

Al₂(SO₄)₃·18H₂O로부터 AlN 분말의 합성: II. 탈산화 효과

송태호 · 이홍림

연세대학교 세라믹공학과
(1992년 3월 23일 접수)

Synthesis of AlN Powder from Al₂(SO₄)₃·18H₂O: II. Deoxidation Effect

Tae-Ho Song and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received March 23, 1992)

요 약

Al₂(SO₄)₃·18H₂O의 수용액에 환원제(carbon black)를 섞은 후 얻은 건조물 또는 Al₂(SO₄)₃·18H₂O를 950°C에서 하소하여 얻은 전이 Al₂O₃로부터 열탄소 환원질화법에 의해 AlN 분말을 합성하고, 침전법을 통해 제조한 알루미늄 수산화물을 이용하는 경우¹⁾와 비교하였다. 합성한 AlN 분말들은 미세하였으나 불순물 산소가 포함되어 있었으므로 소결시 소결조제(CaO, CaF₂, CaCl₂, Y₂O₃ 및 YF₃) 외에 탄소성분(carbon black 또는 phenol novolac)을 추가로 첨가하여 1500°C에서 탈산화(deoxidation) 처리를 행하고 1700~1800°C에서 상압소결함으로써 최종 AlN 세라믹스내의 이차상(27R)을 제거하고 결정립내의 고용산소량을 줄일 수 있었다.

ABSTRACT

AlN powder was synthesized by carbothermal reduction and nitridation using Al₂(SO₄)₃·18H₂O as the starting material. The synthesized AlN powder was fine but contained oxygen. Therefore carbonaceous material (carbon black or phenol novolac) was added together with the sintering aids (CaO, CaF₂, CaCl₂, Y₂O₃, and YF₃). It was found that pressureless sintering at 1700~1800°C after deoxidation at 1500°C suppressed the formation of second phase (27R) and reduced the contents of lattice oxygen within AlN ceramics.

1. 서 론

고성능 IC package 및 기관 재료로서 AlN은 많은 관심의 대상이 되고 있다. 본격적인 상업화를 위해서는 난소결성과 산소 등에 의한 오염 문제를 극복하면서 재현성을 높이고 생산비를 낮추는 기술이 요망된다²⁻¹⁾. 고순도화를 위한 기술로서는 i) 분말의 표면처리, ii) 소결조제의 조절, iii) 탄소성분을 첨가한 혼합분말 또는 성형체에 대한 탈산화 처리, 및 iv) 소결과정 또는 소결 후 환원 분위기에서의 열처리 등이 있다.

Al₂(SO₄)₃·18H₂O로부터 침전법으로 얻은 알루미늄 수산화물을 열탄소환원 질화하는 경우 수산화물로부터 분해되는 구조수의 양과 분해온도 등에 의해 질화반응성이 민감하게 변하였다. 대체로 고온에서의 분해량이 많을수록 형성되는 Al₂O₃의 활성이 높았으므로, alumi-

num sulfate가 약 920°C에서 황산기가 분해되면서 비표면적이 최대가 된다는 사실⁵⁾에 착안하여, Al₂(SO₄)₃·18H₂O를 수용액 상태에서 탄소와 혼합하여 얻은 건조물을 질화시키거나, Al₂(SO₄)₃·18H₂O를 하소하여 얻은 전이 알루미늄을 탄소열환원 질화시키는 방법⁶⁾을 시험해 보았다.

합성한 AlN 분말은 미세하지만 불순물로서 산소를 많이 포함하고 있었으므로 최종 소결체의 순도를 높이기 위하여 소결온도보다 저온에서 충분히 치밀화가 이루어지지 않은 상태의 분말 성형체(compact)에 대하여 탄소를 이용한 탈산화(deoxidation) 처리를 행하였다. 탈산화 처리는 가능한 한 소결성을 저하시키지 않으면서 성형체내에 소결에 의해 닫힌(closed) 기공이 생성되기 전에 완료해야 할 필요가 있다. Huseby 등⁷⁾에 의하면 분말에 대해 처리한 경우와 성형체에 대해 처리한 경우

사이에 별다른 차이가 없었으므로, 본 실험에서는 성형체에 대해서만 실험하였다. 이들의 보고와 본 실험상의 경험에 비추어 불 때 탈산화 처리시 조건-온도 및 시간을 설정하기 위해 고려해야할 변수들로서는 분위기, 성형체의 두께, AlN 분말의 입자크기, 첨가되는 탄소성분의 형태(분말형태의 자유 탄소 또는 탄소를 포함한 유기물질) 및 양, 소결조제의 종류 및 양, 그리고 혼합의 균질도 등이 있다^{7,8)}. 소결조제로는 가장 일반적인 CaO와 Y₂O₃ 이외에 자체내에 산소성분을 포함하지 않는 CaF₂, CaCl₂ 및 YF₃를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. AlN 분말 합성

침전법을 사용하는 경우 Al₂(SO₄)₃·18H₂O(>99%, Merck사, 독일)의 수용액으로부터 침전 pH=11에서 알루미늄 수산화물을 제조한 후, 열탄소환원 질화법으로 AlN 분말을 합성하였다(Process A)¹⁾. 추가적인 합성방법으로 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 수용액에 14몰배의 carbon black을 과량으로 첨가한 후, 자력교반기로 교반시키면서 110°C에서 건조하여 얻은 혼합물(Process B) 또는 Al₂(SO₄)₃·18H₂O를 950°C, 공기중에서 2h 하소하여 얻은 활성이 높은 전이알루미늄에 대해 14몰배의 carbon black을 첨가한 후, 24h 습식 ball milling하여 얻은 혼합물을 사용하여 마찬가지로 AlN을 합성하였다(Process C). 110°C에서 Al₂(SO₄)₃·18H₂O의 수용액을 건조하여 얻은 건조물을 950°C와 1350°C에서 30 min. 하소하여 비표면적을 측정하였다. 합성한 AlN 분말의 특성을 X선 회절분석기(D-Max. 3, Rigku, 일본), BET(Specific Surface Area Analyzer 848, Micromeritics사, 미국) 등으로 조사하였다. 분말의 산소함량은 질소 산소 분석기(Leco TC 436, 미국)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 삼압소결

Process A에 의해 합성한 AlN 분말에 소결조제로서 가장 일반적인 CaO, Y₂O₃ 및 산소성분을 포함하지 않는 CaF₂, CaCl₂, YF₃ 가운데 하나를 첨가한 후, isopropyl alcohol 또는 sec-butyl alcohol을 분산매로 7시간 동안 습식 ball milling하여 혼합하였다. 이 혼합분말을 5,000 psi로 일축성형하고 25,000 psi로 냉간 정수압 성형하여 성형체를 제조하였다. 이때 필요한 경우 PVA를 binder로 사용하였다. 소결 및 이후의 탈산화 처리에 이용한 로는 흑연 발열체 전기로(Astro HP 20-3060, 미국)였다. 각 성형체들을 graphite 도가니속에 넣고 상업용 AlN 분말

로 beding한 후 승온속도를 30°C/min.로하여 1770°C, N₂ 흐름 분위기에서 소결을 행하였다. 또한 탈산화처리를 하지 않는 경우 첨가된 carbon black의 효과를 살펴보았다.

2.3. 탈산화처리를 통한 소결

Process A로 합성한 AlN 분말에 대해 소결조제를 첨가하고, 산소에 대한 환원제로서 carbon black 또는 phenol novolac을 (C의 무게)/(AlN+소결조제의 무게)×100의 값(이후 이 값을 단순히 C wt%라고 지칭함)이 2.87 또는 4.02피피도록 추가로 첨가하고 마찬가지로 7시간 ball milling하여 혼합하고 성형하였다. 성형한 시편들을 graphite 도가니속에 넣고 상업용 AlN 분말로 beding 하고서, 1450~1600°C 범위에서의 예비실험과 Huseby와 Kuramoto 등의 보고⁷⁻⁹⁾에 근거하여 결정된 탈산화온도 1500°C에서 N₂ 분위기하에서 1시간 또는 1.5시간 탈산화처리를 행하였다. carbon black과 phenol novolac을 사용한 경우 탈산화 시편의 차이를 광학현미경(Nicon FX-35, 일본)을 사용하여 살펴보았다. 승온속도는 30°C/min.로 하였으며 1700°C 및 1800°C에서 CaO 함량 변화 및 각 소결조제의 차이에 따른 상대밀도 및 AlN 단위 cell의 c축 격자상수 변화를 살펴보았다. 소결조제만을 첨가한 시편들도 탈산화 시편들과 같은 소결 스케줄로 하여 비교하였다. 여기서 격자상수 값을 계산하는 것은 AlN 격자내의 고용된 산소량을 상대적으로 평가하기 위함이며, Si를 표준물질로 사용하여 소결체의 X선 회절 패턴에서 2θ값의 변화로부터 c축 격자상수를 결정하였다.

소결체의 상분석은 소결체를 분쇄한 분말에 대한 X선 회절 패턴을 통하여, 그리고 미세구조는 polishing 면 및

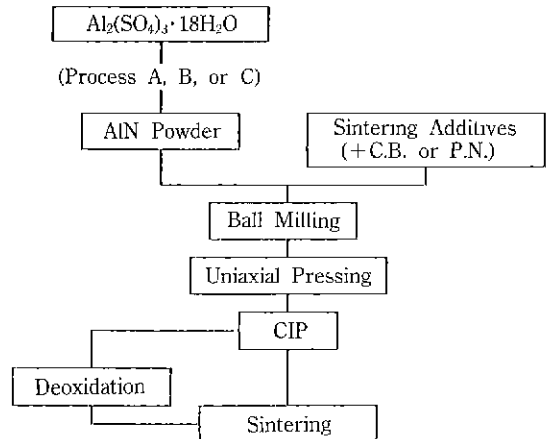


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

파괴면에 대한 SEM(H600, Hitach 또는 JSM-35CF, Jeol, 일본) 사진을 통하여 관찰하였다. 열전도도 값은 laser flash법으로 측정하였다. 이상의 소결 및 탈산화에 대한 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 AlN 분말들의 특성

Table 1에 나타낸 Al₂(SO₄)₃·18H₂O가 분해되면서 생성되는 Al₂O₃의 비표면적 값은 침전법으로 제조한 수산화물의 경우¹¹보다 더 크게 되는데, 이것은 황산기의 분해로 인하여 비표면적의 최대값이 보다 고온에서 형성되는데 기인한다^{10,11}. 따라서 1350°C에서 같은 조건으로 AlN 분말을 합성하는 경우, 침전법으로 합성이 가장 용이하였던 Process A는 합성이 완료되는데 약 10시간, Process B, C는 7~8시간이 필요하였다. 그러나 Process B의 경우 수용액 혼합물로부터 실험실적으로 단순한 방법에 의해 균일한 혼합물을 얻기가 용이하지 않았고, 승온과정에서의 분해량이 많음으로 인하여 AlN 분말의 수율이 상대적으로 낮았다.

본 연구에서 합성한 AlN 분말들은 Table 2에서 나타낸 바와 같이 상업용 분말보다 산소순도면에서 매우 불리하였다. 일반적으로 AlN 분말에 함유된 산소는 다음의 세가지 형태로 존재하게 된다⁹.

- (i) 고립된 미반응 Al₂O₃
- (ii) AlN 입자에 고용된 산소
- (iii) AlN 분말의 표면에 존재하는 산화층

상업용 AlN 분말들의 대략적인 비표면적 값은 6개 회사 제품을 평균한 경우 4.02 m²/g으로서 본 실험에서 합성한 분말보다 낮은 값이고¹², 분말 합성시 사용하는 N₂의 순도를 높이기 위하여 산소포획장치를 설치한 경우에도 순도는 거의 차이가 없었으므로, 합성한 분말에 존재하는

Table 1. Specific Surface Areas of Al₂O₃ Obtained by Calcining Hydrated Al-sulfate, which was Prepared by Drying Aqueous Solution of Al₂(SO₄)₃·18H₂O, and AlN Powders Synthesized at 1350°C by Process B and C.

Sample	Specific Surface Area (m ² /g)	
Al-sulfate	170.06*	14.30 ⁺
AlN (Process B)	13.78	
AlN (Process C)	14.93	

※30 min. at *950°C and +1350°C in N₂ (heating rate=6°C/min.).

산소는 주로 650°C, 공기 중의 탈탄시 형성되어 (iii)의 형태로 존재하는 듯이 보인다. 각 Process 조건으로 합성한 AlN 분말의 산소 함량이 비표면적의 경향과 같았다는 점과 650°C에서의 탈탄시간을 10시간까지 늘어 보았을 때 X 회절분석에서 α-Al₂O₃ 피크가 새로이 나타났었던 점은 이 가정과 일치하였다. 이와 같은 탈탄시의 산소 오염 문제를 방지하기 위해서는 좀더 연구가 필요하며¹³, 본 실험에서 습기를 포함한 보통 공기(room air) 중에서 탈탄처리를 한 것도 하나의 순도 저하요인이었던 것으로 생각된다¹⁴. 이후의 소결 및 탈산화 실험에서는 합성이 비교적 용이하고, 산소함량면에서 유리한 Process A의 AlN 분말을 사용하였다.

3.2. 삼압 소결

Fig. 2의 (a), (b) 및 (c)는 Process A로 합성한 AlN 분말에 대해 소결조제로서 CaO, CaCl₂ 및 CaF₂를 Ca 함량이 동일하도록 1, 1.98 및 1.39 wt% 첨가하여 1770°C에서 2시간 동안 소결한 소결체들의 파괴면을 나타낸 것이다. CaCl₂와 CaF₂ 등의 할로젠화물이 AlN의 열전도도를 향상시키는데 있어서 산화물에 비해 유리하며 치밀화 조제로서도 유용하다는 것은 이미 보고된 사실이지만, 그 이유는 이들 자체내에 산소가 포함되어 있지 않다는 점 외에는 별로 알려진 바가 없다. 네가지 시편 중 (a)에서 가장 뚜렷하게 나타나는 주상의 결정립 (grain)들은 불순물 산소에 의해 형성된 27R상을 나타내며, (b)의 경우 입계상이 잘 보이지 않는 것은 CaCl₂의 증발온도가 상대적으로 낮기 때문인 것으로 보인다. (c)가 (a)에 비해 결정립이 각이 지고(faceted) 입계상이 뚜렷한 것은 CaF₂의 경우에 생성되는 입계 액상이 결정립에 대한 고용성 또는 친화성의 면에서 저온에서부터 Al₂O₃와 반응하여 aluminate상을 형성하는 CaO의 경우보다 우수하지 못하기 때문으로 생각된다 Fig. 2(d)는 1.39 wt% CaF₂ 외에 2.17 wt%의 carbon black을 doping하여 마찬가지로 소결한 경우이며, 좌우의 큰 구멍들은 탄소가 소결온도까지 잔류함으로써 소결온도에서 산소와 반응하여 CO가 발생하거나 AlCN 또는 CN 가스가 분해되어 나감으로써 형성되는 기공을 나타낸다^{15,16}.

Table 2. Oxygen Content of Synthesized and Commercial AlN Powders

Sample	Process A	Process B	Process C	Commercial
O Content (wt%)	5.83	5.50	6.58	0.89*

*Mean value for 6 commercial powders¹⁵.

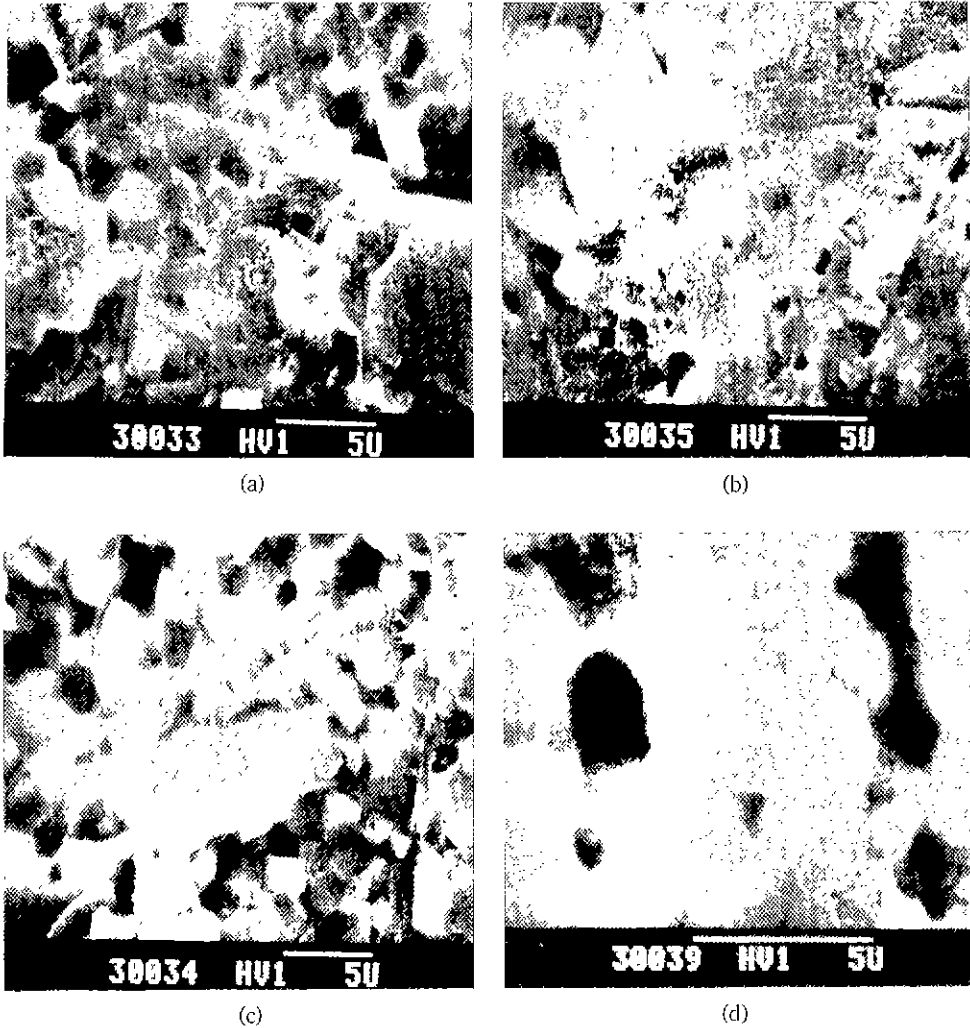


Fig. 2. SEM photographs of AlN bodies sintered at 1770°C for 2 hrs
 (a) CaO 1 wt% (b) CaCl₂ 1.98 wt% (c) CaF₂ 1.39 wt% (d) CaF₂ 1.39 wt% + C 2.17 wt%

이처럼 탄소가 소결온도까지 과량 잔존하게 되면 기공을 형성시키며, 충분한 aluminate 액상이 형성되는 것을 방해하여 액상소결이 곤란하게 하거나 AlN 격자내에 탄소가 고용되어 격자 확산을 방해하므로써 소결에 나쁜 영향을 미치므로 소결온도에 이르기 전에 제거해야 할 필요가 있다¹⁶⁾.

3.3. Carbon Black과 Phenol Novolac의 비교

탈산화 조건을 정하기 위한 예비 실험에 의하면, 성형밀도와 치밀화의 면에서는 phenol novolac이, 탈산화의 면에서는 carbon black이 유리하였다. phenol novolac은

알코올에 용해되어 AlN 분말과의 혼합이 더 잘 되었으므로, 성형체의 상대밀도는 carbon black과 phenol novolac을 사용한 경우 각각 약 40.0과 46.0%로서 큰 차이가 났다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 소결조제로서 CaO를 1 wt% 첨가하고 carbon black과 잔탄율이 49.53%인 phenol novolac을 C wt%=4.02 되도록 doping하여 1500°C 에서 1 h 동안 N₂ 분위기에서 탈산화 처리한 시편의 광학현미경 사진이다. carbon black을 사용한 경우 탈산화 처리 후 불균일한 큰 기공들이 잔류하였고 phenol novolac의 경우는 매우 균일한 상태로 되어 있다. 탈산화 처리 후 시편의 상대밀도는 carbon black과 phenol novolac의

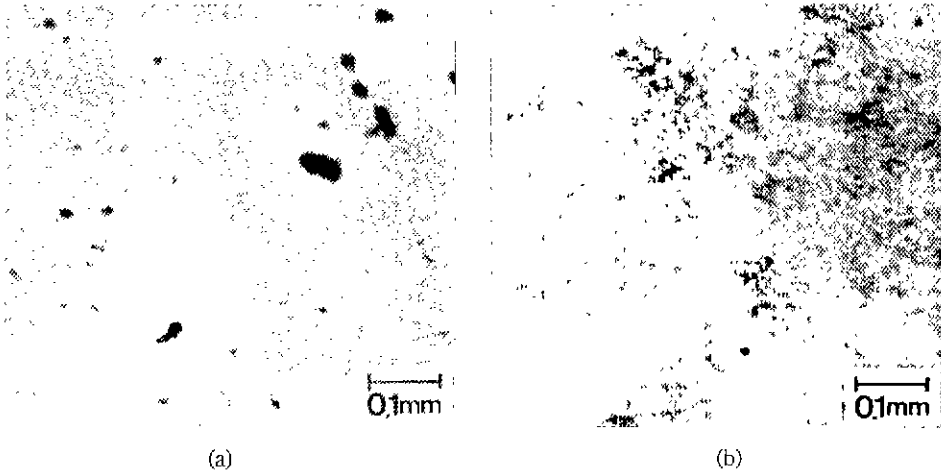


Fig. 3. Optical photographs of compacts deoxidized at 1500°C for 1 hr. (a) carbon black-doped (b) phenol novolac-doped

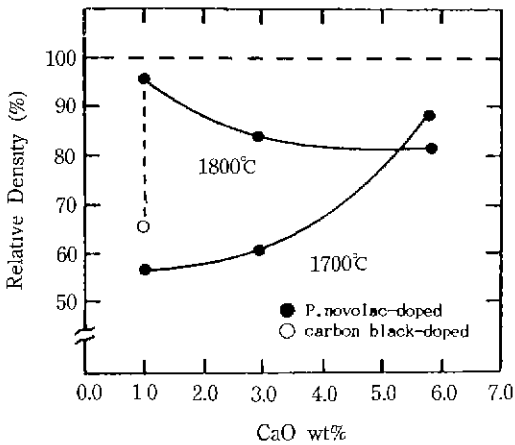


Fig. 4. Relative density vs. CaO content of AlN bodies deoxidized at 1500°C for 1.5 hrs and sintered at 1700°C and 1800°C for 3 h (C 4.02 wt% doped).

경우에 대해 각각 50.9%와 62.4%였으며, 이와 같은 초기 치밀화 속도차이로 인하여 탈산화는 phenol novolac의 경우 더 불리함을 알 수 있었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 1500°C에서 1.5시간 탈산화 후 1800°C에서 3시간 소결한 CaO 1wt%의 경우에 carbon black을 doping한 소결체의 상대밀도는 65.25%로서 phenol novolac을 doping한 경우의 값 95.72%보다 상당히 낮았다. 따라서 이후의 탈산화 실험에서는 순도면에서는 불리하나 치밀화에 큰 지장을 주지 않는 phenol novolac을 사용하였다.

3.4. 소결 조제 및 탈산화 처리에 따른 밀도변화

Fig. 4은 CaO의 함량을 변수로 하여, C를 4.02 wt% doping한 후 1500°C, 1.5 h 탈산화하고 1700, 1800°C에서 3시간 동안 소결한 시편들의 상대밀도값을 나타낸 것이다. CaO는 AlN내의 불순물 Al₂O₃와 반응하여 약 1400°C에서부터 공융 액상을 형성한다. 따라서 액상이 비교적 안정한 1700°C에서는 액상량이 많을수록 밀도가 증가하지만, 1800°C에서는 입계의 Ca-aluminate상이 심하게 휘발됨으로 인하여 CaO 함량이 적은 경우에 오히려 치밀화가 잘 되었음을 나타낸다¹⁷⁾.

Fig. 5에는 1500°C에서 1.5시간 탈산화 처리 후 1700°C와 1800°C에서 3시간 소결한 소결체들의 소결조제에 따른 상대밀도를 나타낸 것이다. 1700°C에서 탄소를 첨가하지 않은 경우에는 95% 내외의 상대밀도를 얻을 수 있었다. 전체적으로 밀도값이 낮은 것은 소결조건이 강한 환원 분위기인 까닭에 AlN내의 산소 성분의 분해가 심하기 때문이라고 생각된다¹⁸⁾. Ca계에 비해 Y계의 소결조제들을 첨가한 경우에 1800°C에서 밀도가 더 높은 것은 휘발에 대한 입계 액상의 안정성이 후자의 경우에 더 높기 때문이다. CaO에 비해 CaF₂나 CaCl₂가 C를 doping하지 않은 경우는 밀도가 높으나, 첨가 후 밀도가 크게 감소한 것은 소결조제와 Al₂O₃의 화학적 친화성(affinity)차에 따른 입계 액상의 휘발성 및 입계 액상에 대한 탄소의 산소제거 능력 차이 등에 기인한 것으로 보인다. AlN의 결정립을 고순도화하는데 있어서 Vircar 등¹⁹⁾이 보고한 바와 같이 고온에서 환원 분위기하에서의 열처리에 있어서는 알루미늄이나를 포함한 입계 화합물의

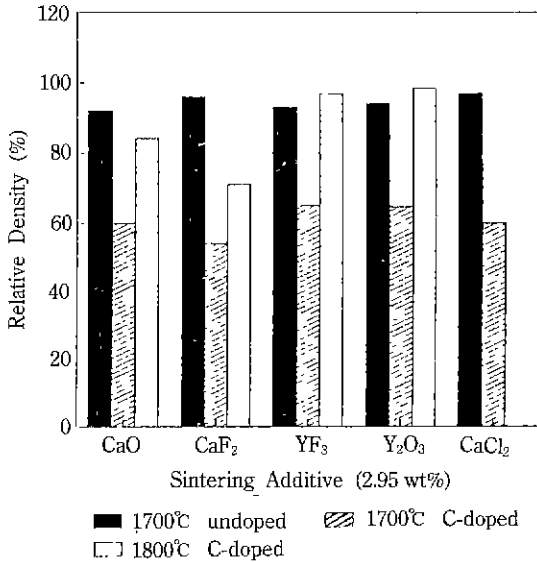


Fig. 5. Effects of sintering additive and 4.02 wt% C-doping on the relative density of AlN bodies deoxidized at 1500°C for 1.5 hrs. and sintered at 1700°C and 1800°C for 3 hrs.

표준 자유 생성 에너지(ΔG_f°)가 낮을수록, 평형상태에서의 AlN 결정립 내부에 고용되어 있는 Al_2O_3 의 활동도(activity) 즉 농도가 낮아지므로 더 유리하나, 탄소에 의한 탈산화의 경우에는 입계상의 표준 자유 생성 에너지가 높을수록 그 속에 포함된 Al_2O_3 의 활동도가 높아지므로 탈산화는 더 용이하리라 생각된다. ($CaCl_2 + Al_2O_3$)의 이성분계 상태도는 보고된 바가 없으나, ($CaF_2 + Al_2O_3$)계를 보면 두 성분간에 화합물은 형성되지 않으며 양 성분들이 부분 고용되어 있을 따름이므로, 다양한 중간 화합물들을 형성하는 ($CaO + Al_2O_3$)계에 비해 포함된 Al_2O_3 의 활동도가 높아져 탈산화 반응($Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$)이 보다 쉽게 일어날 것으로 생각된다. 최근에 개발되고 있는 극히 미세한 분말들을 제외한 보통 AlN의 치밀화를 위해서는 소결시에 Al 공공(vacancy)을 생성시켜 확산을 야기시키는 미량(0.35~1.0 wt%)의 산소가 존재할 필요가 있는 것으로 알려져 있다⁷⁾ Fig. 5에서 4.02 wt%의 탄소를 doping한 경우 탈산화가 완전히 이루어진다고 가정하면 잔류하는 산소량은 0.47 wt%가 된다. 환원 분위기에 의해 추가적인 산소제거가 발생하는 것을 고려하면, 상대적으로 탈산화가 용이하였으리라 기대되는 CaF_2 와 $CaCl_2$ 를 첨가한 경우 소결시 잔류하게 되는 산소량이 치밀화를 일으키는 데는 미약하였을 것으로 생각된다.

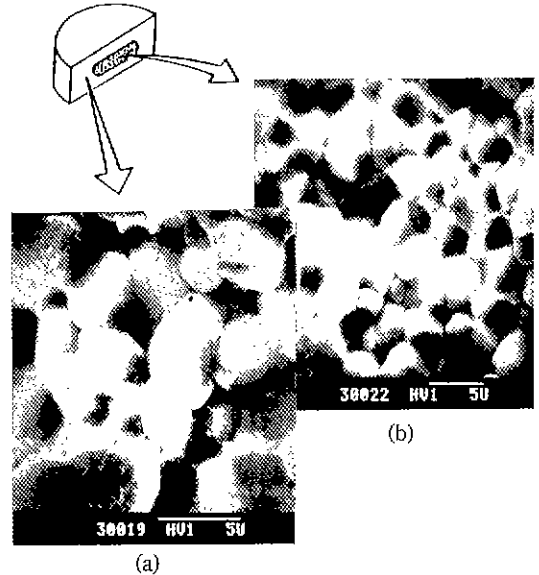
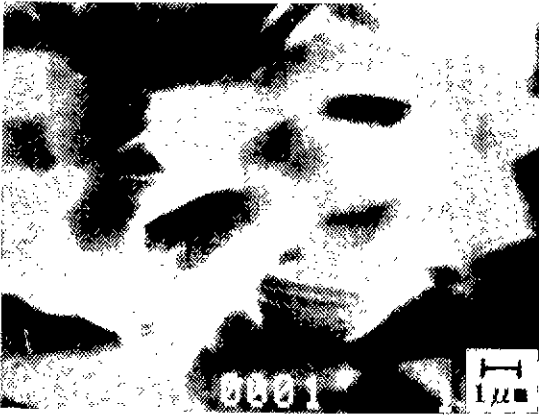


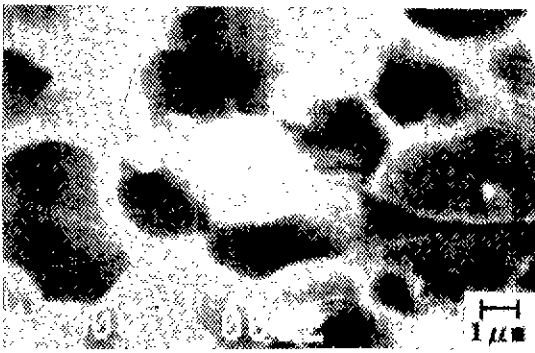
Fig. 6. SEM photographs of 4.02 wt% C-doped AlN body (Y_2O_3 2.95 wt%) deoxidized at 1500°C for 1.5 hrs. and sintered at 1800°C for 3 hrs. (a) deoxidized (b) partially deoxidized

3.5. 미세구조 관찰 및 X선 회절분석

Fig. 6에는 Y_2O_3 를 2.95 wt% 첨가한 시료에 대해 탈산화가 제대로 이루어지지 않는 경우의 pellet의 단면에 대한 사진을 나타내었다. (a)는 정상적인 탈산화가 이루어진 부분을 polishing한 후 용액 NaOH로 에칭한 면을 나타낸다. polishing 면에서는 결정립을 구분하기 힘들었기 때문에 polishing 면상에서 기공이 형성된 부분을 확대하여 결정립들의 형태를 관찰하였다. 입계에 액상이 잔존하여 결정립을 둥근 모양으로 형성시키고 있음을 알 수 있다. (b)는 파괴면으로서 눈으로 볼 때 검은 색을 나타낸 부분이며 잔류한 탄소의 영향으로 입계상이 억제되고 입계상을 제거된 것을 알 수 있다¹⁶⁾. Fig. 7(a)는 YF_3 2.95 wt%를 첨가하고 1800°C에서 1시간 동안 상압 소결한 시편의 파괴면이다. 주상의 27R상이 존재함으로써 Komeya 등이 결정립 형상 차이로 설명한 것과 같이 부분적으로 입내파괴가 발생하였다²⁰⁾. (b)는 같은 조성에 대해 1500°C에서 1.5시간 탈산화 처리를 한 후 소결한 경우이다. (b)에서는 (a)에 비해 입계 액상량이 줄어들고, 주상이 사라지면서 파괴는 주로 입계 파괴로 이루어졌다. (b)의 위 사진과 아래 사진에서 나타난 것 같은 이원적인 구조는 Fig. 6로부터 짐작할 수 있듯이 탄소가 건조시 불균질하게 분포되었음을 나타낸다.



(a)



(b)

Fig. 7. SEM photographs of fractured surfaces of AlN bodies deoxidized at 1500°C for 1.5 hrs. and sintered at 1800°C for 1 hr.
(a) YF₃ 2.95 wt% (b) YF₃ 2.95 wt%+C 2.87 wt%

소결체의 X선 회절분석에 의하면 소결조건에 관계없이 탈산화 처리를 행하지 않는 경우에 이차상으로서 27R 상이 존재하였으나 처리 후에는 사라졌다. 첨가량이 1 wt%로 적었던 CaO의 경우에는 특별한 입계상을 확인할 수 없었고, 소결 조제로 Y₂O₃와 YF₃를 각각 2.95 wt%씩

첨가한 경우에는 탈산화 처리할 경우 YN상이 성장하고 주된 입계상은 YAG(Y₃Al₅O₁₂)에서 Y₄Al₂O₉으로 변하여 탈산화 처리를 하지 않은 경우보다 aluminate상의 조성이 상대적으로 Al₂O₃에서 멀어졌다.

널리 알려진 바와 같이 AlN 격자에 산소가 고용되는 경우 알루미늄 공극(vacancy)이 형성되고(Al₂O₃→2Al_{Al}+3O_N+V_{Al}), Slack²¹⁾의 보고에 의하면 고용된 산소의 농도가 증가할수록 c축의 격자상수는 다음 식에 따라 감소하게 된다.

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

여기서 n₀는 순수한 AlN에서 단위 cm²당 질소 원자의 수, Δn은 산소에 의해 치환된 질소 원자의 수, c₀는 순수하나 AlN의 c축 격자 상수, 그리고 Δc는 Δn의 치환에 따른 c축 격자상수의 변화를 의미한다. 따라서 c축 격자상수의 변화를 측정함으로써 AlN 결정립(grain)의 상대적인 순도를 비교해 볼 수 있다 Table 3은 1500°C에서 1.5시간 탈산화 처리를 한 후 1800°C에서 소결한 시편들에 대해 소결조제의 종류 및 탈산화 처리에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 1시간 소결한 경우, C를 doping하지 않았을 때는 CaO와 Y₂O₃를 첨가한 경우에 CaF₂, CaCl₂ 및 YF₃를 첨가한 경우보다 c축 격자상수값이 크다. 탈산화에 의한 격자 상수 증가 효과는 소결온도에서 안정하고 탈산화에 상대적으로 유리한 YF₃의 경우 가장 현저하다. CaO와 Y₂O₃를 첨가한 경우 탈산화 효과가 미미하였던 것은 소결조건이 강한 환원 분위기였던 점을 반영하며, doping하지 않았을 때 입계 액상의 AlN 격자에 대한 고순도화 효과는 산화물 첨가제가 할로겐화물 첨가제보다 우수함을 암시한다. 3시간 소결했을 때 탈산화 처리를 하지 않은 경우에 CaO의 함량이 증가함에 따라 순도가 증가하는 것은 용해/재침전과 입계 aluminate상의 휘발에 의해서도 산소가 충분히 제거될 수 있음을 의미한다¹⁹⁾. 이 경우에는 소결온도가 높으면 밀도가 저하되므로, 적합한 조건을 찾기 위해선 좀 더 연구가 필요하다.

3.6. 열전도를 측정

Table 4는 Y₂O₃ 및 YF₃를 2.95 wt% 첨가하고 탈산화 처리를 행한 시편의 열전도율이다. 이 값들이 높지 않았던 원인으로는 출발 분말속에 포함된 산소량이 많았던 점, 탄소의 불균일한 혼합, 그리고 1500°C에서 탈산화가 완료되기 전에 치밀화가 시작되었던 점 등을 들 수 있다. YF₃는 자체내에 산소성분을 함유하지 않고 탈산화에 상대적으로 유리하였으므로, Y₂O₃를 첨가한 경우보다

Table 3. C-axis Lattice Parameter of AlN Bodies Deoxidized at 1500°C for 1.5 hrs. and Sintered at 1800°C

Sintered for 1 h		Sintered for 3 h	
Composition of Additives (wt%)	C-axis Lattice Parameter(Å)	Composition of Additives (wt%)	C-axis Lattice Parameter (Å)
CaO(1)	4.98263	CaO(1)	4.97943
CaF ₂ (1)	4.97960	CaO(2.95)	4.98356
CaCl ₂ (1)	4.98076	CaO(5.74)	4.98477
Y ₂ O ₃ (2.95)	4.98116	Y ₂ O ₃ (2.95)	4.98063
YF ₃ (2.95)	4.97960	YF ₃ (2.95)	4.98036
CaO(+)+C(2.87)	4.97276*	CaO(1)+C(4.02)	4.98290*
Y ₂ O ₃ (2.95)+C(2.87)	4.98009*	Y ₂ O ₃ (2.95)+C(4.02)	4.98156*
YF ₃ (2.95)+C(2.87)	4.98276*	YF ₃ (2.95)+C(4.02)	4.98449*

*Deoxidized at 1500°C for 1.5 hrs. before sintering

※Theoretical c-axis lattice parameter of AlN (c₀)=4.986²²⁾

Table 4. Thermal Conductivity of 4.02 wt% C-doped AlN Ceramics Deoxidized at 1500°C for 1.5 hrs. and Sintered at 1800°C for 3 hrs. in N₂

Sample	Y ₂ O ₃ 2.95 wt%	YF ₃ 2.95 wt%
Thermal Conductivity (W/mK)	60.758	69.605

AlN 격자내 고용 산소량이 적었고 더 높은 열전도값을 나타낸 것으로 보인다.

4. 결 론

침전법을 거치지 않고 Al₂(SO₄)₃·18H₂O를 직접 질화시키거나 Al₂(SO₄)₃·18H₂O를 하소한 전이 알루미늄을 사용하여 AlN 분말을 탄소열환원 질화법으로 합성하는 경우 질화는 보다 용이하였지만 수율이 떨어지거나 순도가 저하되는 단점이 있었다. carbon black을 doping한 경우에는 탈산화 처리 후 불균일한 분포를 가지는 큰 기공들이 잔류하여 소결성을 저해하였다. phenol novolac을 doping하여 1500°C에서 1.5시간 탈산화 처리를 행함으로써, 탄소 성분에 의한 소결성 저해효과를 줄이는 동시에 결과적인 AlN 소결체내의 이차상(27R)을 제거하고 결정립내의 산소 함량을 낮출 수 있었다. 2.95 wt%의 Y₂O₃ 및 YF₃를 첨가한 경우 열전도도값은 60.758과 69.605(W/mK)였다.

REFERENCES

1. 이용림, 송태호. "Al₂(SO₄)₃·18H₂O로부터 AlN 분말의

합성: I. 침전법," 요업학회지, **28**(6), 465-470 (1991).
 2. L.M. Sheppard, "Aluminum Nitride: A Versatile but Challenging Material," *Ceramic Bulletin*, **69**(11), 1805-1815 (1990).
 3. W. Werdecker and F. Aldinger, "Aluminum Nitride-An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits," *IEEE Trans. Components, Hybrids. Manuf. Technol.*, Vol. CHMT-4. No. 4, 399-404 (1984).
 4. Y. Kurakawa *et al.*, "AlN Substrate with High Thermal Conductivity," *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, Vol. CHMT-8, No. 2, 247-252 (1985).
 5. T. Sato, F. Ozawa and S. Ikomar, "Thermal Decomposition of Aluminum Salts-Hydrates of the Chloride, Nitrate and Sulphate, and of Ammonium Alum," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 811-822 (1978)
 6. A. Tsuge, H. Inoue, M. Kasori and K. Shinozaki, "Raw Material Effect on AlN Powder Synthesis from Al₂O₃ Carbothermal Reduction," *J. Mat. Sci.*, **25**, 2359-2361 (1990).
 7. I.C. Huseby and C.F. Bobik, "High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramic Body," U.S. Patent, 4,533,645, August 6, (1985).
 8. I.C. Huseby and C.F. Bobik, "High Thermal Conductivity Ceramic Body of Aluminum Nitride." U.S. Patent, 4,578,365, March 25 (1986).
 9. N. Kuramoto, H. Taniguchi, Y. Numata and I. Aso, "Sintering Process of Translucent AlN and Effect of Impurities on Thermal Conductivity of AlN Ceramics," *窯業協會誌*. **93**(9), 517-522 (1985).
 10. A.S. Russell and C.N. Cochran, "Surface Areas of Heated Alumina Hydrates," *Ind. Eng. Chem.*, **42**(7), 1335-1340 (1950).
 11. M.D. Sacks, T.Y. Tseug and S.Y. Lee, "Thermal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminum Sal-

- fate," *Ceramic Bulletin*, **63**(2), 301-310 (1984).
12. 谷口 人文, 倉元 信行, "窒化アルミニウム粉末の最近の進歩," *セラミックス*, **26**(8), 733-737 (1991).
 13. L.M. Sheppard, "Aluminum Nitride: A Versatile but Challenging Material," *Ceramic Bulletin*, **69**(11), 1801-1812 (1990).
 14. P. Bowen, J.G. Highfield, A. Mocellin, and T.A. Ring, "Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 724-728 (1990).
 15. K. Kurakawa, K. Utsumi and H. Takamizawa, "Development and Microstructural Characterization of High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7), 588-594 (1988).
 16. S.F. Horvath, S.R. Witer, and M.P. Harmer, "Effects of Carbon and Calcium Oxide on the Sintering Behavior of Aluminum Nitride," *Advances in Ceramics Vol. 26, Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications*, Ed by M.F. Yan *et al.*, The American Ceramic Society Inc., 121-132 (1989).
 17. K. Komeya, A. Tsuge, H. Inoue, and H. Ohta, "Effect of CaCO₃ Addition on the Sintering of AlN," *J. Mat. Sci. Lett.*, **1**, 325-326 (1982).
 18. T. Sakai and M. Iwata, "Effect of Oxygen on Sintering of AlN," *J. Mater. Sci.*, **12**, 1659-1665 (1977).
 19. A.V. Virkar, T.B. Jackson, and R.A. Cutler, "Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2031-2042 (1989).
 20. K. Komeya and A. Tsuge, "Formation of AlN Polytype Ceramics and Some of Their Properties," *窯業協會誌*, **89**(11), 615-620 (1981).
 21. G.A. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321-335 (1973).
 22. *フラインセラミックス事典*, *フラインセラミックス事典編集委員会編*, pp. 659, 技報堂出版, 1987.