으며 그 때의 최적 소결조제 첨가량은 3-5 wt%였다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서도 액상생성량을 최소화 하면서 치밀화시키기 위해서 소결 조제로  $Y_2O_3$ 첨가량을 3 wt%로 고정하였다.



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of the specimens sintered at 1750°C for 60 min. from synthesized AlN powder.  
(a) AlN from hydrolyzed Al(OH)<sub>3</sub>  
(b) AlN from hydrolyzed AlOOH



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the specimens sintered at 1800°C for 60 min. from synthesized AlN powder.  
(a) AlN from hydrolyzed Al(OH)<sub>3</sub>  
(b) AlN from hydrolyzed AlOOH

Fig. 1과 Fig. 2는 1750°C와 1800°C에서 1시간 동안 소결한 시편의 X선 회절분석결과이다. 이 경우에는 AlN 외에 YAG와 AlON spinel 상이 관찰되었다. 일반적으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 첨가하였을 경우에는 YAG(Yttrium Aluminum Garnet) 상과 AlON spinel 상이 나타나는 것으로 보고되고 있다.<sup>6-11)</sup>

본 연구에서는 환원 질화법에 의해 분말을 합성하였으므로 적은 양이기는 하나 미반응 alpha alumina가 잔존할 것이므로 이와같은 결과가 나타난 것으로 생각된다.

### 3.2. 소결체의 특성

Table 1에 합성한 AlN 분말로 부터 얻은 AlN 소결체의 밀도를 나타내었다. 1750°C, 1800°C 두 온도에서 모두 이론 밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었다. Kuramoto 등<sup>12)</sup>은 AlN 분말의 소결성은 분말의 입도에 의존한다고 보고한 바 있으나 Sakai 등<sup>13)</sup>은 2wt%이하의 산소 함량을 갖는 분말을 치밀화 시키기는 어려우며 이론 밀도에 가까운 소결체를 얻기 위해서는 적어도 3wt%이상의 산소는 포함하고 있어야 한다고 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 합성한 AlN 분말의 크기 미세

하였고 치밀화를 진행시킬 수 있을 만큼의 충분한 산소를 함유하고 있었으므로 거의 이론 밀도에 도달한 소결체를 얻을 수 있었을 것으로 생각된다.

Table 2와 Table 3에 본 연구에서 얻은 AlN 소결체의 정도값 및 파괴인성 값을 나타내었다. 이들 값에서는 주목할만한 변화가 관찰되지 않았으나 Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 얻은 소결체가 AlOOH로 부터 얻은 AlN 소결체보다 파괴인성 값이 더 높게 나타났다.

**Table 1.** Relative Density of the Specimens as a Function of Sintering Temperature of AlN from Hydrolyzed Hydroxide.

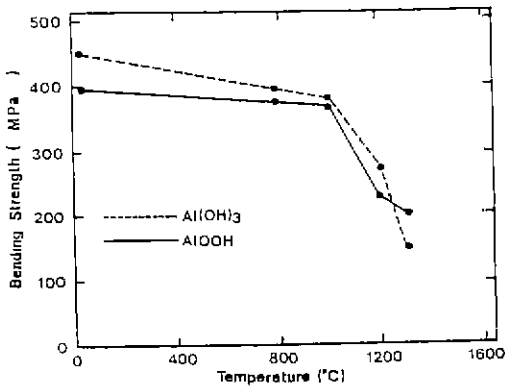
Sintering Temp. (°C)	Starting Powder	Relative Density (%)
1750	Al(OH) <sub>3</sub>	98.6
	AlOOH	98.9
1800	Al(OH) <sub>3</sub>	98.8
	AlOOH	98.6

**Table 2.** Hardness of the Specimens as a Function of Sintering Temperature of AlN from Hydrolyzed Hydroxide.

Sintering Temp. (°C)	Starting Powder	Hardness(GPa)
1750	Al(OH) <sub>3</sub>	14.0
	AlOOH	14.1
1800	Al(OH) <sub>3</sub>	13.3
	AlOOH	13.5

**Table 3.** Fracture Toughness of the Specimens as a Function of Sintering Temperature of AlN from Hydrolyzed Hydroxide.

Sintering Temp. (°C)	Starting Powder	K <sub>1c</sub> (MN/m <sup>3/2</sup> )
1750	Al(OH) <sub>3</sub>	3.50
	AlOOH	3.11
1800	Al(OH) <sub>3</sub>	3.79
	AlOOH	3.03

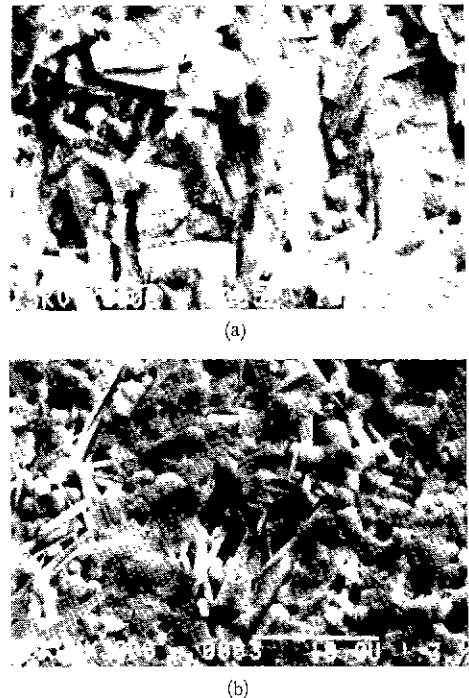


**Fig. 3.** Bending strength of AlN specimens from hydrolyzed hydroxides as a function of temperature.

Fig. 3은 소결체의 상온 및 고온 굽힘 강도 측정 결과이다. 1000°C부근 까지는 거의 강도의 저하가 관찰되지 않았다. 그러나 그 이상의 온도 즉 1200°C, 1300°C의 온도에서는 AlOOH, Al(OH)<sub>3</sub> 두가지 출발 물질로부터 얻은 소결체 모두 현저한 강도저하를 나타내었다.

3.3. 미세구조관찰

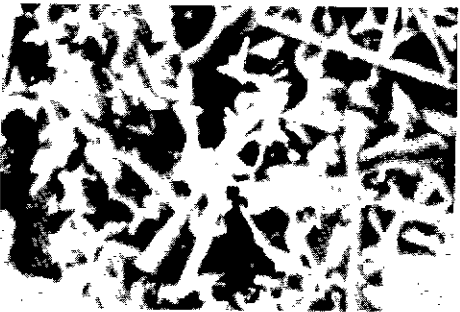
Fig. 4는 1750°C에서 60분간 소결한 소결체 파단면의 주사 전자 현미경사진이다. (a)의 AlOOH로 부터 얻은 AlN 소결체의 경우 입자 성장이 비교적 크게 일어났음을 알 수 있으며 (b)의 Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 얻은 소결체는 비교적 작고 균일한 크기의 판상 및 주상 입자가 교차 조직을 하고 있음을 알 수 있다. 이것은 AlOOH로 부터 합성한 AlN 분말의 경우 평균 입경 0.17 μm, 비표면적 24 m<sup>2</sup>/g으로 Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 합성한 AlN의 1.28 μm, 7.8 m<sup>2</sup>/g보다 더욱 미세하고 상당히 높은 비표면적 값을 가져 분말의 활성이 우수하였으므로 1750°C의 소결온도에서 분말의 활성때문에 입자 성장이 크게 일어난 것으로 생각된다. Komeya 등<sup>13)</sup>은 입자 크기가 미세할수록 입자 성장 속도는 빠르며 입자 크기가 커질수록 기계적 강도는 감소한다고 보고한 바 있다. 또한 이들 두가지 경우 모두 주상의 입자를 관찰할 수 있었으나 (a)의 경우에 있어서보다 (b)의 경우가 aspect ratio 값이 더 크게 나타남을 알 수 있



**Fig. 4.** SEM photographs of fractured surface of AlN specimens sintered at 1750°C for 60 min.  
 (a) AlN from hydrolyzed AlOOH  
 (b) AlN from hydrolyzed Al(OH)<sub>3</sub>

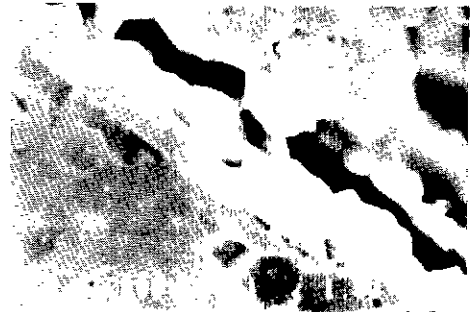


(a)

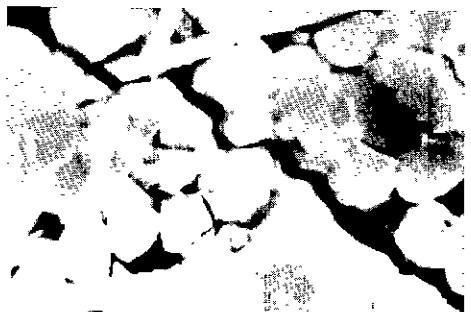


(b)

Fig. 5. SEM photographs of fractured surface of AlN specimens sintered at 1800°C for 60 min.  
(a) AlN from hydrolyzed AlOOH  
(b) AlN from hydrolyzed Al(OH)<sub>3</sub>



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of crack-propagated surface of AlN specimens sintered at 1750°C for 60 min.  
(a) AlN from hydrolyzed AlOOH  
(b) AlN from hydrolyzed Al(OH)<sub>3</sub>

다. 일반적으로 입자가 작고 aspect ratio 가 클수록 강도 값은 크게 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>. 따라서 Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 얻은 소결체가 AlOOH 로 부터 얻은 소결체보다 더 높은 상온 강도값을 나타내는 것으로 생각된다.

Komeya 등<sup>9)</sup>과 Schwetz 등<sup>15)</sup>은 AlN 을 소결할 때 나타나는 주상은 첨가한 SiO<sub>2</sub>에 기인한 것이며 Si-Al-O-N 에 해당되는 상이라고 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서 소결체의 X선 회절 분석 결과로 부터 나타나는 상은 AlN, YAG, AlON spinel 등이었으므로 이 주상은 Si-Al-O-N 에 해당된다고 보다는 Al-O-N 에 해당되는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 1800°C에서 60분간 소결한 소결체 파단면의 주사 전자 현미경 사진이다. 1750°C에서의 경우와 마찬가지로 Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 제조한 AlN 소결체의 조직이 aspect ratio 가 더 큰 입자들로 이루어져 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 AlOOH, Al(OH)<sub>3</sub> 두가지 출발 물질로 부터

1750°C에서 소결하여 얻은 시편에 대해 파괴 인성을 측정 한 후 균열 전파면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 것이다. AlOOH 로 부터 출발하여 제조된 AlN 소결체인 (a)의 경우에 비해서 Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 제조된 AlN 소결체인 (b)의 경우가 보다 큰 입내 파괴와 crack branching 현상을 보여주고 있으므로 파괴 인성이 보다 크게 나타난 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1. Al-isopropoxide 를 가수 분해하여 얻은 AlOOH 와 Al(OH)<sub>3</sub>를 출발 물질로 하여 합성한 AlN 분말을 1750°C에서 25 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 60분간 소결시킨 결과 두 경우 모두 이론 밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었으며 각각 395, 450 MPa의 상온 강도값을 나타내었다. 또한 고온 강도를 측정 한 결과 이 두가지 출발 물질로 부터 얻

은 소결체 모두 1000°C 부근 까지는 강도 저하가 관찰되지 않았다. 그리고 파괴 인성은 전자와 후자에 대하여 각각 3.11, 3.50 MN/m<sup>3/2</sup> 값을 나타내었다.

2. Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 얻은 소결체는 비교적 균일한 크기의 판상 및 주상 입자가 교차 조직을 형성하고 있었으며 AlOOH로 부터 얻은 소결체는 1750°C와 1800°C의 소결 온도에서 모두 과대한 입자 성장을 하여 Al(OH)<sub>3</sub>로 부터 얻은 소결체가 상온 강도 및 파괴 인성값이 모두 높게 나타났다.

## REFERENCES

1. T.Sakai et.al., "Effect of Oxygen on Sintering of AlN", *J. Mater. Sci.*, **12**, 1659-1665 (1977).
2. K.Komeya and H.Inoue, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **77**, 136 (1969).
3. 이홍림, 박세민, 조덕호, "알루미늄사이드로 부터 AlN 분말의 합성 및 분말특성", *요업학회지* **26** (1), 100-108(1989).
4. D.W.Richerson, "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker Inc. p. 87 (1982).
5. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7) 371-372 (1976).
6. K.Komeya et.al., "Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89** (6) 330-336 (1981).
7. 米屋勝利, "窒化アルミニウム セラミックス の 開發", *セラミックス*, **20**(6) 506-512 (1985).
8. K.Komeya et.al., "Role of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> Additions in Sintering of AlN", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (9) 411-412 (1974).
9. I.Adams et.al., "Luminescence in the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN", *J. Electro.Soc.*, **109** (11) 1050-1054 (1962).
10. James W.McClauley et.al., "High Temperature Reactions and Microstructures in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN System", *Progress in Nitrogen Ceramics* edited by F.L.Riley 111-118 (1983).
11. James W.McClauley, "A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinel", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (7-8) 372-373 (1978).
12. 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).
13. K.Komeya et.al., "Sintering of Aluminum Nitride", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **77** (4) 136-143 (1969).
14. 이홍림 역, "엔지니어링 세라믹스", 반도 출판사 (1986).
15. K.A.Schwetz et.al., "Sintering of Aluminum Nitride with Low Oxide Addition", *Progress in Nitrogen Ceramics* Edited by F.L. Riley 245-252 (1983).