

부분 가수분해된 AlN 분말로부터 산질화 알루미늄(AION)의 합성 및 소결

김두영 · 최상욱 · 남건태
인하대학교 무기재료공학과
(1994년 7월 16일 접수)

Synthesis of AION from Partially Hydrolyzed AlN Powder and its Sintering

Doo-Young Kim, Sang-Wook Choi and Gun-Tae Nam
Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.
(Received July 16, 1994)

요 약

질화 알루미늄의 가수분해는 반응수의 첨가량이 1000 ml→100 ml로 적어질수록, 또는 반응 시간이 1 hr→24 hrs로 길어질수록 반응이 잘 진행되었다. 이 반응의 초기에는 비정질 알루미늄 수화물이 생성되었으나 반응이 진행됨에 따라 이것은 bayerite(80°C 이하) 또는 pseudo-boehmite(80°C 이상)로 변환되었다. 부분 가수분해된(60°C, 8 hrs, 200 ml) 분말을 1700°C 에서 4시간 또는 1750°C 에서 30분 동안 유지함으로써 단상의 산질화 알루미늄을 합성 할 수 있었다. 이 AION에 1 wt%의 Y₂O₃를 첨가, 성형한 후 1900°C 에서 상압소결한 시편은 상대밀도가 98%이었으며, 두께 0.8 mm로 표면 연마한 것의 가시광선 영역에서의 투광율은 68%이었다.

ABSTRACT

The hydrolysis of aluminum nitride was increased gradually with increasing reaction time from 1 hrs to 24 hrs and/or with decreasing the addition of the reaction water from 1000 ml to 100 ml. Amorphous aluminum hydrate, formed in the beginning of the reaction, was transformed to bayerite and to pseudoboehmite at below and above 80°C, respectively. Aluminum oxynitride was synthesized by heating the partially hydrolyzed aluminum nitride at 1700°C for 4 hrs or at 1750°C for 30 min. AION specimen with 1 wt% of Y₂O₃ that was molded and then sintered pressurelessly at 1900°C, exhibits 98% of the theoretical density and a translucency of 68% in the visible ray zone.

1. 서 론

단상의 산질화 알루미늄(AION)을 Lejus¹⁾는 16~30 mol%의 AlN과 나머지 Al₂O₃를 1700°C 에서, McCauley²⁾는 27~40 mol%의 AlN과 나머지 Al₂O₃를 1850°C 의 상압에서, Sakai³⁾는 비슷한 조성으로 1850°C 와 8 MPa 가압하에서 각각 합성하였다.

그러나 본 연구에서는 앞서의 산질화 알루미늄의 합성 방법과는 달리 혼합균일성을 극대화하기 위하여 열역학적으로 가수분해가 자발적으로 일어나는 질화 알루미늄의 특성을 이용하였다. 즉, 질화 알루미늄을 가수분해 조건(반응수의 양, 반응 시간, 반응 온도)을 변화시켜

부분 가수분해를 행하면 표면에는 수산화 알루미늄이 형성되고, 내부에는 질화 알루미늄이 잔존한 분말을 얻을 수 있으며, 이것을 고온에서 고상반응시킴으로써 산질화 알루미늄을 합성하고자 하였다.

또한, 합성된 산질화 알루미늄에 소결조제로 1 wt%의 Y₂O₃를 첨가하여 성형한 후 1600~1900°C 온도 범위에서 100°C 간격으로 30분 동안 상압소결하여 투광성 산질화 알루미늄 소결체를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 시편제조

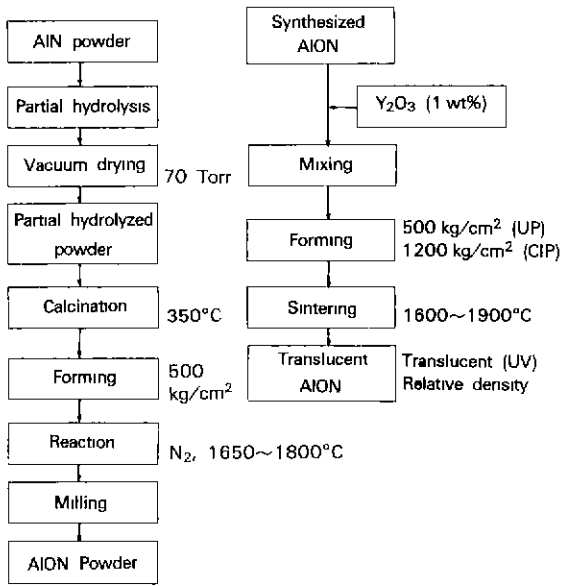


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of translucent AION.

원료는 순도가 98% 이상인 AlN 분말(Aldrich社)을 사용하였는데, 이 분말의 평균 입자크기는 1.1 μm이다.

본 연구의 AION의 합성과 소결공정은 Fig. 1과 같다. 즉 밀폐된 합성 용기내에 AlN 분말과 증류수를 넣고 일정온도에서 교반함으로써 가수분해시켜 AlN과 수산화알루미늄이 공존하는 분말을 얻었다. 이것을 350°C에서 결정수를 탈수시킨 후 일축가압과 등압으로 성형하여 상압의 질소 분위기하 1650~1800°C에서 열처리하였다. 이렇게 하여 얻은 단상의 AION을 마노유발로 30분 동안 분쇄한 후, 소결조제인 Y₂O₃(1 wt%)를 첨가하여 1600~1900°C의 온도에서 30분간 유지하여 AION소결체를 제조하였다.

2.2. 측정 및 관찰

생성물의 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Philips社, PW1710形)을 행하였고, 부분 가수분해된 AlN 분말의 입자 형태와 고온 반응후 형상의 변화를 주사전자현미경(Hitachi社, X-650形)으로 관찰하였다.

그리고 가수분해 생성물의 탈수 거동과 결정상의 전이 관계를 알아보기 위하여 상온에서 1300°C까지 공기 중에서 10°C/min의 승온 속도로 시차 열분석을 하였다.

AION 소결체의 특성으로서 부피비중을 아르키메데스 법으로 측정하여 참비중과의 비로서 상대밀도를 계산하였고, AION의 투광도는 UV visible 측정장치를 이용하여

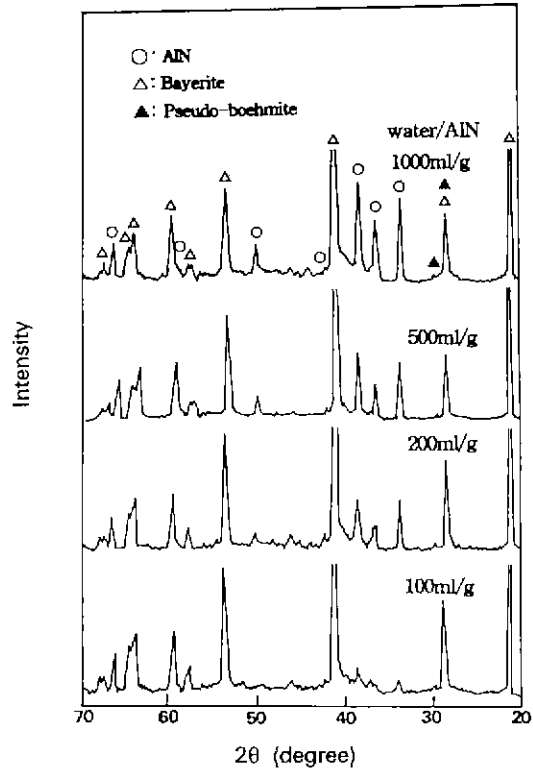


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of aluminum nitride powders hydrolyzed with various amounts of distilled water (hydrolysis condition: 60°C, 8 hrs).

파장 900~350 nm 범위 내에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. AlN 분말의 가수분해

3.1.1. 가수분해 반응수의 변화

질화 알루미늄(AlN) 분말이 가수분해 반응수 양의 변화에 따라 생성되는 광물상을 알아보기 위하여 가수분해 온도와 시간을 60°C와 8시간으로 고정하고, 가수분해시켜 얻은 생성물을 X-선 회절분석한 결과는 Fig. 2, 입자의 주사전자현미경 사진은 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에 의하면 가수분해 수의 양이 1000 ml/g에서 100 ml/g로 감소함에 따라, AlN 피이크는 감소하고 bayerite 피이크는 증가함을 알 수 있었다.

알루미늄 금속염을 출발원료로 사용한 침전법의 경우, pH 7 이하에서는 비정질 알루미늄 수화물, pH 8~9에서는 pseudo-boehmite, pH 10 이상에서는 bayerite, nords-

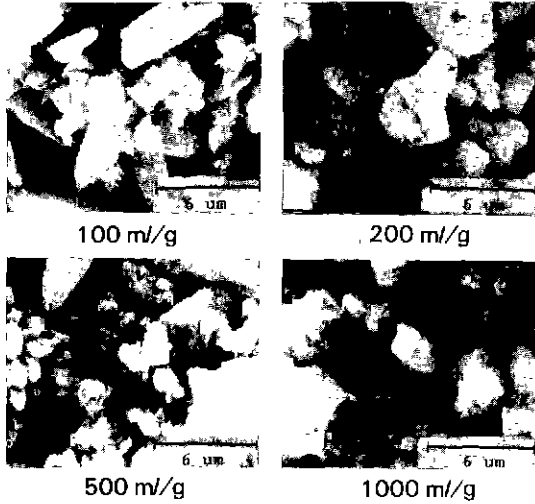


Fig. 3. Scanning electron micrographs of AlN powder hydrolyzed with various amounts of distilled water (hydrolysis condition: 60°C, 8 hrs).

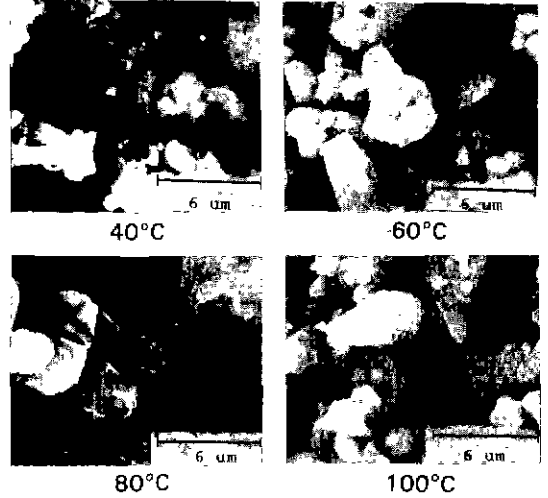


Fig. 5. Scanning electron micrographs of AlN powder hydrolyzed at various hydrolysis temperatures for 8 hrs (hydrolysis condition: distilled water/AlN: 200 ml/g).

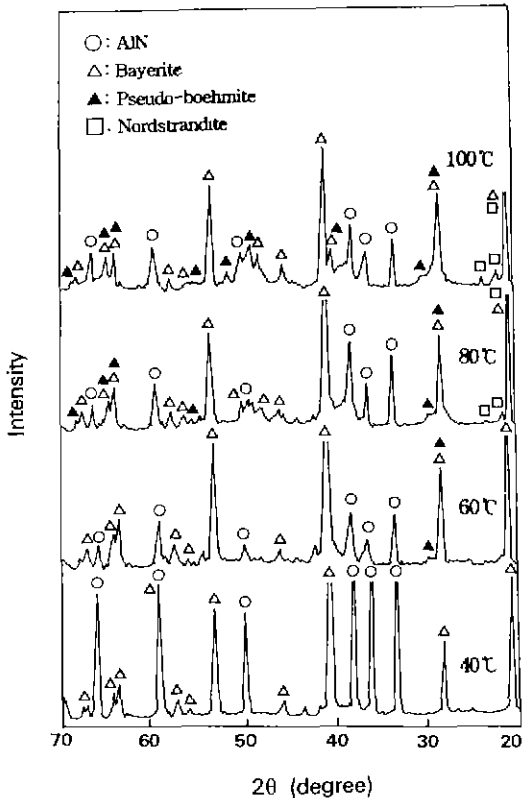


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of aluminum nitride powders hydrolyzed at various temperatures for 8 hrs (hydrolysis condition: distilled water/AlN: 200 ml/g).

trandite, gibbsite 등의 삼 수화물과 pseudo-boehmite가 각각 생성된다⁴⁾고 한다.

질화 알루미늄은 가수분해 반응수의 양이 1000 ml/g에서 100 ml/g으로 감소함에 따라 가수분해시 AlN 1g당 방출되는 암모니아 가스의 양은 일정하더라도 물의 단위부피당 용해되는 암모니아는 증가되어 pH를 올리는 요인이 될 수 있다.

따라서 질화알루미늄의 가수분해에서도 알루미늄 알콕사이드의 경우와 마찬가지로 OH⁻기의 농도가 증가함으로써 용해-재석출 과정이 용이하게 일어나 알루미늄 삼 수화물의 결정 성장을 촉진⁵⁾시키기 때문에 알루미늄 삼 수화물인 bayerite 피크가 크게 성장한 것으로 생각된다.

Fig. 3의 주사현미경 사진에서도 반응수 양이 감소할수록 비정질 알루미늄 수화물에 비해 주상인 bayerite의 결정성이 발달되고 있음을 볼 수 있다.

3.1.2. 가수분해 온도의 영향

가수분해 반응 온도가 가수분해 반응에 미치는 영향을 알아 보기 위하여 가수분해 반응수의 양과 시간을 200 ml/g, 8시간으로 고정시키고 반응 온도에 따라 가수분해를 행한 분말들의 X-선 회절패턴을 Fig. 4에 나타내었다.

가수분해 온도가 증가함에 따라 AlN이 소멸되는 반면, bayerite가 성장되고 있음을 알 수 있었다. 이는 AlN의 가수분해 반응 온도가 상승됨에 따라 생성된 비정질

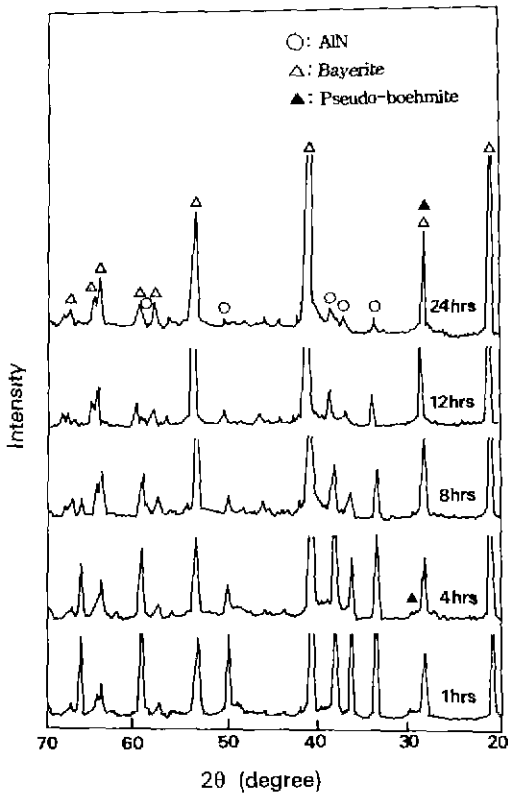


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of aluminum nitride powders hydrolyzed at 60°C for various times (hydrolysis condition: distilled water/AlN: 200 ml/g).

알루미늄 수화물 또한 가수분해 온도가 60°C 에 비해 80°C, 100°C 에서 가수분해된 분말에서는 pseudo-boehmite가 다소 생성된 것을 볼 수 있었는데, 이 pseudo-boehmite는 AlN입자의 표면에 형성하여 층을 이루므로 AlN의 가수분해 반응을 억제한다⁴⁾고 한다. 이러한 사실은 같은 조건에서 관찰한 주사전자현미경 사진 Fig. 5에서 확인할 수 있었다. 즉 반응온도가 올라갈수록 입자 표면에 작은 입자의 연속체인 pseudo-boehmite층이 덮여 있음을 볼 수 있다.

3.1.3. 가수분해 시간의 영향

가수분해 시간이 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가수분해 반응수의 양과 온도를 200 ml/g, 60°C 로 고정하고 가수분해 반응시간에 따라 얻어진 분말의 X-선 회절도를 Fig. 6에 나타내었다.

Bowen⁷⁾ 등에 의하면 AlN 분말의 가수분해는 실온에서 16시간만에 bayerite가 생성되고 그 이후에는 성장

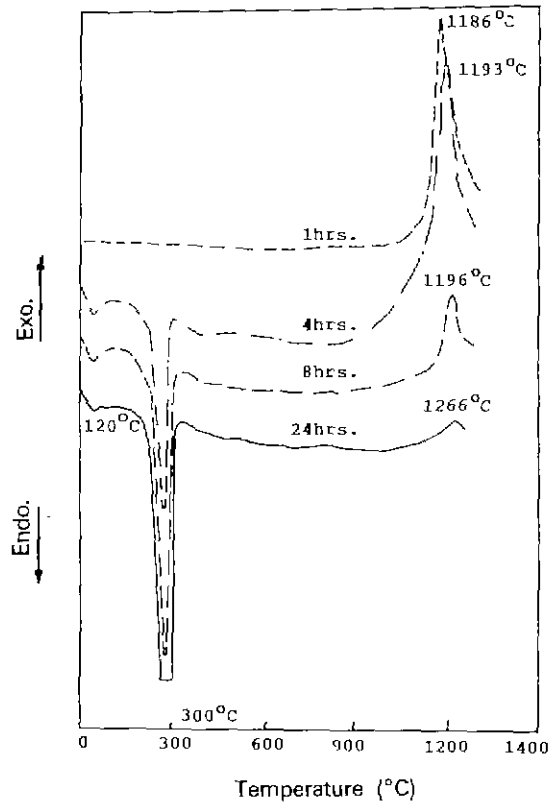


Fig. 7. DTA curves of AlN powders hydrolyzed at 60°C for various times (heating rate: 10°C/min).

한다고 하였다. 그러나 이 그림에서는 bayerite의 생성은 60°C 이지만 1시간만에 크게 성장하였음을 관찰할 수 있었으며, 반응시간이 경과됨에 따라 AlN의 피이크는 작아지고 반면 알루미늄 삼수화물의 결정 성장이 촉진되고 있음⁸⁾을 보여준다.

가수분해 반응 온도를 60°C 로 하고 반응 시간을 달리하여 얻은 분말의 시차 열분석 결과는 Fig. 7과 같다. 이 곡선으로부터 120°C 와 300°C 에서 흡열 피이크, 1200°C 부근에서의 발열 피이크를 각각 나타내고 있다. Mackenzie⁹⁾ 등에 의하면 bayerite의 결정수 탈수 온도는 300°C 부근이고, α-Al₂O₃로의 전이에 의한 발열피이크는 1200°C 부근이라 한다. Bartheleme¹⁰⁾ 등에 의하면 AlN 분말의 산화는 900°C 이상에서부터 시작되며, 이것은 1100~1200°C 에서 α-Al₂O₃로 급격히 산화된다고 한다.

가수분해 시간이 짧은 분말일수록 결정화온도가 낮고, 피이크의 세기가 크게 나타났는데, 이것은 미반응의 AlN 입자의 산화와 α-Al₂O₃의 전이 때문인 것으로 보인다.

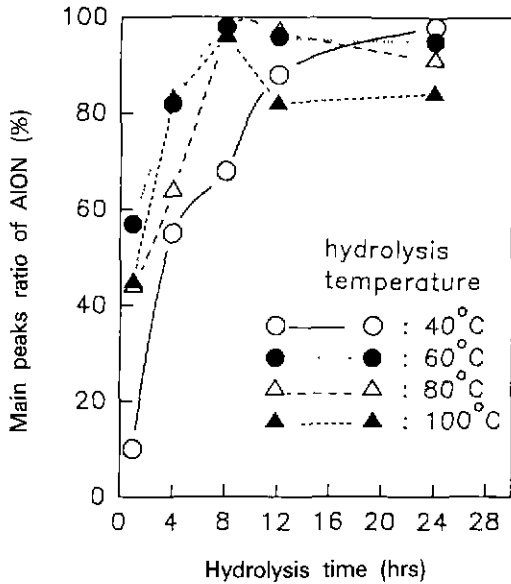


Fig. 8. Amount of formed AION, calculated from XRD main peaks intensities of specimens which were synthesized at 1800°C for 30 min as a function of hydrolysis time.
main peaks ratio of AION: $(I_{\text{AlON}(311)} / (I_{\text{AlON}(311)} + I_{\text{AlN}(100)} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3(113)}))$

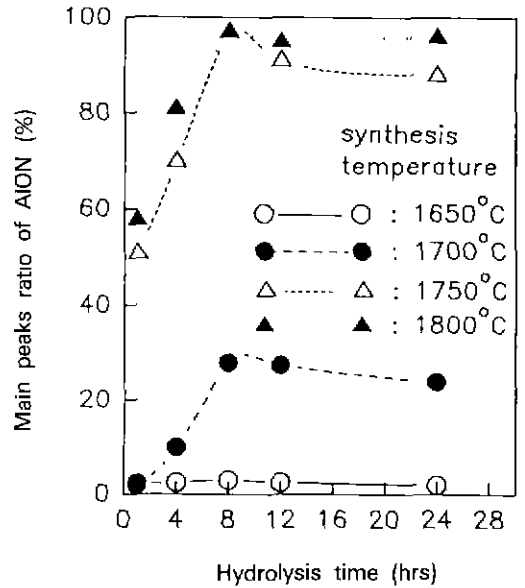


Fig. 9. Amount of formed AION, calculated from XRD main peaks intensities of specimens which were partially hydrolyzed at 60°C for 8 hrs and then synthesized at 1650°C up to 1800°C for 30 min.
main peaks ratio of AION: $(I_{\text{AlON}(311)} / (I_{\text{AlON}(311)} + I_{\text{AlN}(100)} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3(113)}))$

3.2. 부분 가수분해된 분말 Al(OH)₃-AlN로부터 AION 합성

3.2.1. 가수분해 온도와 시간의 영향

부분 가수분해된 분말로부터 AION의 최적 합성 조건을 규명하기 위하여 가수분해 온도와 시간에 따라 부분 가수분해된 분말을 1800°C, 30분 고온에서 반응시켜 합성하였다. 이 결과 얻어진 시편의 AION 합성량은 X선 회절분석을 이용하여 AION, Al₂O₃, AlN의 주 피크비 ($I_{\text{AlON}(311)} / (I_{\text{AlON}(311)} + I_{\text{AlN}(100)} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3(113)})$)에 의해 계산하여 Fig. 8에 나타내었다. 40°C에서는 24시간 동안 부분 가수분해한 분말에서만 단상의 AION을 볼 수 있지만, 가수분해 온도를 60~100°C로 하고 유지시간을 8시간으로 하여 부분 가수분해한 분말을 고온반응 하여 얻은 시편에서 모두 단상의 AION을 관찰할 수 있었다. 그러나 유지시간이 길어짐에 따라 AION의 생성량은 약간씩 줄어들었는데, 그 경향은 가수분해온도 100°C의 것이 가장 심하였다. 유지시간이 길어짐에 따라 남아있는 AlN의 함량이 적어져서 AION형성에 부족하기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구에서 행한 가수분해의 최적조건에서 남아 있는

AlN의 함량은 7.4~9.0%이었는데, 이것은 AION 합성의 일반적 조성비인 AlN 7~20% 범위^{2,3)} 포함된다.

3.2.2. 합성온도의 영향

부분 가수분해된 분말을 합성온도에 따라 최적 조건을 규명하기 위하여 60°C, 8시간 부분 가수분해된 분말을 1650~1800°C의 온도 범위 내에서 50°C 간격으로 30분간 반응을 행하였다. 이 결과 얻어진 시편의 AION 합성량은 3.2.1결과 같은 방법으로 계산하여 Fig. 9에 나타내었다. 1750°C 이상의 온도에서 단상의 AION이 합성되었는데, 이는 다른 방법으로 AION을 합성한^{2,3,10)} 온도보다 약 100°C 낮은 온도로서 가수분해시 AlN 표면의 파괴와 stirrer의 효과로 Al₂O₃와 AlN이 균일하게 혼합되었고, 또한 가수분해 반응시 입자 붕괴로 인하여 미세해여지고, 또한 비표면적의 증가 때문인 것으로 생각된다.

3.2.3. 유지시간의 영향

60°C에서 8시간 부분 가수분해된 분말을 1700°C와 1750°C에서 유지시간을 달리하여 반응을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 유지시간에 비례하여 생성된 AION의 양은 거의 직선적으로 증가하여 4시간

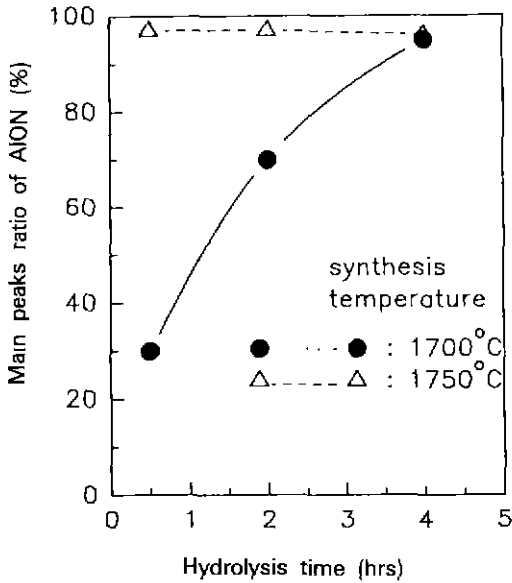


Fig. 10. Amount of formed AION, calculated from XRD main peaks intensities of specimens which were partially hydrolyzed at 600°C for 8 hrs and then synthesized at 1700°C and 1750°C as a function of holding time for synthesis. main peaks ratio of AION: $(I_{\text{AlON}(311)} / (I_{\text{AlON}(311)} + I_{\text{AlN}(100)} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3(113)}))$

후에는 거의 반응이 완료(98%)되었으며, 이러한 결과는 Al_2O_3 와 AlN을 출발원료로 하여 합성한 AION에 비하여 짧은 유지시간에 합성된 것인데, 이는 가수분해로 인한 입자의 비표면적 증가와 stirrer의 작용에 의한 균일한 혼합성과 입자붕괴에 기인한 것으로 생각된다.

3.3. 투광성 AION의 제조 및 소결 특성

3.3.1. 상대 밀도

AION을 합성하기 위한 최적 조건(16~40 mol%AlN) 중에서 가수분해 온도와 시간은 60°C, 8시간 합성 조건은 1750°C, 30분 유지하여 AION을 합성하였다. 합성된 AION에 소결조제로 Y_2O_3 를 각각 0, 1 wt% 첨가하여 1600~1900°C의 온도범위에서 100°C 간격으로 30분간 상압소결을 행하였다.

이 결과 얻어진 소결온도 변화에 따른 상대밀도를 Fig. 10에 나타내었다. 합성된 AION에 소결조제를 첨가하지 않고 소결한 시편의 경우, 소결온도가 상승됨에 따라 상대밀도가 55%에서 84%까지 거의 직선적으로 변화하였으며, 비교적 낮은 상대밀도를 나타내었다. 그러나 Y_2O_3 를 1 wt% 첨가한 시편에서는 소결조제가 고온에서

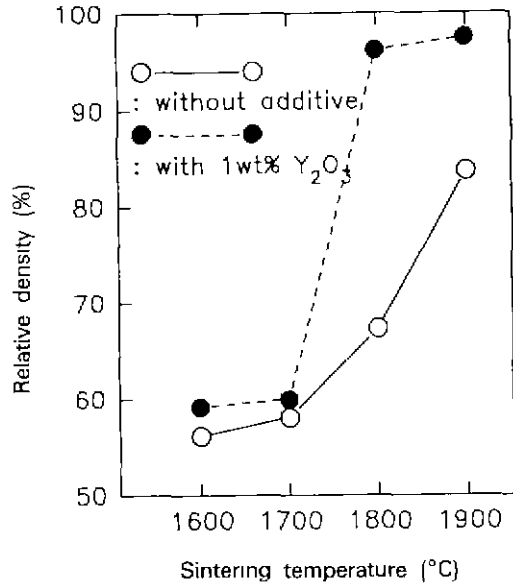


Fig. 11. Comparison of Relative densities of pressurelessly sintered AION bodies with/without the addition of 1 wt% Y_2O_3 (for 30 min in N_2 gas for synthesized AION).

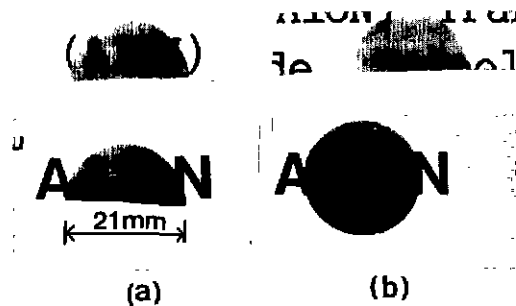


Fig. 12. Appearance of translucent sintered AION specimens.

(a) AION + 1 wt% Y_2O_3 (1800°C, 30 min)

(b) AION + 1 wt% Y_2O_3 (1900°C, 30 min)

액상을 형성하여 소결에 관여하였기 때문에 소결온도가 증가함에 따라 60%에서 98%로 증가되었다.

3.3.2. 투광성 AION의 제조

합성된 AION에 Y_2O_3 를 1 wt% 첨가하여 1800°C, 1900°C로 각각 30분간 유지하여 상압소결한 시편편을 경면연마한 AION의 투광성을 Fig. 11에 나타내었다. 1900°C로 상압소결한 소결체의 두께를 0.8 mm로 하여 투광율을 측정된 결과 68%를 나타내었다.

4. 결 론

질화알루미늄(AlN)을 부분 가수분해 하여 열처리 함으로써 산질화알루미늄($AlON$)을 제조 하였으며, 이를 상압소결하여 투광성 산질화 알루미늄을 제조하였다.

1. 질화 알루미늄의 가수분해 온도는 $60^{\circ}C$ 가 적당하였으며, 이 반응은 반응수의 양이 적어질 때(1000 ml \rightarrow 100 ml) 더 많이 진행되었다.

2. 가수분해 초기에는 비정질 알루미늄 수화물이 생성되었고 반응이 진행됨에 따라 $80^{\circ}C$ 이하에서는 주로 bayerite가 되었으며, 그 이상에서는 주로 pseudo-boehmite가 AlN 표면에 생성되어 가수분해 반응을 억제시켰다.

3. 질화 알루미늄을 $40^{\circ}C$ 에서 24시간, 또 $60^{\circ}C$ 에서 8시간 가수분해한 것이 $AlON$ 생성에 알맞은 조성이었다.

4. 이 조건에서 부분 가수분해된 분말을 $1750^{\circ}C$ 에서 30분, $1700^{\circ}C$ 에서 4시간 유지하여 98% 이상의 산질화 알루미늄을 합성할 수 있었다.

5. 합성된 $AlON$ 분말에 1 wt% Y_2O_3 를 첨가하고 $1800^{\circ}C$ 와 $1900^{\circ}C$ 에서 소결한 것이 97%와 98%의 상대밀도를 나타내었다.

6. 소결체의 두께를 0.8 mm로 표면 연마한 후 가시광선 영역에서 68%의 투광율을 나타내는 투광성 산질화 알루미늄($AlON$)이 제조되었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단 육성지정 연구과제(91-05-01-2) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Lejus, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **1**, 53-95 (1864).
2. J.W. McCauley, N.P. Corbin, "Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel ($AlON$)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(9-10), 476-479 (1979).
3. T. Sakai, "Hot-Pressing of the $AlN-Al_2O_3$ System," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **86**(3), 125-130 (1978).
4. A. Abid, R. Bensalem, B.J. Sealy, "The Thermal Stability of AlN ," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1301-1304 (1986).
5. 홍기곤, 이홍립, "침전법으로 '제조한 Alumina 분말의 특성(1): 알루미늄 수산화물," 한국요업학회지, **25**(2), 111-116 (1988).
6. B.E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion," *J. Appl. Chem. Biotech.*, **83**, 803-809 (1973)
7. 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).
8. R.C. Mackenzie, G. Berggren, "Oxides and Hydroxides of Higher-Valency Element," Differential Thermal Analysis, Ed. by R.C. Mackenzie, Academic Press Inc., London, pp. 281 (1978).
9. P. Bartheleme, F. Ansoerge, M. Kulg, T. Hofmann, C. Russel, "The Sintering and Oxidation Behavior of Aluminum Nitride," Euro-Ceramics Vol I, Processing of Ceramics, Ed. by G.d. With et al., Elsevier Applied Science Co., pp. 479-483 (1989).
10. G. Long, L.M. Foster, "Crystal Phases in the System Al_2O_3-AlN ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(6), 255-258 (1961).