

유기용매의 사용없이 알콕사이드로부터 코디어라이트 분말제조

류수착 · 김호룡* · 김 겐 · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과

*남해요업(주)

(1993년 11월 5일 접수)

Cordierite Powder Preparation from Alkoxides without Using Organic Solvents

S. C. Ryu, H. R. Kim*, K. Kim and H. C. Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

*Nam Hae Ceramics Co., Ltd.

(Received November 5, 1993)

요 약

유기용매를 사용하지 않고 금속알콕사이드로부터 코디어라이트 분말을 제조하였다. 용매로 사용한 물은 염산과 암모니아수로 pH를 조절하였다. α -cordierite 분말은 aluminum isopropoxide, tetraethyl orthosilicate 와 magnesium ethoxide를 pH 3으로 조절된 물과 반응하여 제조하였고 pH 11로 조절된 물과의 반응에서는 α -cordierite, mullite와 β -quartz상이 함께 존재하였다. 동결건조로 제조한 분말을 각기 다른 온도에서 소결하여 DTA, X-ray diffraction, FT-IR과 electron microscopy 등의 측정을 하여 본 결과 유기용매를 사용하지 않고 물을 용매로 제조된 분말로부터 1200°C의 온도에서 α -cordierite를 합성하였다.

ABSTRACT

Cordierite powders were prepared by controlled hydrolysis of metal alkoxides with catalysts in water medium without using organic solvents. Water was adjusted to a certain pH by HCl and NH_4OH . α -Cordierite powder was prepared from aluminum isopropoxide, tetraethyl orthosilicate and magnesium ethoxide mixed with water adjusted to pH of 3. At water pH of 11, α -cordierite, mullite and β -quartz phases were coexisted. The powders were freeze dried, calcined and then fired at different temperatures. The characteristics of powders were examined by means of DTA, X-ray diffraction, FT-IR, and electron microscopy. It was found that α -cordierite could be synthesized at temperature of 1200°C from the powders prepared by alkoxides with water medium without organic solvents.

1. 서 론

최근 통신의 발달과 더불어 컴퓨터의 고속화, 대용량화, 소형화가 진행되고 있고 이러한 요구에 의한 집적회로의 고밀도화와 더불어 다층 세라믹스 배선기의 개발이 요구되고 있다^{1,2}. 이러한 요구에 의해 Al_2O_3 가 micropackaging용 전기재료로서 널리 사용되고 있지만 9.5라는 높은 유전상수와 1500°C의 높은 소결온도로 인해 그 한계가 나타나고 있다. 이에 반해 코디어라이트는 우수한 열적특성과 소결저동 및 낮은 열팽창계수와 낮은

유전상수를 가진 재료로서 적층기판으로서의 세라믹스에 요구되는 성질을 갖춘 우수한 재료로 평가되고 있으며 자동차 배기가스 조절용 촉매, 엔진 열교환기 및 무한회로 기질로도 주목을 받고 있다.

그러나 이러한 코디어라이트는 우선 균일하고 고순도이며 미세한 분말제조가 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위한 방법으로서 알콕사이드를 원료로한 분말제조는 전통적 건식방법보다 고순도이고 균일하며 결정화온도 및 소결온도를 낮출 수 있는 장점을 지닌 제조방법이다. 또한 제조된 졸을 동결건조하여 미세한 건

조분말을 얻으므로 해서 소결성을 향상시킬 수 있다³⁾. 본 실험에서는 알콕사이드로부터 얻어진 졸을 동결건조함으로써 고순도 코디어라이트 합성용 분말을 제조하였다. Sol-Gel법에 의한 코디어라이트 합성시 알콕사이드의 분산 및 반응성을 향상시키기 위해서 유기용매를 사용하였다. 그러나 가수분해 속도차이로 인해 각 알콕사이드를 반응시키기 위하여 각별한 주의가 필요하며 TEOS의 부분 가수분해 반응에서도 상황에 따라 가수분해반응의 최적조건을 결정해야 하는 어려움이 있다⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 유기용매없이 가수분해 반응의 부산물로 제조된 알콜이 초기의 상분리체를 균질화하기에 충분하기 때문에⁵⁾ 물과 촉매로서 알콕사이드를 반응시켜 반응 생성물을 직접 동결건조시킴으로써 해서 1200℃의 온도에서 고순도 α-cordierite가 합성되는 분말을 제조할 수 있으며 또한 유기용매를 사용하지 않고 물만을 사용하여 알콕사이드와 반응시킴으로써 해서 동결건조시 건조시간을 단축할 수 있고 유기용매를 사용하지 않는 만큼의 경제적 손실도 줄일 수 있다.

2. 실험방법

출발물질로 aluminum isopropoxide 14.72 g과 tetraethyl orthosilicate 20.8 g 및 magnesium ethoxide 4.56 g을 코디어라이트 조성의 화학양론적 양으로 사용하고 용매는 이온교환수를 사용하였고 촉매로는 HCl 및 NH₄OH를 사용하였다.

출발물질의 가수분해시 용매와의 반응을 돕기위해 Ultra Sonic을 이용하여 1시간씩 분산한 후 80℃를 유지하는 항온조에서 각각 가수분해하였다.

본 실험에서 얻은 cordierite는 아래와 같은 단계로 합성하였다.

1) magnesium ethoxide 및 aluminum isopropoxide를 Ultra Sonic을 이용하여 pH 3 및 pH 11로 농도 조절된 이온수 100 g에 각각 분산시키고,

2) tetraethyl orthosilicate를 농도 조절된 이온수 100 g과 함께 80℃에서 40 min 동안 부분 가수분해시키고^{1,6,7)}

3) 분산된 magnesium ethoxide와 aluminum isopropoxide를 혼합하여 80℃의 항온조에서 6시간 반응시킨 다음

4) 부분 가수분해된 TEOS를 적하시키면서 12시간 가수분해시켰다.

5) 반응이 끝난 졸을 동결건조 장치를 이용하여 48시간 건조하였다. pH 3 이온수를 사용한 건조분말을 A라 하고 pH 11 이온수를 사용한 건조분말을 B라 하였다.

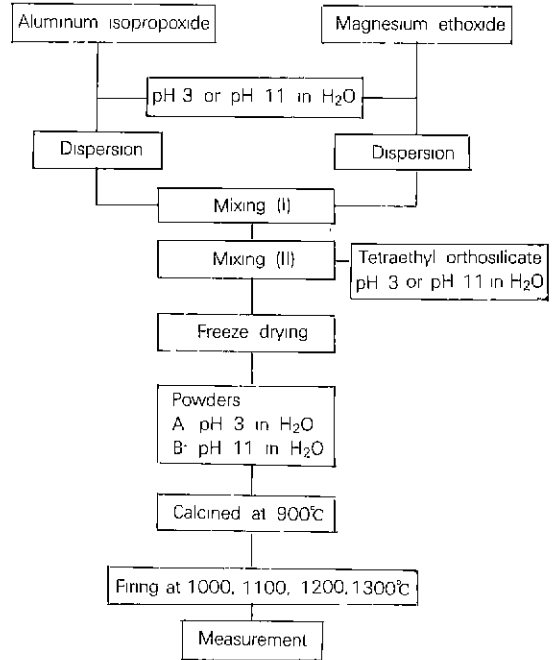


Fig. 1. Schematic diagram of cordierite powder preparation from alkoxides.

6) 각각의 건조분말을 alumina boat에 넣어 전기로를 사용하여 900℃에서 하소한 후⁸⁾ 1000℃, 1100℃, 1200℃, 1300℃까지 5℃/min 승온속도로 하여 각기 최고 온도에서 4시간 유지한 후 노냉시켰다.

분말의 열적 거동을 파악하기 위해 DTA(Rigaku계, 승온속도 10℃/min)를 측정하고 분체의 결정상과 반응상을 확인하기 위해 XRD 분석(Rigaku계)을 하였고 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(ISI-DSI 30C) 및 TEM(JEOL계 JEM-200CX)을 측정하였으며, 화학결합의 형태를 파악하기 위해 NICOLET사의 FT-IR을 측정하였고 분말조성을 파악하기 위해 EDS(ISI-DSI 30C)을 사용하였다. 그리고 비유전상수를 측정하기 위해 Impedance analyse(HP 4194A)로 유전율을 측정하였다. 비유전상수는 다음과 같은 식을 사용하여 구하였다.

$$Er = \frac{tC}{EoA}$$

여기서, Eo : dielectric constant in vacuum
 Er : relative dielectric constant
 t : thickness
 A : area of electroplate
 C : capacitance at 1MHz frequency

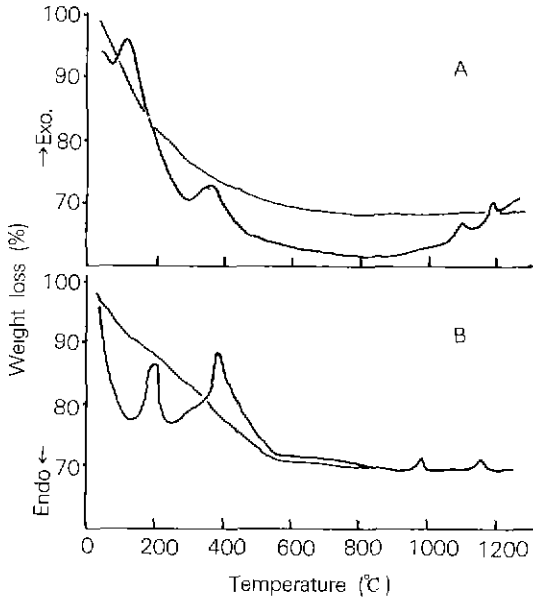
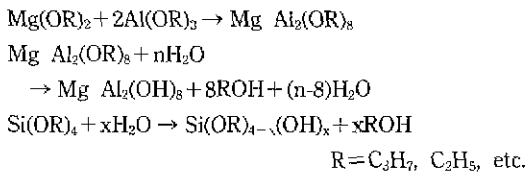


Fig. 2. DTA curves of A and B powders.

전체적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

유기용매를 사용하지 않고 물을 용매로 알콕사이드로부터 제조된 코디에라이트 졸은 노란 액상과 흰 침전물의 이중층으로 나뉘어진다. 액상은 반응시 사용된 물과 유기물의 혼합체로 생각되며 물과 촉매로 각각의 알콕사이드의 가수분해가 끝난 수화물들이 침전물을 이루고 있으며 다음과 같은 반응이 이루어진 것이라 생각된다¹⁰⁾.



이상과 같은 침전물을 등결건조기로 건조하면 흰색 건조분말이 얻어진다.

또한 겔은 알코올과 같은 유기용매의 첨가없이 알콕사이드와 물의 혼합으로 제조될 수 있다. 왜냐하면 가수분해 반응의 부산물로 제조된 알코올이 초기 상분리 계를 균질화하기에 충분하기 때문이다¹⁰⁾. Fig. 2는 알콕사이드를 가수분해하여 얻은 cordierite의 열분석 결과이다. 시차열분석 곡선을 보면 A분말의 경우에 1090°C 부근에서 β-quartz의 결정상에 의한 발열피크와 1190°C

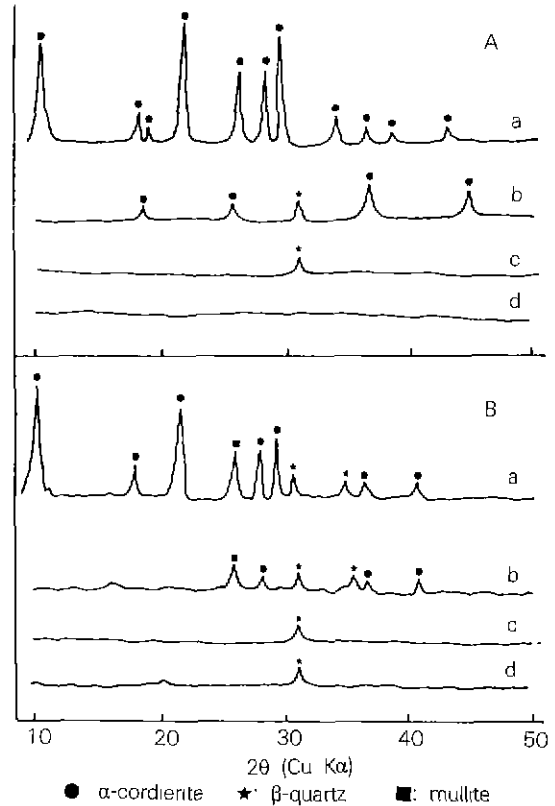


Fig. 3. XRD patterns of A and B powders fired at different temperatures. (a) 1300°C (b) 1200°C (c) 1100°C (d) 1000°C

부근에서의 α-cordierite의 결정상에 의한 발열피크가 나타나며 B분말의 경우에 990°C 부근에서의 β-quartz의 결정상에 의한 발열피크와 1200°C 부근에서 mullite 및 α-cordierite의 결정상에 의한 발열피크가 나타났다. 이러한 결과는 XRD 분석결과에 의하여 확인되었다.

Fig. 3은 알콕사이드를 가수분해하여 얻은 cordierite의 소결 온도별 XRD 분석결과이다. 열처리온도가 증가함에 따라 cordierite는 β-quartz와 mullite 및 α-cordierite로 점진적인 상전이를 이루고 있다. B분말에서는 1000°C에서 β-quartz의 상이 나타나고, 1200°C에서 mullite와 α-cordierite 상이 나타난다. 1300°C에서도 β-quartz상 및 mullite와 α-cordierite상이 공존함을 알 수 있다. A분말에서는 1000°C까지는 비정질상태이고 1100°C에서 β-quartz상이 나타나며, 1200°C에서 α-cordierite상이 나타나고, 1300°C에서는 α-cordierite상만이 존재함을 알 수 있다. 이상과 같은 XRD 결과는 유기용매를 사용하여 알콕사이드로부터 제조된 α-cordierite 분말제조와 유사한 결과임을 알 수 있다¹⁰⁾.

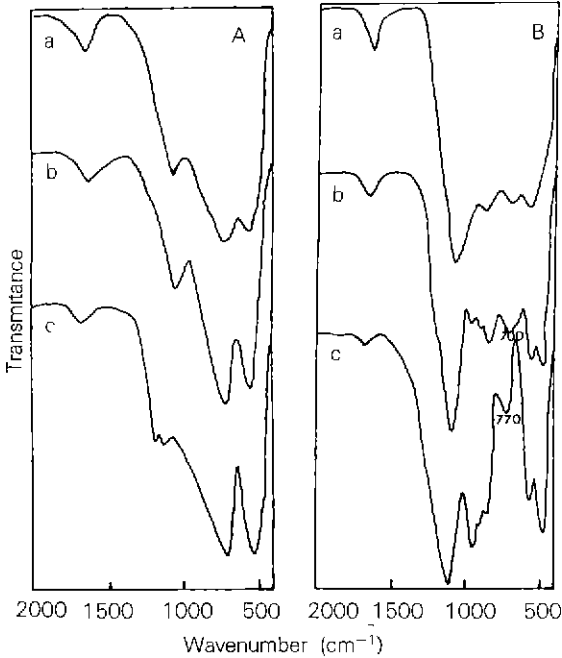


Fig. 4. FT-IR spectra of A and B powders fired at different temperatures. (a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C

따라서 유기용매없이 물만을 사용하고 물의 pH를 3으로 조절하여 반응생성물을 동결건조시킴으로써 1200~1300°C 사이에서 X-선 분석상 α-cordierite상만이 합성되는 분말을 조제할 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 4의 A는 분말 A를 1000°C, 1100°C, 1200°C에서 소결한 후 측정된 FT-IR spectra 결과이다. 가열온도가 증가함에 따라 1636 cm⁻¹에서의 H-O-H bonding 흡수대는 감소를 보이며 magnesium-aluminium spinel에 따른 흡수밴드가 700 cm⁻¹와 520 cm⁻¹ 부근에 나타나며 1020 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Al에 따른 흡수대는 알루미늄 이온이 실리카내에 Si-O-Al network 구조를 형성하며 1169 cm⁻¹에서는 α-cordierite의 특성인 흡수대를 보여 주고 있다. 따라서 Mg-Al계 spinel과 SiO₂가 혼합된 원

자배열을 하고 있음을 알 수 있다^{1,2,7)}.

Fig. 4의 B는 분말 B를 1000°C, 1100°C, 1200°C에서 가열한 후의 FT-IR spectra 결과이다. 온도가 증가함에 따라 1636 cm⁻¹의 H-O-H bonding 흡수대는 감소하고 가열온도에 관계없이 1100 cm⁻¹ 부근에서는 Si-O-Si 신축진동에 따른 흡수대가 나타나며 890 cm⁻¹에서는 Mg-O band 흡수대가 나타나며 온도가 증가함에 따라 Si-O 변각에 따른 흡수대가 470 cm⁻¹ 부근에서 나타나며 700 cm⁻¹ 부근의 magnesium-aluminium spinel에 따른 흡수밴드는 사라지고 1200°C에서는 770 cm⁻¹에서 α-cordierite의 특성인 흡수밴드가 나타난다^{1,2,7)}. 그리고 550 cm⁻¹에서 octahedral Al-O 결합흡수대가 나타나며 930 cm⁻¹에서 tetrahedral Si-O 결합흡수대가 나타난다⁴⁾. Table 1은 가열온도에 따른 분말의 조성을 EDS로 측정된 결과이다. 소결온도가 1000°C에서 1100°C로 증가함에 따라 A분말은 MgO 조성이 감소하는 반면 Al₂O₃와 SiO₂ 조성이 증가하고, B분말은 MgO와 Al₂O₃ 조성은 증가하나 SiO₂ 조성은 감소한다. 이와 같은 약간의 조성변화가 발생하는 이유는 가열변화로부터 일어나는 결정화와 입자크기의 차이에 의한 Si, Al, Mg의 respective absorption coefficient의 차이에 의한 것으로 생각된다¹⁾. Fig. 6은 동결건조한 A, B분말을 900°C에서 하소하고 200 Kg/cm²의 압력으로 성형하여 각기 1000°C, 1100°C, 1200°C에서 열처리된 시료의 SEM 사진이다. 온도가 증가함에 따라 기공의 크기 및 양이 현저히 줄어드는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과가 일어나는 이유 중의 일부는 온도의 증가에 따른 탈수와 유기물 탈리현상에 따른 기공변화 및 축합반응에 따른 기공의 변화로 생각되어진다. Fig. 7은 가열온도에 따른 A와 B분말의 TEM 사진이다. 분말의 aggregation이 심하며, 1200°C로 온도가 증가함에 따라 α-cordierite에 의한 hexagonal 상으로의 전이를 확인할 수 있다.

Table 2는 열처리 온도변화에 따른 A와 B분말의 비유전상수 값이다. 비유전상수 값은 가열온도가 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 보인다. A분말의 비유전상

Table 1. Results of EDS Analysis of A and B Powders Sintered at 1000°C and 1100°C for 4 hrs

Powders	Temp. (°C)	MgO (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	SiO ₂ (wt.%)
A	1000	13.0	34.1	52.9
	1100	11.0	35.2	53.8
B	1000	10.6	37.4	52.0
	1100	11.7	39.8	48.5
Stoichiometry		13.78	34.86	51.36

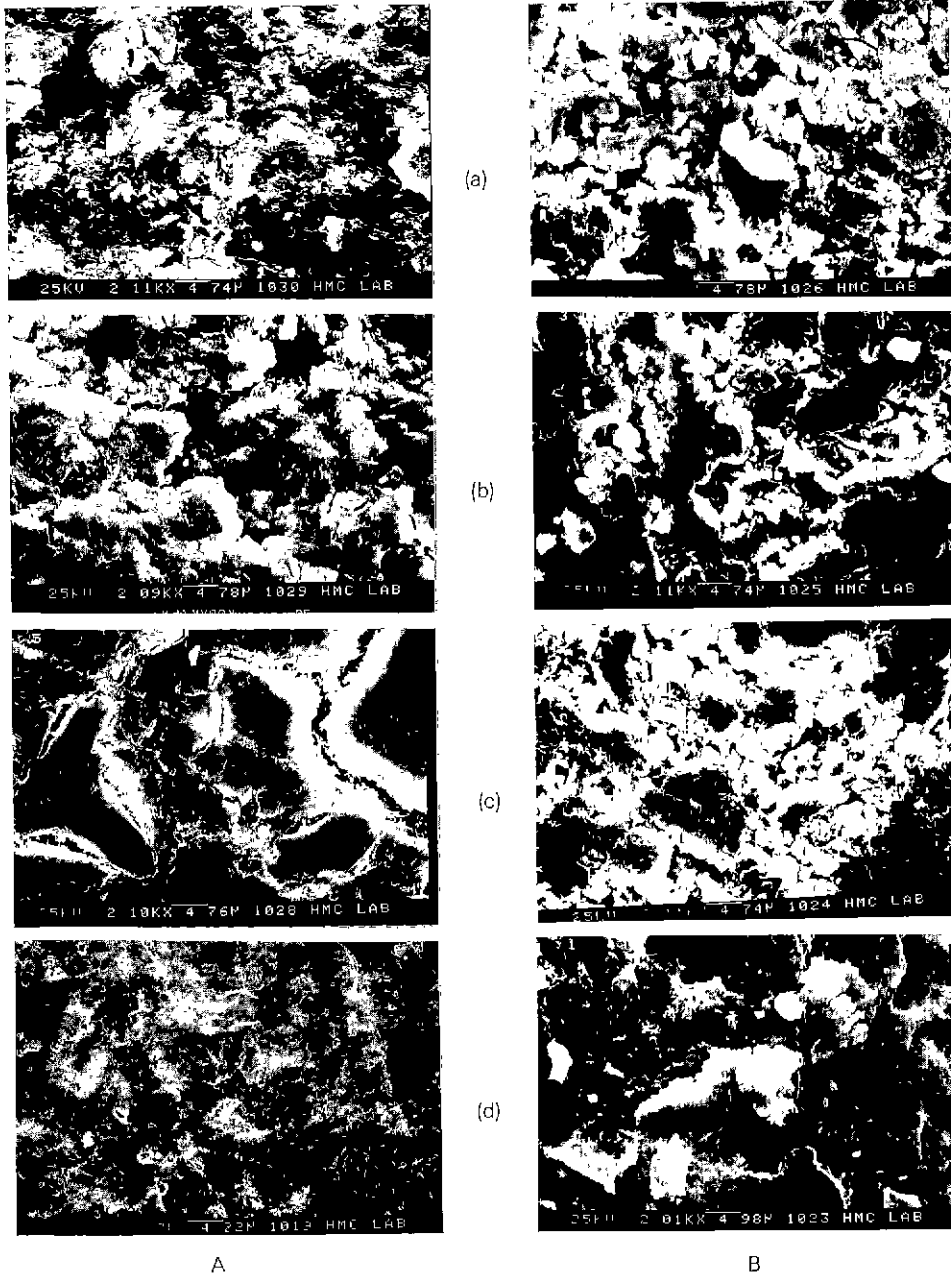


Fig. 5. SEM photographs of surfaces of A and B powder compacts fired at different temperatures.
 (a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C

수값은 5.39~5.59로 다소 높은 값을 나타내고 있으며 B분말은 3.37~4.87로 A분말보다 낮은 비유전상수값을 나타내는데 이것은 1300°C 까지도 잔존하는 β -quartz상의 낮은 비유전상수 값의 영향으로 생각되어진다.

이상과 같은 모든 결과에서 촉매의 종류에 따라 산성

촉매보다는 알칼리성 촉매가 불완전한 가수분해를 하는 것을 알 수 있다^{5,9)}.

4. 결 론

Sol-Gel법에 의한 cordierite 합성시 유기용매 대신에

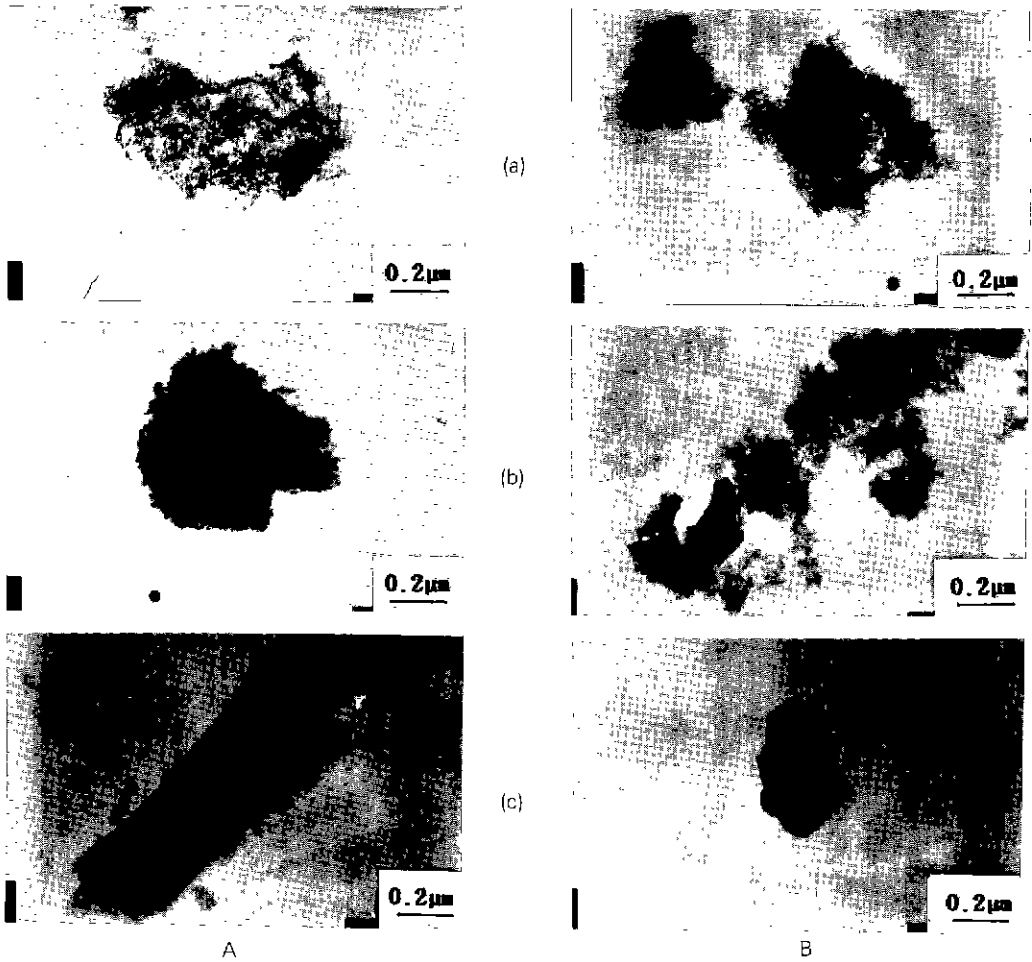


Fig. 6. TEM photographs of A and B powders fired at different temperatures.
 (a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C

Table 2. Results of Dielectric Constants of A and B Samples Sintered at Different Temperatures

Samples	Temp. (°C)	Er
A	1000	5.57
	1100	5.39
	1200	5.68
	1300	5.59
B	1000	3.37
	1100	3.44
	1200	4.42
	1300	4.87

물만을 사용하고 이 물의 pH를 3과 11로 조절하여 반응생성물을 동결건조시켜 cordierite 합성용 분말을 제조하였다. 이 실험 연구에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 유기용매를 사용하지 않고도 알콕사이드를 원료로 하여 cordierite 합성용 분말을 제조할 수 있었으며 이 분말의 α-cordierite 결정화 온도는 약 1200°C였다.

2. XRD 측정에서 산성촉매를 사용하여 cordierite 분말을 제조한 것은 α-cordierite 단일상으로서의 전이가 1300°C에서 완료됨을 확인할 수 있으나 알칼리촉매를 사용하여 cordierite 분말을 제조한 것은 1300°C까지 α-cordierite, mullite, β-quartz상이 공존하였다.

3. 비유전상수값은 알칼리성 촉매하에서 제조된 분말

의 비유전상수가 3.37~4.87로 산성촉매하에서 제조된 분말의 비유전상수 5.39~5.59보다 낮은 비유전상수값을 보였다.

4. 알콕사이드를 원료로한 코디어라이트 제조시 촉매로는 알칼리성 촉매보다는 완전한 가수분해를 하는 산성촉매가 유리하다.

REFERENCES

1. H. Suzuki, "Preparation of Cordierite from Metal Alkoxides(part1)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95**(2), 163-169 (1987).
2. M. Nogami, S. Ogawa, K. Nagsaka, "Preparation of Cordierite Glass by the Sol-gel Process," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4339-4342 (1989).
3. M.D. Rigtcrnk, "Advances in Technology of the Cryochemical Process." *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(2), 158-162 (1972).
4. K.J.D. Mackenzie. "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite($3Al_2O_3$)," *J. Am Ceram. Soc.*, **55**(2), 68-71 (1972).
5. C. Bunker, W. Scherer, *Sol-Gel Science*, pp. 47-49, 127-130, 108-109, Academic press, 1990
6. P. Thomas, "Sol-gel Synthesis, Sintering and Properties of a Potassium Substituted Cordierite," *J. Mater. Sci. LETT.*, **8**(1), 52-54 (1989).
7. M.H. Han, K.C. Park, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(5), 625-630 (1990).
8. A. Paulic, *Ceramic Powder Science*, Vol. 21, pp. 121-129. The American Ceramic Society, Inc., 1987.
9. M.H. Han, K.C. Park. "Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (II)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(6), 777-782 (1990).