

## Al-isopropoxide 로 부터 제조한 AlN 세라믹스의 기계적 성질과 미세구조에 미치는 산화물 첨가제의 영향

이홍림·황해진

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1990년 3월 2일 접수)

---

### Effects of Oxide Additions on Mechanical Properties and Microstructures of AlN Ceramics Prepared from Al-isopropoxide

Hong-Lim Lee and Hae-Jin Hwang

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received March 2, 1990)

#### 요 약

Al-isopropoxide 를 출발물질로 하여 얻은  $Al(OH)_3$  형태의 알루미늄 수산화물을  $1350^\circ C$ , 질소분위기에서 10시간 동안 질화시켜 AlN 분말을 합성한 후  $Y_2O_3$  (3w/o), CaO (0.56w/o) 및  $SiO_2$  (10w/o) 등을 첨가제로 사용하여 30MPa의 압력으로  $1800^\circ C$ 에서 1시간 동안 열간가압소결하여 AlN 과 AlN polytype 세라믹스를 제조하여 이들의 기계적 성질과 미세구조에 미치는 산화물 첨가제의 영향을 연구하였다. AlN 만을 소결했을 경우 상당한 양의 AlON 상이 생성되었지만 소결조제로  $Y_2O_3$ 나 CaO 를 첨가했을 경우는 AlON 상이 감소하고 Y-Al 및 Ca-Al 복합산화물이 생성 되었다. AlN-SiO<sub>2</sub>(+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)계 조성의 경우, AlN polytype의 형태는 주로 21R이었으며 AlON상도 상당량 존재하는 복합체가 얻어졌다. 상온취임강도의 경우 AlN 단미 소결체는 246MPa 이었고, CaO 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 AlN 소결체의 상온취임강도와 열충격에 의한 임제온도차는 각각 532MPa 과  $340^\circ C$  및 423MPa 과  $300^\circ C$ 였다. 소결조제로 사용한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaO 는 AlN 의 치밀화와 산소제거의 역할 이외에도 AlN 의 입자성장 및 입자형태에도 상당한 영향을 미쳤다.

#### ABSTRACT

In this study, effects of oxide additives on mechanical properties and microstructure of AlN and AlN polytype ceramics were investigated. Fine AlN powder was synthesized by nitriding aluminum hydroxide prepared from Al-isopropoxide, at  $1350^\circ C$  for 10h in  $N_2$  atmosphere. By adding 3w/o  $Y_2O_3$ , 0.56w/o CaO, and 10w/o  $SiO_2$  to AlN powder, AlN and AlN polytype ceramics were prepared by hot-pressing under the pressure of 30 MPa at  $1800^\circ C$  for 1h. AlN ceramics with no additives formed considerable amount of AlON phase, while AlN ceramics doped with  $Y_2O_3$  or CaO decreased AlON phase and formed Y-Al or Ca-Al oxide compound. AlN+10w/o  $SiO_2$ (+3w/o  $Y_2O_3$ ) composition produced AlON and AlN polytype compound having 21R as a major

phase. Room temperature flexural strength of AlN ceramics with no additive was 246 MPa, and room temperature flexural strength and critical temperature difference by thermal shock ( $\Delta T_c$ ) of AlN ceramics doped with  $Y_2O_3$  or CaO were 532 MPa/340°C and 423 MPa/300°C, respectively.  $Y_2O_3$  and CaO used as sintering agent played roles of densification and oxygen removal of AlN ceramics, and affected grain growth/grain morphologies of AlN ceramics.

## 1. 서 론

치밀한 AlN 세라믹스는 열적, 기계적 성질과 용융금속 에 대한 저항성이 좋고 고압하에서도 잘 견딜 수 있다는 장점과 특히, 상온에서 높은 열전도도를 가지고 있다고 알려져 있다<sup>1)</sup>. AlN은 hexagonal 2H 구조를 갖는 공유결합성 물질로서 1w/o 이하의 산소함량을 갖는 AlN 분말을 소결조제 없이 상압소결한다는 것은 대단히 어렵다. 그러므로, AlN의 치밀화는 CaO, MgO 등의 알칼리토류 산화물이나  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  등의 희토류 산화물 또는 이들의 알칼리 토류 산화물과 희토류 산화물을 적당량 혼합하여 첨가함으로써 이루어질 수 있다<sup>2)</sup>. AlN 표면에 존재하는  $Al_2O_3$ 와 소결조제로 사용한 산화물 사이의 상태를 살펴보면<sup>3)</sup> 넓은 온도 및 조성범위에서 많은 공융물 (eutectics)이 존재하는데,  $Al_2O_3$ 와 소결조제인 산화물 사이의 반응으로 생겨나는 액상은 입계에 존재하여 AlN의 소결을 촉진시킬 뿐 아니라 AlN bulk 중의 산소를 포획 (trap)함으로써 AlN의 열전도도 향상에도 기여하는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>.

또한,  $Si_{6-x}Al_{x+y}O_xN_{8-x+y}$ 로 표시되는 AlN polytype 세라믹스는  $\beta$ -sialon과 AlN 사이의 결정구조인 pseudo-hexagonal 구조를 가지며 AlN보다 화학적으로 안정하고 고온에서도 강도저하가 일어나지 않기 때문에 고온구조 재료 중의 하나로 알려져 있다. 1975년에 Gauckler<sup>5)</sup>에 의하여 처음으로 AlN polytype 세라믹스가 보고된 이후 지금까지 12R, 15R, 12H, 21R, 그리고 27R 등의 여러가지 polytype의 존재가 확인되었지만<sup>6)</sup>, 이들의 결정구조가 서로 유사하고 그 소결성이 AlN에 비하여 떨어진다는 점 때문에 단일상의 치밀한 AlN polytype 세라믹스를 얻는 것은 어렵다.

본 연구에서는 소결에의 구동력이 큰 입도분포가 좁고 큰 비표면적을 가지는 AlN 분말을 제조하기 위하여 Al-isopropoxide를 가수분해하여 얻은 알루미늄 수산화물을 탄화환원 질화시켜 미세한 AlN 분말을 합성한 후 합성된 AlN 분말을 열간 가압소결 (hot-pressing)하여 시편을

제조하였다. AlN 소결체의 기계적 성질과 미세구조에 미치는  $Y_2O_3$ 와 CaO의 영향을 고찰하기 위하여 우선 소결 조제를 첨가하지 않은 AlN 세라믹스를 제조하고, AlN의 소결을 촉진시키면서 기계적 성질을 크게 헤치지 않는 범위 내에서 일반적으로 최적조건이라고 알려져 있는 조성을 택하여  $Y_2O_3$  및 CaO를 첨가하여 AlN 소결체를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 각각의 소결체의 존재상, 기계적 성질 그리고 미세구조 등을 비교하였으며, 산화물 첨가제에 의한 소결체내의 산소제거 효과를 조사하기 위하여 AlN 격자속에 고용되어 남아있는 산소의 양을 계산하였다. 또한 단일상의 AlN polytype 화합물을 제조하기 위하여  $SiO_2$ 를 첨가하여 AlN 격자로 Si가 치환됨에 따른 기계적 성질과 미세구조의 변화를 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. AlN 분말의 합성 및 소결체의 제조

#### 2.1.1. AlN 분말의 합성

Fig. 1에 전체적인 실험공정도를 나타내었다. 출발물질로는 Al-isopropoxide를 사용하였으며 이를 암모니아수로 pH가 11이 되도록 보정한 2차 증류수로 상온에서 가수분해를 행하였다. 물에 의한 응집을 최소화하기 위하여 110°C에서 과잉의 2차 증류수가 거의 다 증발할 때까지 건조한 후 다시 에틸 알코올에 재분산시켜 같은 온도에서 건조하여 알루미늄 수산화물을 얻었다.

환원제인 탄소(Wako, Japan)를 합성한 수산화물 1몰에 대하여 7몰이 되도록 정량하여 폴리에틸렌 용기에 넣고 고순도 알루미늄과 함께 에탄올을 용매로 24시간 습식 혼합하였다. 혼합후 에탄올을 제거하기 위하여 110°C에서 건조시켰으며 건조 분말을 흑연 도가니에 매장시킨 후 질소 분위기 하에서 질화반응을 행하였다. 질화반응은 1350°C에서 10시간 동안 행하였으며 합성후 잔류탄소를 제거하기 위하여 700°C에서 5시간 동안 공기중에서 하소하였다.

#### 2.1.2. 소결체의 제조

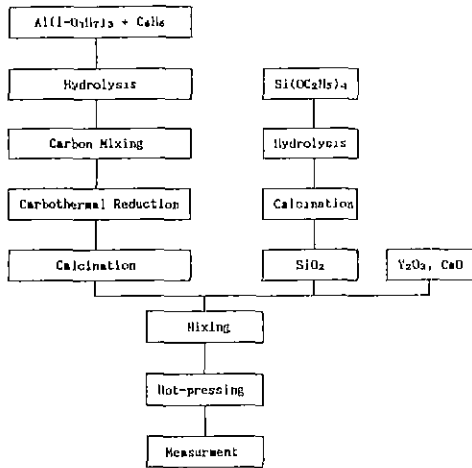


Fig.1 Schematic diagram of experimental procedure.

2.1.1.의 방법으로 제조된 AlN 분말에  $Y_2O_3$ , CaO, 그리고  $SiO_2$  등을 첨가하여 24시간 동안 기계적으로 혼합한 후  $1800^\circ C$ 에서 1시간 동안 질소 분위기에서 30 MPa의 압력으로 열간가압소결하여 소결체를 제조하였다. 한편, 본 연구에서 채택한 소결체의 조성은 다음과 같다.

- 1) AlN undoped with additive
- 2) AlN doped with 3.00w/o  $Y_2O_3$
- 3) AlN doped with 0.56w/o CaO
- 4) AlN doped 10.0 w/o  $SiO_2$  (+3 w/o  $Y_2O_3$ )

또한, CaO와  $Y_2O_3$ 는 상업용 분말을 사용하였으며  $SiO_2$ 는 TEOS(tetra ethyl orthosilicate)를 출발물질로 하여 2.1.1에서의 Al-isopropoxide 가수분해와 동일한 방법으로 가수분해한 후 얻은 비정질  $Si(OH)_4$  분말을  $600^\circ C$ 에서 1시간 동안 하소하여 제조된 비정질  $SiO_2$  분말을 사용하였다.

## 2.2. 분석 및 관찰

### 2.2.1. X선 회절 분석

가수분해와 질화반응에 따른 존재상, 그리고 소결체의 존재상 및 격자상수의 변화를 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(D-Max 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 X선 회절 분석을 하였다.

### 2.2.2. 비표면적 및 입도분석

가수분해 전조물과 합성한 AlN의 비표면적과 입도분포를 구하기 위하여 비표면적 측정기(Specific Surface Area Analyzer 848, Micromeritics, 미국)와 laser 입도 분석기(Autosizer IIc, Malvern 사, 영국)를 사용하여 비

표면적과 입도분포를 조사하였다.

### 2.2.3. 꺾임강도 측정

소결시편에 대하여 정밀 절단 연삭기(MX-833, Maruto, Japan)를 사용하여 연마한 후 절단하여 꺾임강도용 시편을 준비하였다. 3점 꺾임강도는 500kg load cell로 cross head speed 0.5mm/min, span 거리 30mm의 조건으로 파괴 하중을 구한 뒤 다음식으로 구하였다.

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

여기서, S : 꺾임강도

P : 파괴하중

L : span의 거리

b : 시편의 폭

d : 시편의 두께

### 2.2.4. 경도 및 파괴인성

소결시편을 SiC 연마지로 #800, #1000, #1200의 순서로 연마한 후 알루미나 분말로 최종 연마하여 Vickers' 경도 시험기로 10Kg의 하중으로 압입하여 경도와 파괴인성을 측정하였다.

### 2.2.5. 소결체의 미세구조 및 EDS 분석

꺾임강도 시험에서 얻은 시편의 파단면을 깎는 인산 수용액에 1분간 에칭한 후 주사전자현미경을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 그리고 입자와 입계의 성분을 조사하기 위하여 EDS 분석을 행하였다

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성 분말의 특성

Al-isopropoxide를 상온에서 가수분해 하여 제조된 수산화 알루미늄의 X선 회절분석 결과를 Fig.2에 나타내었다  $Al(OH)_3$  형태의 수산화 알루미늄만이 제조되었는데 주된 상은 bayerite였으며 gibbsite도 미량 관찰되었다. Yoldas<sup>7)</sup>는  $Al(i-Pr)_3$ 나  $Al(s-Bu)_3$ 를 상온에서 가수분해 할 경우 가수분해 초기에는 비정질 boehmite입자에 X선 회절분석으로는 확인될 수 없는 미세한 결정질 bayerite 핵이 분산되어 있으며 숙성(aging)하는 동안 비정질 boehmite입자는 용해되어 bayerite로 결정화된다고 보고한 바 있는데, 본 연구에서도 24시간 숙성 후에  $Al(OH)_3$  형태의 수산화물만이 제조되었다.

Fig.3은 앞서 제조된 수산화 알루미늄인  $Al(OH)_3$ 를  $1350^\circ C$ 에서 10시간 동안 질화반응하여 얻어진 AlN 분말

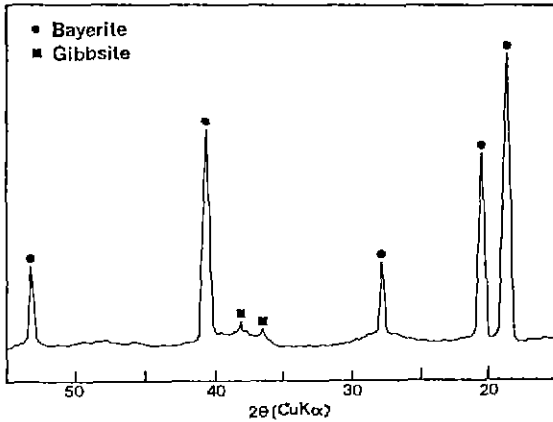


Fig.2 X-ray diffraction patterns of hydroxide obtained by hydrolyzing Al-isopropoxide-at room temperature in the condition of pH 11.

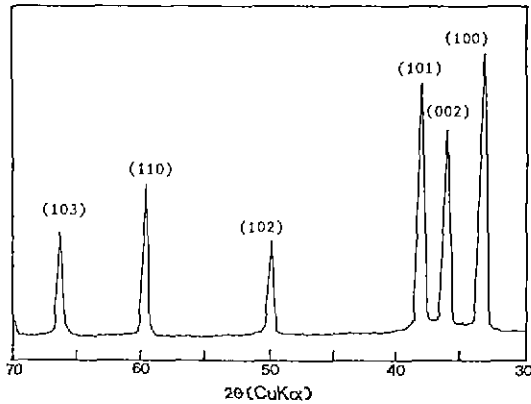


Fig 3 X-ray diffraction of AlN synthesized from Al(OH)<sub>3</sub> at 1350°C for 10h in N<sub>2</sub> atmosphere.

에 대한 X선 회절분석 결과인데 AlN만이 관찰되었으며 미반응 알루미늄은 관찰되지 않았다. Gitzen<sup>8)</sup>은 bayerite는 eta, theta의 전이 알루미늄을 거쳐 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이되고, gibbsite는 chi, kappa 알루미늄을 거쳐 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이한다고 보고한 바 있는데, 이전의 연구에서 AlN의 생성은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 생성되는 것으로 확인한 바 있다<sup>9)</sup>.

Table 1에 본 연구에서 제조된 Al(OH)<sub>3</sub>, Si(OH)<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, 그리고 AlN 분말에 대한 비표면적과 입도분석 결과를 나타내었다.

3.2. AlN 및 AlN polytype 소결체의 특성

Table 1. Specific Surface Area and Particle Size Distribution of Al(OH)<sub>3</sub>, Si(OH)<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and AlN Powder.

	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Particle Size Distribution (μm)		
		Av Size	Size Range	St. Dev
Al(OH) <sub>3</sub>	60.5	—	—	—
Si(OH) <sub>4</sub>	—	0.40	0.17-0.94	—
SiO <sub>2</sub>	—	0.44	0.27-1.51	—
AlN	7.8	1.03	0.61-7.02	0.63

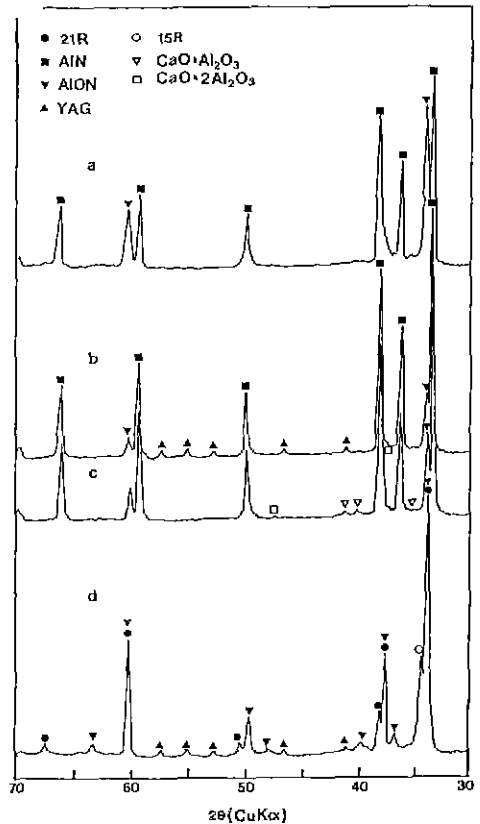


Fig.4 Z-ray diffraction patterns of the specimens hot-pressed at 1800°C for 1h.

- (a) AlN undoped with additives
- (b) AlN doped with 3.00w/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (c) AlN doped with 0.56w/o CaO
- (d) AlN doped with 10.0wt% SiO<sub>2</sub> (+3w/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

3.2.1. 소결체의 상분석

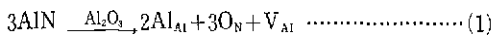
Fig.4에 1800°C에서 1시간 동안 열간가압소결한 소결

체의 X 선 회절분석 결과를 나타내었다. 소결조제를 첨가하지 않은 AlN 소결체의 경우 AlN 상 이외에 AION (aluminium oxynitride) 상이 관찰되었다. 이러한 AION 상의 생성은 다음의 2가지 이유 때문이라 생각된다.

- (1) 미세한 AlN 분말 표면에 존재하는 산소 흡착층
- (2) AlN 질화반응시 완전 질화되지 않은 미반응 알루미늄 (Fig. 2에서 X 선 회절 분석상으로는 관찰되지 않았지만 미반응 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 재제될 가능성도 있음)

이러한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 1700°C 이상의 고온에서 AlN 과 반응하여 AION 상을 형성한 것으로 생각된다. 또한, AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태를 살펴보면 본 연구의 소결조건인 1800°C에서는 AlN 과 AION 상이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이와는 달리 AlN 에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaO 를 첨가한 경우 Fig. 4의 (b), (c)에서 볼수 있는 바와 같이 AION 의 회절강도는 상당히 감소하는 반면에 AlN 분말에 존재하고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaO 와 반응하여 각각 yttrium aluminium oxide 와 calcium aluminium oxide 를 생성시켰다. 일반적으로 첨가한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양과 AlN 분말에 존재하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양과의 몰비 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 가 2 이상인 경우 Al<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 이나 YAIO<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 형태의 복합산화물상이 생성되고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 2 이하이면 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 가 생성되는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 조성 (b)에서 관찰된 복합산화물상이 YAG (yttrium aluminium garnet, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) 형태로 나타난 것은 AlN 분말에 존재하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양에 비하여 첨가한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 적었기 때문이라고 생각된다.

일반적으로 산소의 공유결합 반경이 질소의 공유결합 반경보다 작기 때문에 AlN에는 산소가 고용되기 쉬우며 AlN 한 분자에 대하여 Al<sub>1.67</sub>O 한 분자가 치환될 수 있다 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mole 당 AlN 3 mole). 또한, 다음과 같은 식 (1)에 의하여 Al vacancy 가 생성되기 때문에 산소의 고용량이 증가함에 따라 AlN 의 격자상수는 감소하게 된다.



여기서 V<sub>Al</sub>은 알루미늄의 vacancy site 를 나타내고 있다.

Slack<sup>11)</sup>은 AlN 격자내에 고용된 산소의 양과 AlN 의 격자상수로 부터 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\Delta c/c_0 = -0.021 (\Delta n/n_0) \dots\dots\dots (2)$$

여기서, N<sub>0</sub> = 순수한 AlN 에 대하여 단위체적당 질소원

자의 수 (4.79 × 10<sup>22</sup>/cm<sup>3</sup>)

Δn = 산소에 의하여 치환되는 질소원자의 수

c<sub>0</sub> = 순수한 AlN 의 c 축 격자상수 (4.986)

Δc = Δn 에 의한 c 축 격자상수의 변화

Fig. 3의 X 선 회절분석 결과와 순수한 AlN 의 격자상수로 부터 단위체적당 AlN 에 고용된 산소의 원자수를 구한 뒤 cell volume 등의 계산값을 이용하여 AlN 격자에 고용되어 있는 산소함량의 근사치를 구할 수 있다. 우선 AlN 소결체에 대해서 격자상수를 계산하면 조성 (b), (c)의 경우 각각 c<sub>0</sub>=4.977, 4.972였다. 순수한 AlN 의 c 축 격자상수와 비교해 볼때 이와 같은 차이가 생기는 것은 소결된 AlN 격자 내부에 아직도 어느 정도의 산소가 고용되어 있다는 것을 나타내는 것이다. 또한 조성 (b), (c)에 대하여 AlN 단위 체적당 고용된 산소의 함량을 구하면 각각 4.05 × 10<sup>21</sup>, 6.25 × 10<sup>21</sup>/cm<sup>3</sup>임을 알 수 있었다. 소결 초기에 AlN 격자에 고용되어 있던 불순물 산소는 소결과정중에 AlN 입자로 부터 확산되어 입계에 있는 산화물 소결조제와 반응하여 입계에 YAG 등의 복합산화물을 생성하면서 AlN 격자는 고순도화 된다. 앞서 구한 산소함량이 비교적 많았던 것은 본 연구의 소결조건인 1800°C 1시간으로는 AlN 입자에 있는 산소를 입계로 모두 확산시킬 수 없었기 때문이었으며 다만, 동일한 소결조건에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 AlN 소결체의 산소함량이 CaO 에 비하여 상대적으로 적었던 것은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 3w/o 로서 CaO 보다 많았기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 산화물 소결조제에 의한 AlN 격자의 고순도화는 첨가한 산화물 소결조제의 양, 산소확산에 대한 구동력인 복합산화물 생성에 대한 표준생성자유에너지 (ΔG<sub>f</sub><sup>o</sup>), AlN 격자에 대한 산소의 확산계수 그리고 소결시간 등에 의존하게 된다. 본 연구에서 AION 상이 생겨난 것도 미처 입계로 확산되지 못한 산소가 AlN 격자에 고용되어 있었기 때문이라고 생각된다

Fig. 4(d)의 경우, 즉 10w/o SiO<sub>2</sub> (+3w/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 첨가한 경우 관찰된 상은 AlN polytype 화합물이었다. AlN 에 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 27R polytype 소결체를 얻었다는 보고도 있지만<sup>12)</sup>, 본 연구에서 관찰된 상은 21R 과 AION 이었으며 15R 도 미량 존재하였다. 본 연구의 AlN-SiO<sub>2</sub> (+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)계 조성의 경우 소결과정중 다음과 같은 반응이 일어난다고 생각된다.

- 1) AlN + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = AlN polytype compound
- 2) 8AlN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>

3)  $Al_2O_3 + Y_2O_3 = Y-Al$  compound

21R AlN polytype 세라믹스는 1)식에 의해 얻어졌다고 생각되며 AlN과  $Y_2O_3$ 가 서로 반응하지 않는다고 가정하면 YAG 상은 앞서 언급한 것과 마찬가지로 3)식에 의해서 생성된 것으로 생각된다. 일반적으로 2)에 의하여 생성된 AION 상은 소결과정중에 다시 Si가 AION에 고용되면서 AlN polytype 화합물을 형성 시키면서 소멸되는 것으로 알려져 있지만<sup>13)</sup> 본 연구에서 AION 상과 미량의 15R 상이 관찰된 것은 AlN과  $SiO_2$ 를 혼합할 때 생기는 불균일성에 의한  $SiO_2$ 의 편석 현상에 기인한 것으로 생각된다. 즉  $SiO_2$ 과 과량인 부분에서는 Si-rich phase인 15R이 생성되었고  $SiO_2$ 가 부족한 경우 2)식에 의하여 생성된 AION 상이 AlN polytype 화합물을 형성하지 못한 채 그대로 남아있다고 생각된다.

3.2.2. 소결체의 기계적 성질

Fig. 5에는 AlN- $Y_2O_3$  및 AlN-CaO 조성에 대한 상온 썩임강도값과 열충격저항성을 나타내었다. 전체적으로 CaO를 첨가한 경우가 보다 나은 물성값을 나타내고 있다. AlN+0.56w/o CaO 소결체의 경우 열충격에 대한  $\Delta T_c$ 는 340°C였고, AlN+3 w/o  $Y_2O_3$ 의 경우 300°C로 나타났다. 이러한 차이는 첨가한 CaO의 양이  $Y_2O_3$ 에 비하여 상대적으로 적었기 때문에 소결체 내부에 존재하는 액

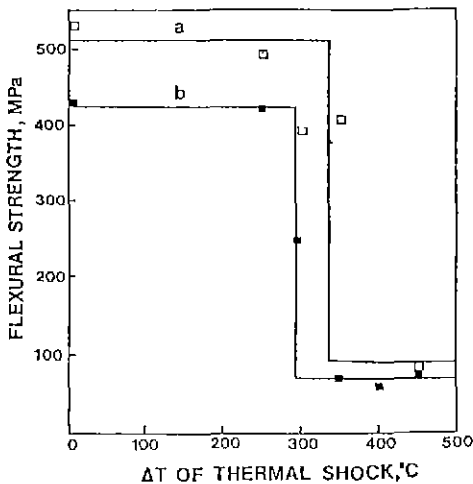


Fig. 5 Strength at room temperature of AlN specimens subjected to thermal shock by quenching from initial temperature into water.  
 (a) AlN doped with 0.56w/o CaO  
 (b) AlN doped with 3.00w/o  $Y_2O_3$

상의 부피분율의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또한, CaO가  $Y_2O_3$ 보다는 입자성장을 보다 효과적으로 제어한다고 알려져 있으므로, 이에 의한 미세구조 균일성이 CaO를 첨가한 소결체가  $Y_2O_3$ 를 첨가한 소결체보다는 향상되었으리라고 생각한다

Table 2에 각 조성에 대하여 상온강도, 경도, 및 파괴인성값 등의 기계적 성질을 종합하여 나타내었다. AlN 단미 소결체의 경우 그 상온강도값이 낮은 것은 (1) 액상이 없이 소결을 진행하였기 때문에 AlN- $Y_2O_3$  및 AlN-CaO 조성에 비하여 상대밀도값이 낮다 (2) 소결체의 결정립 크기가 불균일하고 defect가 많다는 두가지 이유 때문으로 생각된다. AlN 단미 소결체에 비하여 AlN- $SiO_2$  (+ $Y_2O_3$ )계 소결체의 상온강도값이 상당량 증가한 것은 상대밀도의 증가에 의한 것이라기보다는 비교적 aspect ratio가 큰 21R polytype 결정립의 생성에 기인한 것으로 생각된다. AlN- $SiO_2$  (+ $Y_2O_3$ )계 소결체의 상온강도는 AlN- $Y_2O_3$ 의 값과 유사하며 430 MPa 정도의 썩임강도값을 나타내었고 경도와 파괴인성은 각각 18 GPa, 3.4  $MPa \cdot m^{1/2}$ 으로서 AlN 세라믹스에 비하여 높은 값을 나타내었다. 이는 sialon 조성범위에서 Z 값이 작아짐에 따라 즉, Si-rich phase 조성을 갖는 sialon이 소결성이 떨어지는 대신 보다 높은 기계적 성질을 가진다는 점과 비슷한 경향을 나타내고 있다. AlN의 결정구조에서 Al 대신 Si가, N 대신 O가 치환되면서 생성되는 AlN polytype 화합물은 그 소결성이 떨어지는 반면 경도, 파괴인성 등의 기계적 성질은 향상된다는 것을 알 수 있었다.

AlN- $Y_2O_3$ , AlN-CaO 조성의 소결체는 모두 경도의 경우에 12-13 GPa의 값을 나타내었으며, 파괴인성은 2.6-3.2  $MPa \cdot m^{1/2}$  정도의 나리범으로써 거의 비슷한 기계적 물성값을 가짐을 알 수 있다.

Table 2. Mechanical Properties of Sintered AlN Spesmens.

	Flexural strength* (MPa)	Hardness** (GPa)	Fracture toughness** ( $MPa \cdot m^{1/2}$ )
AlN	246	16.6	3.48
AlN- $Y_2O_3$	423	12.3	3.09
AlN-CaO	532	12.2	2.61
AlN- $SiO_2$ (+ $Y_2O_3$ )	411	16.8	3.34

\*Average of 4-5 values

\*\*Average of 7 values

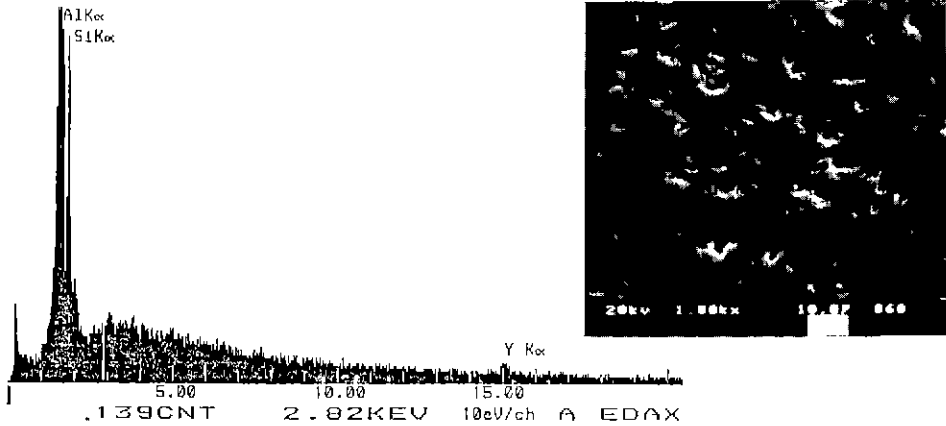


Fig.6 EDS analysis on surface line of AlN polytype ceramics.  
[Composition : 90w/o AlN+10w/o SiO<sub>2</sub>(+3w/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]

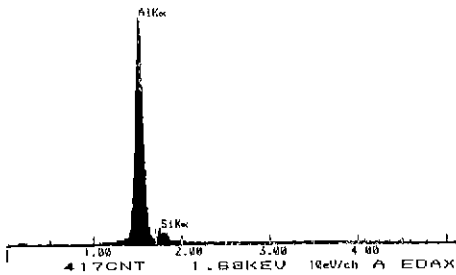


Fig.7 EDS analysis on grain of AlN polytype ceramics.  
[Composition : 90w/o AlN+10w/o SiO<sub>2</sub>(+3w/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]

Fig.6과 Fig.7에 AlN+10wt.% SiO<sub>2</sub>(+3wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 조성의 소결체에 대한 EDS 분석 결과를 나타내었다. 소결체를 etching 하지 않고 분석한 결과 Al과 Si, 그리고 Y가 검출되었으며(Fig.6), etching 한 후의 입자에 대한 분석 결과를 보면 Y는 관찰되지 않았다(Fig.7). 따라서, Fig.4와 Fig.8, Fig.9로부터 알 수 있는 것과 같이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 YAG의 형태로서 입체에 존재하면서 액상소결을 진행시켰으며 AlN 입자대로 고용되지는 않았음을 알 수 있다.

### 3.2.3 소결체의 미세구조 분석

Fig.8는 1800℃에서 1시간 동안 소결한 소결체의 파단면에 대한 주사전자현미경 사진이다. AlN에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO를 첨가하여 인은 소결체인 (b)와 (c)의 경우 AlN

및 AlON 입자를 쉽게 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 관찰된 AlON 상은 화학식이 Al<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>로서 AlN 결정입계에 판상의 형태로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 사진에서 볼 때 AlN의 입자형성이 분명히 드러나는 것으로 보아 파괴 형태는 입계 파괴라고 생각된다. (a), (b), (c) 모두 AlN의 전형적인 granular 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 다만 Fig.8의 (a)와 (b), (c)를 비교해 보면 AlN 단미 소결체의 경우에는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 CaO를 첨가한 경우와는 달리 완벽한 형태의 육각 granule 구조를 갖지 못하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 소결조제로 사용한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaO는 AlN의 치밀화 및 산소제거에의 역할 이외에도 AlN의 입자성장에 많은 영향을 끼치고 있음을 확인할 수 있었다. AlN 단미 소결체의 상온 썪임강도 값이 낮았던 것은 이러한 이유 때문인 것으로 생각된다.

Fig.8의 (d)의 경우는 AlN+10wt.% SiO<sub>2</sub>(+3wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 조성의 시편에 대한 파단면 SEM 사진으로서 21R AlN polytype 세라믹스와 거의 유사한 미세구조를 가짐을 알 수 있었다. 일반적으로 AlN polytype 화합물은 AlN에 비하여 a축은 감소하고 c축의 증가는 보다 현저하다. Aspect ratio가 가장 큰 27R AlN polytype 세라믹스의 경우 700MPa 이상의 높은 상온강도값을 갖는다고 보고된 바 있다. 앞서 AlN 단미 소결체에 비하여 21R AlN polytype 세라믹스의 강도값이 높은 것도 AlN에 SiO를 첨가함에 따라 aspect ratio가 비교적 큰 AlN polytype 입자의 생성에 기인한 것이라고 생각된다.

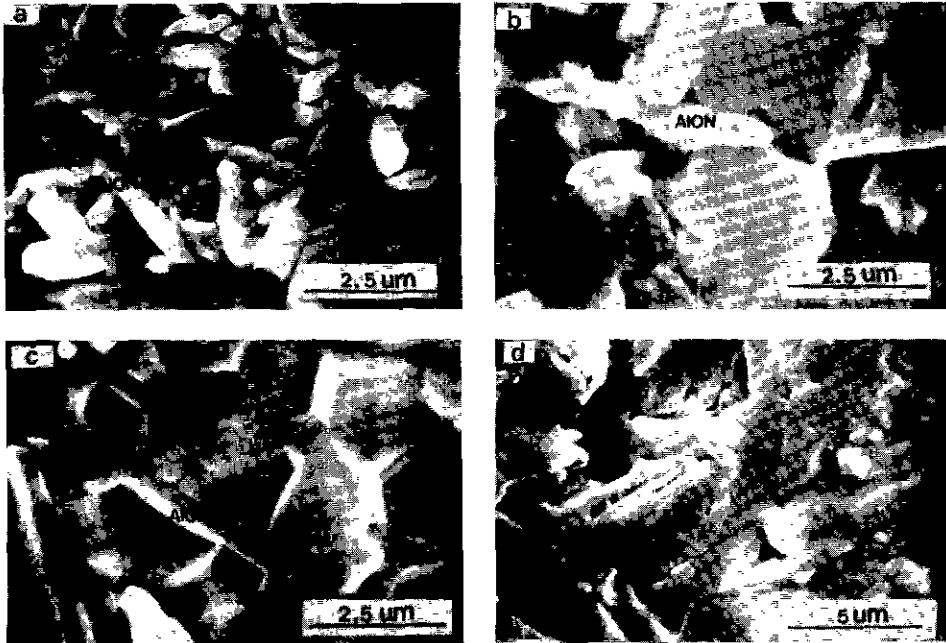


Fig. 8 SEM photographs of fractured surface of AlN and AlN polytype ceramics sintered at 1800°C for 1h. (a) AlN undoped with additive, (b) AlN doped with 3.00w/o  $Y_2O_3$ , (c) AlN doped with 0.56w/o CaO, (d) AlN doped with 10.0w/o  $SiO_2$  (+3w/o  $Y_2O_3$ ).

#### 4. 결 론

Al-isopropoxide 를 가수분해하여 얻은 알루미늄 수산화물을 1350°C에서 10시간 동안 질소분위기에서 질화시켜 AlN 분말을 합성한 후  $Y_2O_3$ , CaO 및  $SiO_2$  등을 첨가하여 1800°C에서 1시간 동안 30 MPa의 압력으로 열간가압소결하여 AlN 및 AlN polytype 소결체를 제조하여 그 기계적 성질과 미세구조에 미치는 산화물 첨가제의 영향에 대하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) AlN 만을 소결했을 경우 상당한 양의 AlON 상이 생성되었지만 소결조제로  $Y_2O_3$  나 CaO 를 첨가했을 경우는 AlON 상이 감소하고 Y-Al 및 Ca-Al 복합산화물이 생성되었다.

2) AlN- $SiO_2$ (+ $Y_2O_3$ )계 조성의 경우는 AlN polytype 의 형태는 주로 21R 이었으며 AlON 상도 상당량 존재하는 복합체가 얻어졌다.

3) AlN 단미 소결체의 상온취임강도는 246 MPa 이었고 CaO 및  $Y_2O_3$  를 첨가한 AlN 소결체의 상온취임강도와 열충격에 의한 임계온도차는 각각 532 MPa 과 340°C 및

423 MPa 과 300°C였다.

4) 소결조제로 사용한  $Y_2O_3$  및 CaO 는 AlN 치밀화와 산소제거의 역할 이외에도 AlN 의 입자성장 및 입자형태에도 상당한 영향을 미쳤다

#### REFERENCES

1. M. Okamoto, et. al., "Effect of Microstructure on Thermal Conductivity of AlN Ceramics," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **97** (12) 1478-85 (1989).
2. T.B. Troczynski et. al., "Effect of Additives on the Pressureless Sintering of Aluminum Nitride between 1500 and 1800°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (8) 1488-91 (1989).
3. J.W. Mccauley et al., "High Temperature Reactions and Microstructures in the  $Al_2O_3$ -AlN System," 111-118. Progress in Nitrogen Ceramics, Rilly.
4. Y. Kurokawa et. al., "Development and



- Microstrural Characteriation of High-Thermal Conductive Aluminum Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (7) 588-98 (1988).
5. L.J. Gauckler et. al., "Contribution to the Phase diagram  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8), 346 (1975).
  - 6 G.V. Tendeloo et al., "Characterization of AlN Ceramics Containing Long-Period Polytypes," *J. Mat. Sci.* 18, 525-532 (1983).
  7. B.E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion," *J. Appl Chem Biotechnol.*, 23, 803-809 (1973).
  8. W H. Gitzen, "Preparation of Alumina Phase," p7-28 in Alumina as a Ceramic Material, Published in the American Ceramics Society, Inc , Columbus, Ohio (1970).
  9. 이홍림, 박세민, 조덕호, "알루미늄사이드로 부터 AlN 분말 합성 및 분말 특성," *J of the Kor. Ceram Soc.*, **26** (1) 100-108 (1989).
  10. A V Virkar "Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminium Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (11) 2031-42 (1989).
  - 11 G.A. Slack, "Nonmetallic Crystal with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids.*, 34, 321-335 (1973).
  12. T. Yagi et.al., "Effect of Silicon Dioxide on the Thermal Diffusivity of Aluminium Nitride Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **71** (7) c-334-c-338 (1988).
  13. K. Komeya et.al., "Formation of AlN Polytype Ceramics and Some of Their Properties," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89** (11) 625-620 (1981).