

## Al-isopropoxide로부터 제조한 AlN 소결체의 입계상 거동 및 열처리 효과

황해진 · 이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과  
(1991년 1월 9일 접수)

### Grain Boundary Behavior and Heat Treatment Effect of AlN Ceramics Prepared from Al-isopropoxide

Hae-Jin Hwang and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received January 9, 1991)

#### 요 약

Al-isopropoxide를 가수분해하여 얻은 수산화 알루미늄을 탄소열환원질화법으로부터 제조한 AlN 분말에  $Y_2O_3$ 와 CaO를 첨가하여 열간가압소결한 후, 그 소결체를 1850°C에서 1-6시간 동안 질소분위기에서 열처리하여 입계상 거동과 AlN 격자의 고순도화 기구에 대해서 고찰하였다. 소결조제를 첨가하지 않은 AlN 소결체의 경우 그 상대 밀도값은 낮았지만 소결조제로  $Y_2O_3$ 와 CaO를 첨가한 경우에는 모든 조성에 대하여 100%에 가깝게 치밀화시킬 수 있었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 AlN 격자내의  $Al_2O_3$ 가 제거됨으로써 AlN의 격자상수는 증가하였고, 이러한 AlN 격자의 고순도화 경향은 열처리 초기에 소결체에 존재하는 산화물 이차상의 양과 열처리 시간에 의존하였다.

#### ABSTRACT

Fine AlN powder was synthesized by carbothermal reduction and nitridation of aluminum hydroxide prepared from Al-isopropoxide. AlN ceramics with  $Y_2O_3$  and CaO were prepared by hot-pressing under the pressure of 30 MPa at 1800°C for 1 h in  $N_2$  atmosphere. Grain boundary behavior and purification mechanism of AlN lattice were examined by heat treatment of AlN ceramics at 1850°C for 1-6 h in  $N_2$  atmosphere. AlN ceramics without sintering additives showed poor sinterability. However,  $Y_2O_3$ -doped and CaO-doped AlN ceramics were fully densified nearly to theoretical density. As the heat treatment time increased, c-axis lattice parameter increased. This is attributed to the removal of  $Al_2O_3$  in AlN lattice. Thus purification effect of AlN lattice depended upon the quantity of secondary oxide phase in the initial stage of heat treatment and the heat treatment time.

#### 1. 서 론

Hexagonal 2H 구조를 갖는 AlN은 공유결합성 물질로서 1 w/o 이하의 산소함량을 갖는 AlN 분말을 소결조제없이 상압소결시킨다는 것은 대단히 어렵다<sup>1)</sup>. 그러므로 AlN의 치밀화는 CaO, MgO 등의 알칼리 토류 산화물이나  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  등의 희토류 산화물 또는 이들의 알칼리토류 산화물과 희토류 산화물을 적당량

혼합하여 첨가함으로써 이루어질 수 있다<sup>2)</sup>. AlN 표면에 존재하는  $Al_2O_3$ 와 소결조제로 사용되는 산화물 사이의 상태를 살펴보면 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 격자내의 산소를 포획(trap)함으로써 AlN의 열전도도 향상에도 기여하는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 다시 말해서 고순도의 미세한 AlN

분말로부터 AlN 소결체를 아무런 소결조제없이 이룬 밀도에 가깝게 치밀화시키는 것은 가능하지만<sup>13)</sup>, 고열전도성의 AlN 세라믹스로서의 응용은 기대하기 어렵다. 따라서 가능한 많은 양의 산화물 소결조제를 첨가하는 것이 높은 열전도도를 갖는 AlN 세라믹스의 제조에 보다 유리하지만 첨가한 소결조제가 소결 중에 출발 AlN 분말의 표면에 존재하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 소결 후 입계에 다량의 복합 산화물을 생성시켜 이것 또한 AlN의 열전도도를 감소시키는 원인으로 된다.

Yagi 등<sup>6)</sup>은 5 w/o와 10 w/o의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 AlN 소결체를 1900°C에서 열처리하여 소결체내의 입계상이동 (grain boundary phase migration) 현상을 관찰하였고, Okamoto 등<sup>7)</sup>은 2 a/o의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 AlN에 첨가하여 1-24 시간 동안 상압소결함으로써 소결시간이 증가함에 따라 AlN의 열전도도가 향상되며, 이는 입계에 존재하는 산화물 이차상이 소결과정 중에 AlN 격자내의 산소를 포획하기 때문이라고 보고한 바 있다. 또한, A. Virkar 등<sup>8)</sup>은 열처리에 의한 AlN 소결체의 고순도화 과정은 첨가한 산화물 소결조제의 종류, 양, 그리고 산화물 첨가제와 AlN 분말 표면에 존재하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응에 의해 생성되는 산화물 이차상에 대한 표준생성자유에너지 ( $\Delta G^{\circ}$ )에 의존한다고 보고하였다.

본 연구에서는 AlN 분말을 제조하기 위하여 Al-isopropoxide를 가수분해하여 얻은 알루미늄 수산화물을 탄소환원질화시켜 AlN 분말을 합성하여 이를 AlN 소결체 제조를 위한 출발원료로서 사용하였다. 이러한 AlN 분말에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO를 첨가하여 소결체를 제조하였으며, 소결조제를 첨가하지 않은 AlN 소결체도 함께 제조하였다. 또한 얻어진 소결체를 환원분위기 하에서 열처리를 행함으로써 열처리에 따른 입계상 거동 및 AlN 격자의 고순도화 기구(cleaning up mechanism)에 대하여 연구하였으며, 소결조제를 첨가하지 않은 AlN 소결체 및 CaO를 첨가한 AlN 소결체에 대해서도 동일한 실험을 행하여 그 결과를 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. AlN 소결체 및 열처리 시편의 제조

Fig. 1에 전체적인 실험공정도를 나타내었다. 출발물질로는 Al-isopropoxide를 사용하였으며, 이를 상온에서 가수분해하여 알루미늄 수산화물을 얻었다. 제조된 알루미늄 수산화물에 환원제인 탄소(Wako, Japan)를 혼합하여 1350°C에서 10시간 동안 질소분위기에서 질화반응을 행하였다. 합성 후 잔류탄소를 제거하기 위하여 650

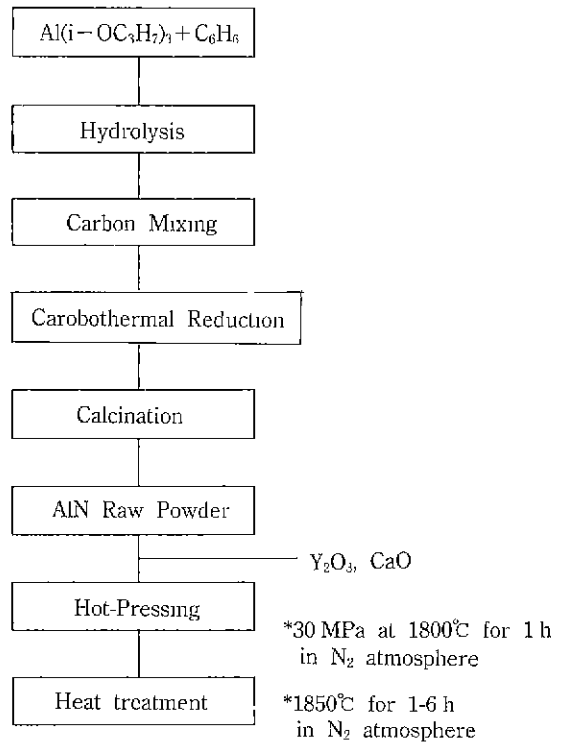


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

°C에서 5시간 동안 공기 중에서 하소하였다.

합성한 AlN 분말에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO를 첨가하여 24시간 동안 기계적으로 혼합한 후 1800°C에서 1시간 동안 질소분위기에서 30 MPa의 압력으로 열간가압소결하여 AlN 소결체를 제조하였다. 이렇게 하여 얻은 소결체를 1850°C, 질소분위기에서 열처리하기 위하여 시편을 흑연 도가니 속에 넣고 활성탄소(activated carbon)로 충전시켰다. 또한 열처리 온도인 1850°C는 열처리 이전의 소결체에 존재하는 산화물 이차상과 열처리 동안에 생성이 가능한 모든 산화물 이차상이 액상으로 존재할 수 있는 온도이다. Table 1에 첨가한 소결조제의 조성 및 열처리 조건에 따른 소결체의 조성을 나타내었다.

### 2.2. 분석 및 관찰

소결체의 존재상 및 격자상수의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기(D-Max 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 X선 회절분석을 하였다. 격자상수의 값을 계산할 때에는 각 면들의 2θ값으로부터 d값을 구한 후 hexagonal에 대한 plane spacing식에 대입하여 격자상수값을 구하였다. 소결체의 겉보기 진비중 측정기(True Denser, Seshen Co., Japan)를 사용하여 측정하였으며, 상대밀

**Table 1.** Chemical Composition of Starting Materials

Composition	Heat treatment time(h)			
	0	1	3	6
AlN	A-0	A-1	A-3	A-6
AlN+3 w/o $Y_2O_3$	3Y-0	3Y-1	3Y-3	3Y-6
AlN+8 w/o $Y_2O_3$	8Y-0	*	*	*
AlN+12 w/o $Y_2O_3$	12Y-0	12Y-1	12Y-3	12Y-6
AlN+0.56 w/o CaO	0.56C-0	0.56C-1	0.56C-3	0.56C-6
AlN+2.1 w/o CaO	2.1C-0	2.1C-1	2.1C-3	2.1C-6

도는 겉보기 밀도와 이론밀도와의 백분율로 하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 소결시편을 용융 NaOH에서 etching한 후, 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. AlN 소결체의 특성

##### 3.1.1. 소결체의 상분석

Table 2에 1800°C에서 1시간 동안 열간가압소결한 소결체의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 소결조제를 첨가하지 않은 AlN 소결체의 경우 AlN상 이외에 AION (aluminum oxynitride)상이 관찰되었다. AION상의 생성은 합성한 AlN 분말 표면에 존재하는 산소 흡착층 및 질화반응시 완전 질화되지 않은 미반응  $Al_2O_3$ 가 소결시 1700°C 이상의 고온에서 AlN과 반응하여 AION상을 형성한 것으로 생각된다. 또한, AlN- $Al_2O_3$  상태도를 살펴보면 본 연구의 소결조건인 1800°C에서는 AlN과 AION상이 공존한다는 것을 알 수 있다<sup>9)</sup>. 본 연구에서 관찰된 AION상은 AlN pseudo-polytype의 한 종류로서 hexagonal 형태의 27R 구조를 가지며, XRD 분석으로부터  $Al_{10}N_6O_3$ 의 화학식을 갖는다는 것을 확인하였다. 이러한 AION상은 cubic 형태의 spinel 구조를 갖는 일반적인 AION상과는 구별된다. AlN polytype ceramics는 AlN의 Al 자리에 Si가, N 자리에 O가 치환되어 생겨나는 구조로서 27R, 21R, 15R 그리고 12H 등의 많은 종류가 있다. AlN에 소량의  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 를 첨가하면 여러 가지 형태의 AlN polytype ceramics가 생성되는 것으로 알려져 있지만<sup>10)</sup> 본 연구에서는 Si 성분이 공급될 수 없기 때문에 AlN polytype ceramics와 그 결정구조가 유사하고 Si 성분만이 존재하지 않는 AlN pseudo-polytype ceramics가 생성되었다. 다만, AlN- $Al_2O_3$  계로부터 AlN pseudo-polytype ceramics는 1900°C 이상의 온도에서 생성되는 것으로 보고되었지만<sup>11)</sup>, 본 연구에서는 1800

**Table 2.** Phases in Sintered AlN Ceramics Determined by X-ray Diffraction Analysis

Comp.	Phase				
	AlN	AION	$Y_3Al_5O_{12}$	$CaAl_2O_4$	$CaAl_4O_7$
A-0	++++	+++			
3Y-0	++++	++	+		
8Y-0	++++	+	++		
12Y-0	++++	+	++		
0.56Y-0	++++	++		(+)	(+)
2.1Y-0	++++	++		(+)	(+)

X-ray peak intensity: ++++>+++>++>+>(+)

°C의 온도에서도 27R 형태의 pseudo-polytype상이 생성됨을 관찰할 수 있었다. 앞으로 본 연구에서 언급하게 될 AION상은 모두 27R 형태의 AlN pseudo-polytype이다. 이러한 AION 상은 소결 과정 중 AlN의 소결을 방해할 뿐 아니라 소결 후 입계에 잔존하면서 AlN의 열전도도를 급격히 감소시키기 때문에 높은 열전도성을 갖는 AlN 소결체를 제조하기 위해서는 AION상의 제거가 우선적으로 필요하다.

소결조제를 첨가하지 않은 AlN 소결체에 비하여  $Y_2O_3$ 를 첨가한 AlN 소결체의 경우, AION상의 회절강도는 상당히 감소하는 반면에 AlN 분말에 존재하고 있는  $Al_2O_3$ 가 소결조제로 첨가한  $Y_2O_3$ 와 반응하여 yttrium aluminum oxide가 생성되었다. 3Y-0, 8Y-0 그리고 12Y-0 등의  $Y_2O_3$ 가 포함된 모든 조성에 대하여 관찰된 산화물 이차상은 YAG(yttrium aluminum garnet,  $Y_3Al_5O_{12}$ )였으며,  $Y_2O_3$ 의 양이 3 w/o에서 8, 12 w/o로 증가함에 따라 8Y-0 및 12Y-0 조성에서 YAG 상의 회절강도가 계속 증가하였는데, 이는 3Y-0 조성에 비하여 과량으로 첨가된  $Y_2O_3$ 가 AlN 격자에 남아 있는  $Al_2O_3$ 와 더 많이 반응하였기 때문이라고 생각된다. 즉 3 w/o의  $Y_2O_3$ 로써는 AlN 격자내에 고용되어 있는  $Al_2O_3$ 를 충분히 제거할 수 없었지만  $Y_2O_3$ 의 양을 증가시키면 그 증가분에 해당하는 만큼의  $Al_2O_3$ 가 AlN 격자에서 계속해서 입계로 배출될 수 있다는 것을 확인하였다.

· 0.56C-0 및 2.1C-0 조성 공히 생성된 산화물 이차상은  $CaAl_2O_4$ 와  $CaAl_4O_7$ 였지만, 3Y-0, 8Y-0 그리고 12Y-0 조성에 비하여 그 양은 상당히 적었다. 0.56C-0 조성의 경우, AION상의 회절강도는 3Y-0와 거의 유사했으며, CaO의 양을 2.1 w/o로 증가하여도 AION상의 회절강도는 크게 감소하지 않고, 생성된 산화물 이차상인  $CaAl_2O_4$  및  $CaAl_4O_7$ 의 회절강도의 증가도 거의 없었다는 것은 소결과정 중 생성된  $CaAl_2O_4$  및  $CaAl_4O_7$ 의 상당량은

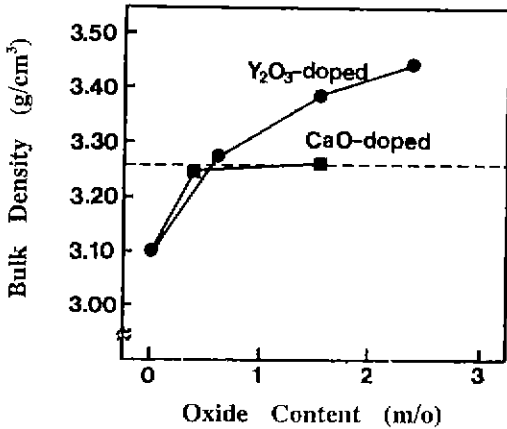


Fig. 2. Bulk densities of sintered AlN ceramics as a function of oxide content.

증발되어 외부로 배출되는 것으로 생각된다. 8Y-0와 2.1C-0 조성에서 첨가한 산화물 소결조제의 양은 1.6 m/o로서 동일하지만, 소결과정 중 CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 등의 산화물상이 소결체 외부로 증발되었다는 점을 감안하더라도 8Y-0보다 2.1C-0 조성의 AlON 회절강도가 보다 높았던 것으로부터 AlN 격자의 산소제거 능력에 있어서 CaO보다는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 우수하다는 것을 알 수 있다.

### 3.1.2. 결보기밀도 및 상대밀도

Fig. 2와 3에 첨가한 산화물 소결조제의 양에 따른 AlN 소결체의 결보기 밀도와 상대밀도의 변화를 나타내었다. 소결조제없이 소결한 AlN 소결체의 상대밀도는 96%로서 낮은 값을 가졌으며, 이는 액상이 없이 소결이 진행되었기 때문이라는 점과 3.1.1의 XRD 분석에서 언급한 다량의 AlON상 때문이라고 생각된다. 27R 형태의 AlON상은 AlN보다 난소결성 물질이기 때문에 AlN의 소결 중에 AlON상이 과량으로 생성되면 이러한 AlON상이 AlN의 소결을 방해하게 된다. 반면에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 CaO를 첨가한 AlN 소결체에서 100%에 가까운 상대밀도를 가지도록 치밀화할 수 있었던 것은 소결 중에 생성되는 AlON상이 완전히 제거되지 않았지만, 소결온도에서 산화물 이차상에 의해 생성된 다량의 액상에 의해 액상 소결이 충분히 진행되었기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 AlN의 치밀화에 있어서는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 CaO 모두 효과적이었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 많아짐에 따라 AlN 소결체의 결보기 밀도는 증가하는 경향을 나타내는 반면에 CaO 첨가시에는 거의 변화가 없었는데, 이것은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결조제로 첨가한 경우 첨가된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5.032)와 소결과정 중 생성된 복합산화물 이차상인 YAG의 밀도

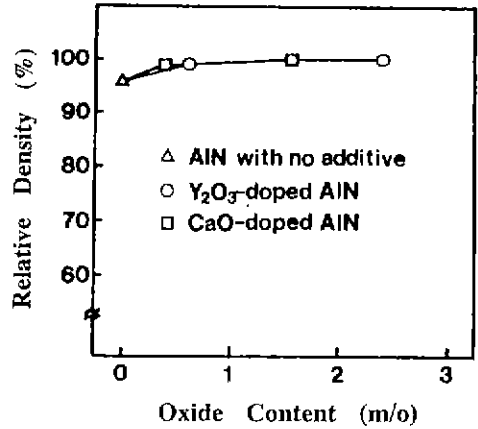


Fig. 3. Relative densities of sintered AlN ceramics as a function of oxide content.

(4.552)가 AlN의 밀도(3.261)보다 높기 때문으로 생각되며, 상대적으로 CaO의 첨가량에 따라 AlN 소결체의 결보기 밀도값의 변화가 없었던 것은 생성된 산화물 이차상인 CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 밀도가 AlN과 비슷하고 또 3.2.1에서 언급하였듯이 이러한 산화물 이차상이 소결 중 증발되어 소결체 외부로 배출되었기 때문이라고 생각된다.

## 3.2. 열처리 효과

### 3.2.1. 열처리 시편의 상분석

3.1.1에서 언급하였듯이 소결조제의 첨가만으로는 AlN 격자내에 고용되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 완전히 제거할 수 없으며, 특히 12Y-0 조성의 경우 입체에 다량의 산화물 이차상이 존재하고 있기 때문에 높은 열전도도를 갖는 소결체를 기대하기 어렵다. 따라서, 앞서 얻은 소결시편을 열처리 함으로써 AlN 격자내에 고용되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 입체로 배출시킴과 동시에 다량의 입계상을 제거하고자 하였다.

열처리 시간에 따른 12Y 조성 시편의 X-ray 회절 분석결과로부터 각 상의 상대강도 변화를 Fig. 4에 정리하여 나타내었다. Fig. 4에서 a는 열처리 시편의 표면에 대한 X-ray 회절 pattern(이하 surface라고 약함)이며, b는 열처리 시편을 분쇄하여 분말 상태에서의 X-ray 회절 pattern(이하 powder라고 약함)이다. 전체적으로 열처리 전에 비하여 새로이 나타난 상은 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 YN (yttrium nitride) 등이었으며, AlON상은 1시간 이내에 완전히 소멸되었다. 여기서 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>상이 생겨난 것은 열처리 전에 소결체의 입체에 존재했던 YAG상의 분해에 의해 생겨난 것으로 생각된다. YAG의 분해 및 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의

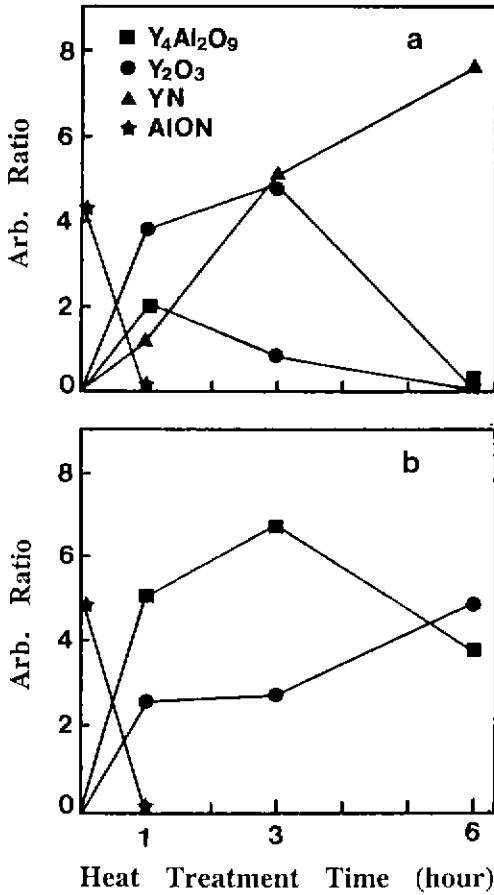
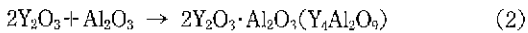
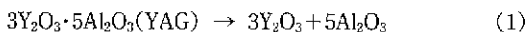


Fig. 4. Change of relative intensity ratio of phases in 12Y composition as a function of heat treatment time.  
 ■ Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(221), ● Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(222), ▲ YN(111) and ★ AlON(101) to AlN(100)  
 (a) surface, (b) powder

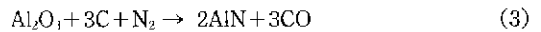
생성과정은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



(1)식에 의해 분해된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 열처리 과정 중에 AlN 격자내에 고용되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 계속해서 입계로 끌어 내어 (2)식과 같이 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>상을 형성하는 것으로 생각된다. 따라서 Fig. 4에서 3시간을 열처리한 시편의 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>가 계속 증가하는 것은 이러한 이유 때문이다. 단, 12Y-3 조성이 12Y-1 조성에 비하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 거의 증가하지 않은 것은 (1)식에 의하여 생성된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 (2)식을 거쳐 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>를 생성하면서 계속 소비되었기 때문이다. 또한

12Y-6 시편에서는 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>상은 감소하고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 AlN 격자내에 고용된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 대부분이 이미 입계로 배출되었기 때문에 (2)식에 의한 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 생성속도에 비하여 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> → 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 반응에 의해 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 분해가 더 빠르게 진행되었기 때문이라고 생각된다.

본 연구의 열처리 시편에 대한 XRD 분석결과 어떤 조성에서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 관찰되지 않았는데, 이는 열처리 전과정에 걸쳐 YAG와 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의 분해에 의해 생성되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 생성과 동시에 신속하게 표면으로 이동하여 다음과 같은 일반적인 질화과정을 통해 AlN으로 질화되었기 때문이라고 생각된다.



열처리 시편의 표면에서도 분말에서와 마찬가지로의 경향을 나타내었다. 즉, 소결체 내부에서 일어나는 반응과 같은 반응이 표면에서도 진행되며 그 밖에도 열처리 시편의 내부에서의 입계상 이동으로 인하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 3시간까지 계속 증가하였다. 그러나 12Y-6 조성의 경우 표면에 존재하는 상은 AlN 이외에 YN상 뿐이었다. 이는 표면에 존재하고 있던 입계상과 열처리 시편의 내부에서 이동한 입계상 전부가 열처리가 계속되는 동안 표면으로 이동하여 소결체 외부로 배출되었기 때문이며, 열처리 동안 산화물 이차상의 분해에 의해 생성되는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 표면에서 YN으로 질화된다.

Okamoto 등<sup>7)</sup>은 1900°C에서 YN의 증압기이 1.0032 mmHg로서 소결체 외부로 휘발된다고 보고한 바 있으며, 본 연구에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 시편의 겉보기 밀도값이 감소되었기 때문에 열처리 동안 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 생성된 YN의 일부가 휘발되어 소결체 외부로 배출될 수 있는 가능성도 있으며, 또한 열처리 온도가 1850°C였으며, Fig. 4의 XRD 분석결과 열처리 시편의 표면에 많은 양의 YN이 관찰되었다는 점을 가만하면 생성된 YN 중 일부는 휘발되어 소결체 외부로 배출되고 나머지 YN은 시편의 표면에 존재한다는 것을 알 수 있다.

열처리 시간에 따른 3Y 조성 시편에 대한 XRD 분석 결과는 Fig. 4와 거의 유사한 경향을 나타내었다. 다만 3Y-1 조성의 X선 회절분석 결과, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>와 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>이 공존한다는 것을 알 수 있었다. 앞서 Fig. 4(b)의 12Y-1 시편에서 관찰된 산화물 이차상은 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>였다. 3Y-1 시편에서 관찰된 YAG상은 3Y-0 시편에서 존재하였던 YAG가 남아 있는 것은 아니며 열처리 과정 중에 새로이 생성된 것으로 생각된다. 앞서 언급하였듯이 12Y 조성에서는 열처리 초기에 산화물 이차상의 분해에 의해

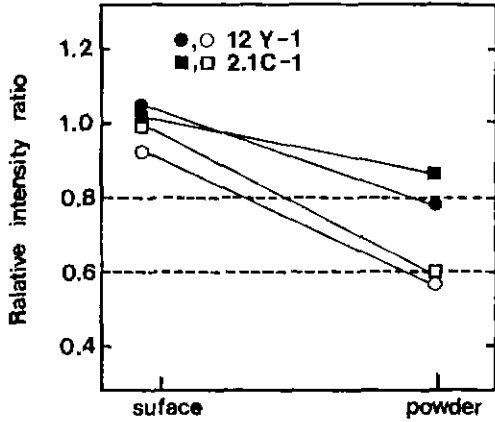


Fig. 5. Change of relative intensity ratio of 12Y-1 and 2.1C-1 composition.

●, ○ AIN(101) to AIN(100)  
 ■, □ AIN(002) to AIN(100)

Dashed line is theoretical intensity ratio of AIN(101) to AIN(100) and AIN(002) to AIN(100) respectively.

생성된  $Y_2O_3$  AIN 격자내에 고용되어 있는  $Al_2O_3$ 와 입계에서 반응하여 새로운 산화물 이차상을 생성하고, 이러한 경우 입계에 존재하는  $Y_2O_3$ 와 AIN 격자에서 입계로 이동한  $Al_2O_3$ 의 몰비에 따라  $Y_3Al_5O_{12}(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3)$ 나  $Y_4Al_2O_9(2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3)$ 가 생성되는데, 12Y 조성의 경우 열처리시 입계에 비교적 많은 양의  $Y_2O_3$ 가 존재하였기 때문에  $Y_4Al_2O_9$ 상이 생성되었고 3Y 조성의 경우 열처리 중에 YAG상이 분해되어 생성된  $Y_2O_3$ 의 양이 12Y 조성에 비해 상대적으로 적기 때문에  $Y_2O_3$ 가 적은 몰수에서 관찰되는 YAG가 3Y-1 시편에서 생성되었던 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 12Y-1, 2.1C-1 조성에 대하여 AIN(101) 및 AIN(002)와 AIN(100)과의 상대강도의 비를 나타내었다. 그림에서 점선부분은 각각 AIN(101) 및 AIN(002)과 AIN(100)와의 이론적인 상대강도비를 나타낸 것이다. 열처리 후 12Y-1과 2.1C-1 조성에 대하여 분말상태의 XRD 분석결과  $I_{AIN(101)}/I_{AIN(100)}$  및  $I_{AIN(002)}/I_{AIN(100)}$ 는 이론값인 0.8 및 0.6에 거의 일치함을 알 수 있었다. 그러나 표면에 대한 XRD 분석결과를 살펴보면  $I_{AIN(101)}/I_{AIN(100)}$  및  $I_{AIN(002)}/I_{AIN(100)}$ 값은 모두 이론값에서 상당히 떨어진 0.9-1.1 정도의 값을 가진다는 것이 관찰되었다. 이와 같은 사실은 열처리 과정을 거치면서 AIN 소결체의 표면에 내부와는 다른 배향을 가진 AIN 층이 형성된다는 것을 알 수 있었다. 이러한 새로운 AIN 층은 앞서 언급하였듯이 열처리 전 AIN 격자내에 존재하고 있던  $Al_2O_3$

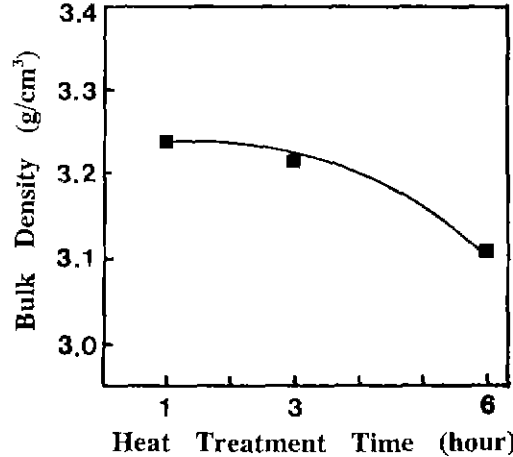


Fig. 6. Change of Bulk density of 12Y composition as a function of heat treatment time.

가 액상의 도움을 받아 입계로 확산된 뒤 다시 표면으로 이동하여 강한 환원분위기 중에서 AIN으로 질화된 것으로 생각된다. 그러나 2.1C-1 조성의 경우는 AIN 내부에서 이동한  $Al_2O_3$ 가 질화된 것은 아니며 소결체의 표면에 존재하고 있었던  $Al_2O_3$ 가 질화된 것으로서 12Y-1 조성의 경우와는 약간 다르다.

3.2.2. 결보기 밀도 변화

Fig. 6에 12Y 조성의 열처리 시간에 따른 결보기 밀도의 변화를 나타내었다. 열처리를 거치면서 소결체의 결보기 밀도는 감소했는데, 이는 열처리된 AIN 격자내에 존재하는  $Al_2O_3$ 의 비중이 대략 4.00인데 비하여 열처리 후에 이러한  $Al_2O_3$ 로부터 질화되어 생성된 AIN의 비중은 3.26으로써 낮다는 점과 열처리 중 소결체의 내부에서 표면으로 이동한  $Y_2O_3$ 가 소결체의 외부로 직접 배출되거나, 또는 YN으로 질화되어 외부로 휘발되었기 때문이다.

3.2.3. 표면에서의 입계상 배출

Fig 7에 열처리 시간에 따른 12Y 조성에 대한 표면 부근의 파단면 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 오른쪽 쪽의 a', b', c'는 a, b, c와 동일면에 대한 BEI(Back-scattered electron image)이다. 일반적으로 BEI에서 중금속(heavy metal)은 밝게 나타난다. 본 연구에서 Y(yttrium)을 제외하고는 존재할 수 있는 중금속은 없으므로 a', b', c'에서 밝은 부분은 Y 원자를 포함하는 산화물 이차상이며 검게 보이는 부분은 AIN 결정립이라는 것을 알 수 있다. 전체적으로 열처리 시간이 증가함에 따라 산화물 이차상의 양은 감소하였다. 12Y-1 시편에 대한 SEM 사진을 살펴보면 AIN 입자 전체가 많은 양의 산

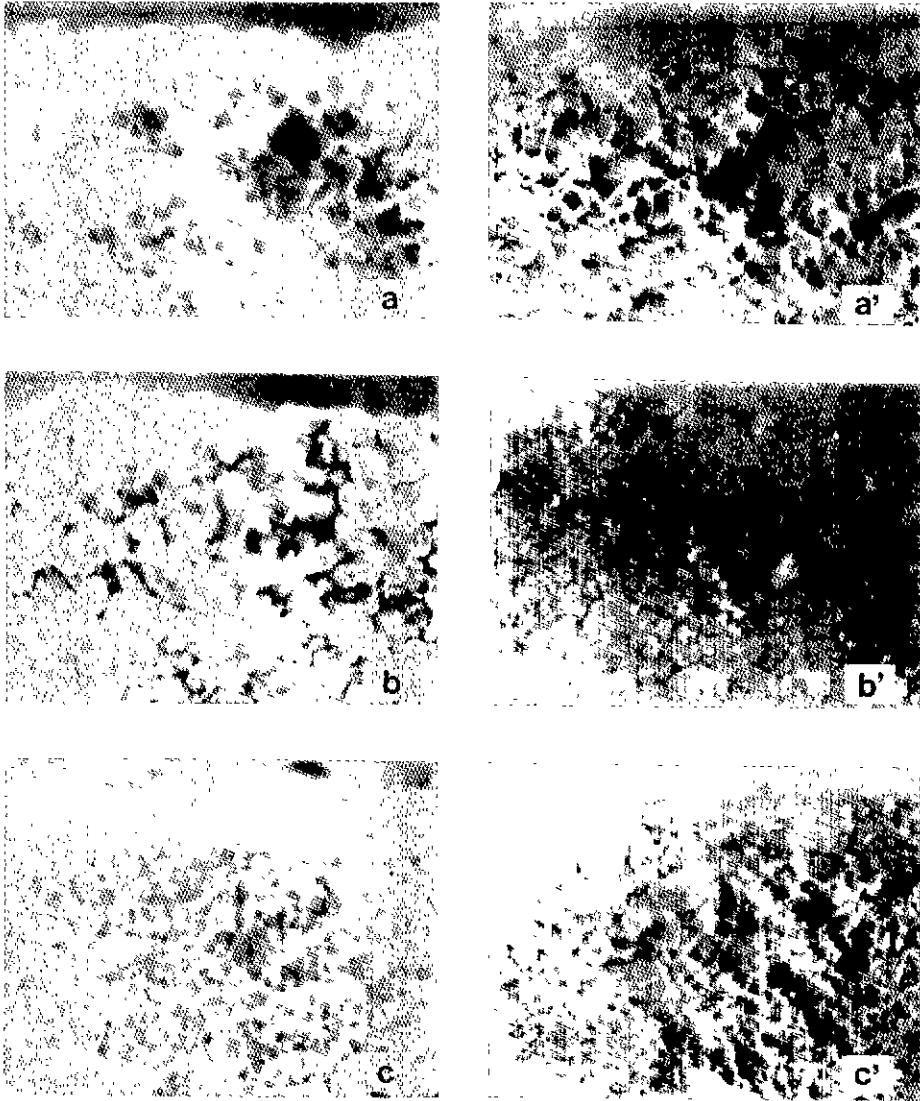


Fig. 7. SEM photographs of fracture surface of 12Y composition as a function of heat treatment time.

(a) 12Y-1, (b) 12Y-3, (c) 12Y-6

a, b, c, d is secondary electron image and a', b', c', d' is back-scattered image. White phase is  $Y_2O_3$ -containing oxide phase and dark phase is AlN.

화물 이차상으로 완전히 wetting되어 있음을 알 수 있다. 즉 소결체 내부에 존재했던 산화물 이차상은 열처리 초기에 표면으로 이동하여 표면 부근의 AlN 결정립은 이러한 산화물 이차상에 의해 완전히 둘러싸인다. 앞서 XRD 분석결과로부터, 열처리가 계속되는 동안 표면으로 이동한 산화물 이차상은  $Y_2O_3$ 나 YN의 형태로 소결체 외부로 배출된다는 것을 알 수 있었다. Fig. 7의 b'를 보면 이와 같은 사실을 확인할 수 있는데, Fig. 7의 a'에서 AlN

결정립을 둘러싸고 있던 산화물 이차상이 열처리 시간을 3시간으로 증가시키면 상당히 감소하여 표면 부근에서는 산화물 이차상을 거의 관찰할 수 없었고 아직 표면으로 이동하지 못한 소량의 산화물 이차상의 일부를 소결체 내부에서 관찰할 수 있었다. 또한, 12Y-6 시편에 대한 SEM을 살펴보면 표면에서부터 약 80  $\mu m$  까지의 두께 범위에서 산화물 이차상은 거의 관찰되지 않았다.

#### 3.2.4. 격자상수 변화

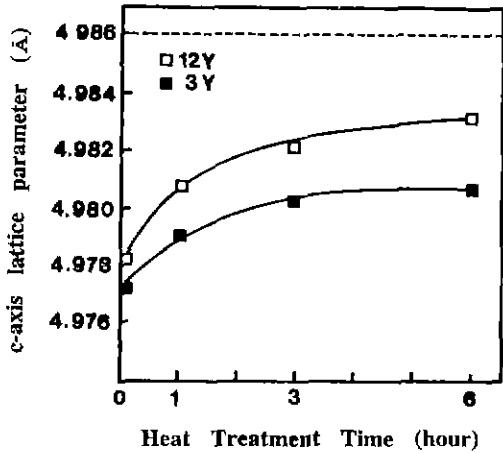
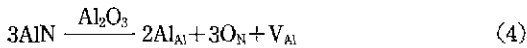


Fig. 8. Change of c-axis lattice parameter for 12Y and 3Y composition as a function of heat treatment time.

Dashed line is theoretical c-axis lattice parameter of pure AlN ceramics.

일반적으로 AlN에는 산소가 고용되기 쉬우며 AlN 한 분자에 대하여  $Al_{0.67}O$  한 분자( $Al_2O_3$  1 mole당 AlN 2 mole)가 치환될 수 있다. 또한, AlN 격자의 질소 자리에 산소가 고용되면 charge valance를 맞추기 위해서 다음과 같은 식 (4)에 따라 Al vacancy가 생성된다.



여기서  $V_{Al}$ 은 알루미늄의 vacancy site를 나타내고 있다.

이러한 Al vacancy는 phonon 산란을 일으키는 주된 mass defect로서 작용하기 때문에 AlN 격자에 고용된 산소는 AlN의 열전도도를 감소시키는 중요한 원인으로 된다.

산소의 공유결합 반경이 질소의 공유결합 반경보다 작고 식 (4)에 의하여 Al vacancy가 생성되기 때문에 산소의 고용량이 증가함에 따라 AlN의 격자상수는 감소하게 된다. 이와는 반대로 AlN 격자내의 산소가 제거 된다면 AlN의 격자상수는 다시 증가하게 된다. 따라서 AlN의 격자상수를 측정함으로써 AlN 격자에 고용되어 있는 산소량의 변화를 간접적으로 확인할 수 있다. Fig. 8에 열처리 시간에 따른 AlN 소결체의 c축 격자상수값의 변화를 나타내었다. 열처리를 하지 않은 12Y-0 및 3Y-0 조성의 c축 격자상수값은 각각 4.978Å과 4.977Å으로 낮았지만, 열처리 시간이 증가함에 따라 두 조성 모두 격자상수의 증가를 관찰할 수 있었다. 6시간 열처리한 12Y-

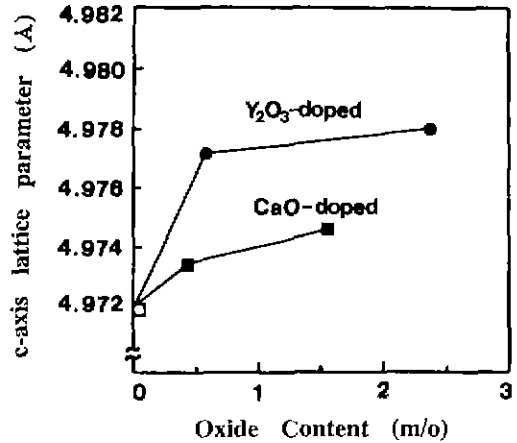


Fig. 9. Change of c-axis lattice parameter for 12Y and 3Y composition as a function of oxide content. is value for A-O composition.

6 조성의 c축 격자상수값은 4.984Å으로서 순수한 AlN의 격자상수값인 4.986Å에 상당히 가깝게 접근하였으며 이와 같은 사실로 보아 열처리 중에 AlN 격자내에 고용되어 있는  $Al_2O_3$ 는 대부분 일체로 배출되었다는 것을 알 수 있다. 12Y 조성에 비하여 3Y 조성의 격자상수값이 전체적으로 낮은 것은 열처리 이전의 소결체에 존재하는 복합산화물상의 양에 관계되는 것으로 생각된다. 소결체에 존재하는 복합산화물상은 3.2.1.에서와 같은 과정을 거쳐 열처리 중에 소결체에 존재하는  $Al_2O_3$ 를 AlN 격자로부터 일체로 배출하기 때문에 많은 양의 액상이 존재할수록  $Al_2O_3$ 의 제거에 있어서 그만큼 유리하다고 생각할 수 있다.

Fig. 9에 산화물 첨가량에 따른 AlN 소결체의 c축 격자상수의 값의 변화를 나타내었다. CaO를 소결조제로 첨가한 경우 생성된 산화물 이차상이 열처리 동안 증발하여 소결체 외부로 배출되기 때문에 정확한 비교를 할 수는 없지만 AlN 격자내의 산소제거 효과라는 측면으로 볼 때 본 연구의 열처리 온도인 1850°C에서는  $Y_2O_3$ 를 첨가한 경우가 CaO보다 우수하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 12Y-0 및 3Y-0 조성의 c축 격자상수값의 차이는 그리 크지 않았으며, 이와 같은 사실로 보아 산화물 소결조제의 양을 증가시키으로써 AlN 격자내에 고용되어 있는 산소를 제거하는 것은 한계가 있으며,  $Al_2O_3$ 를 완전히 제거하기 위해서는 산화물 이차상이 존재하는 소결체를 고온에서 열처리하는 공정이 필요하다는 것을 알 수 있다.

### 3.2.5. 열처리 시편의 미세구조 분석



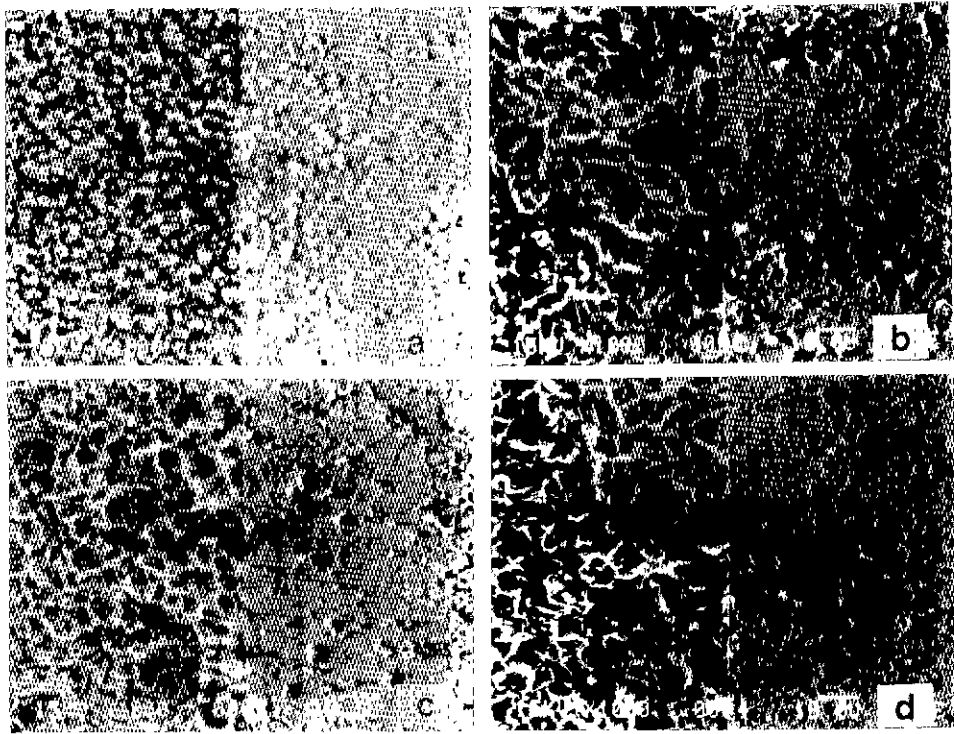


Fig. 10. SEM photographs of polished surface of 12Y composition as a function of heat treatment time.

(a) 12Y-0, (b) 12Y-1, (c) 12Y-3, (d) 12Y-6

Left is secondary electron image and right is back-scattered image in each micrographs. White phase is  $Y_2O_3$ -containing oxide phase and dark phase is AlN.

Fig. 10에 열처리에 따른 12Y 조성의 표면 SEM 사진을 나타내었다. 우선 12Y-0 시편에 비하여 12Y-1 시편의 경우 상당한 입자성장이 관찰되었다. 그러나 열처리 시간을 3시간 이상으로 증가시켜도 더 이상의 입자성장은 일어나지 않았다. SEM 사진으로 볼 때 12Y-1, 12Y-3 그리고 12Y-6 시편의 입자크기는  $10\ \mu\text{m}$  정도의 값을 가짐을 알 수 있었다. 열처리를 행하지 않은 12Y-0 조성의 경우, XRD 분석에서와 같은 다량의 산화물 이차상이 관찰되었다. 그러나 열처리 시간이 증가함에 따라 산화물 이차상의 양은 급격히 감소하였는데 특히 12Y-0 시편에 비하여 12Y-1 시편의 산화물 이차상의 양은 현저히 작았다. Fig. 7의 12Y-1 시편에 대한 파단면 SEM 사진에서 많은 양의 산화물 이차상이 표면 부근에서 관찰되었던 것과 비교하면, 열처리하기 이전의 소결체 내부에 존재하던 산화물 이차상의 상당량이 열처리 1시간 이내에 표면으로 이동된다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 12Y-1과 12Y-3 시편에 대한 SEM 사진을 비교하면, 12Y-1에서 AlN 결정립계에 존재하던 산화물 이차상이 12Y-3 시편에서는 AlN 결정립계보다는 주로 삼중점에

존재하고 있었으며, 12Y-6에서는 12Y-3보다도 산화물 이차상의 양이 적을 뿐만 아니라 거의 대부분 삼중점에 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7, 8 그리고 10로부터 열처리 이전에 소결체에 존재하는 산화물 이차상은 열처리가 진행되는 동안 계속하여 소결체 표면으로 이동하면서 AlN 격자내에 있는  $Al_2O_3$ 를 입계로 배출시킨다. 특히 1시간의 열처리 동안 많은 양의 산화물 이차상은 표면으로 이동된다. AlN 격자에 고용되어 있는  $Al_2O_3$ 의 제거효과가 입계에 존재하는 산화물 이차상의 양에 비례하기 때문에 Fig. 8에서 AlN의 격자상수의 증가량이 1시간 열처리 동안에 가장 크고 열처리 시간이 증가함에 따라 그 증가량이 감소했던 것도 이러한 이유 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

Al-isopropoxide를 가수분해하여 얻은 수산화 알루미늄을 탄소열환원법으로부터 AlN 분말을 제조하고 이에  $Y_2O_3$ 와 CaO를 첨가하여 열간가압소결한 후, 얻어진 소

결체를 1850°C에서 1-6시간 동안 질소분위기에서 열처리하여 입계상 거동과 AlN 격자의 고순도화 기구에 대해서 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결조제를 첨가하지 않은 AlN 소결체의 상대 밀도값은 낮았지만 소결조제로  $Y_2O_3$ 와 CaO를 첨가한 AlN 소결체는 모든 조성에 대하여 이론밀도에 가깝게 치밀화시킬 수 있었다.

2) 소결조제로  $Y_2O_3$ 를 첨가한 경우 입계에 존재하는 YAG는 열처리 초기에  $Y_2O_3$ 와  $Al_2O_3$ 로 분해되어 이중  $Y_2O_3$ 가 AlN 격자내에 고용된 산소와 반응하여 입계에  $Y_4Al_2O_6$  형태의 새로운 산화물 이차상을 생성시켰다.

3) 열처리가 계속되는 동안 산화물 이차상은  $Y_2O_3$ 와  $Al_2O_3$ 로 분해되며, 이중  $Al_2O_3$ 는 AlN으로 질화되어 표면에 배향이 다른 새로운 AlN 층을 형성하였으며,  $Y_2O_3$ 는 YN 또는  $Y_2O_3$ 의 형태로 소결체 외부로 배출되었다.

4) 열처리 시간이 증가함에 따라 AlN의 격자상수는 증가하였고, 이러한 AlN 격자의 고순도화 효과는 열처리 초기에 소결체에 존재하는 산화물 이차상의 양과 열처리 시간에 의존하였다.

## REFERENCES

1. T. Sakai *et al.*, "Effect of Oxygen on Sintering of AlN," *J Mater. Sci.*, **12**, 1659-65 (1977).
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. R.A. Youngman *et al.*, "CATHODOLUMINESCENCE IN ALUMINUM NITRIDE," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(8), 1233 (1987).
4. N. Kuramoto *et al.*, "Development and Microstructural Characterization of High-Thermal Conductive Aluminum Nitride Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(4), 883-87 (1989).
5. S.R. Witek *et al.*, "Effect of CaO on the Strength and Toughness of AlN," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 469-73 (1989).
6. 八木 健ほか, "還元雰囲気中熱処理による AlN 焼結体の粒界相の移動現象," 日本セラミクス協会學術論文誌, **97**(11), 1372-78 (1989).
7. 岡本正英ほか, "AlN焼結体の熱傳導率に及ぼす微構造の影響," 日本セラミクス協会學術論文誌, **97**(12), 1478-85 (1989).
8. A.V. Virkar, "Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 3031-42 (1989).
9. J.W. McCauley *et al.*, "High Temperature Reactions and Microstructures in the  $Al_2O_3$ -AlN System," pp. 111-118 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by F.L. Rilly, Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands, 1983.
10. 박용갑, 장명국, "AlN-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계로부터 AlN-politype의 제조," *J Kor. Ceram Soc.*, **26**(1), 31-36 (1989).
11. T. Sakai, "High-Temperature Strength of AlN Hot-Pressed with  $Al_2O_3$  Additions." *J. Am. Cer. Soc.*, **64**(3), (1981).