

Al-AIN계 질화반응에 대한 표면개질 및 첨가제의 영향

유재영[†] · 김용남* · 황명익* · 박정현*

한국과학기술정보연구원 부품소재정보실

*연세대학교 세라믹공학과

(2003년 2월 8일 접수; 2003년 3월 4일 승인)

Effect of Surface Modification and Additives on Nitridation of Al-AIN System

Jae-Young Yoo,[†] Yong-Nam Kim,* Myung-Ick Hwang,* and Jeong-Hyun Park*

Material and Component Information Department, KISTI, Seoul 130-742, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received February 8, 2003; Accepted March 4, 2003)

초 록

Al, AlN 및 질화반응 촉진을 위한 첨가제로서 Li₂CO₃, Y₂O₃, CaCO₃를 혼합한 후 성형체를 제조하여 질소 분위기에서 열처리하였고, 용매 및 첨가제의 종류와 질화온도가 Al-AIN계의 질화반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 1.0 wt%의 oleic acid를 첨가한 ethanol을 혼합용매로 사용한 경우 Al과 AlN 입자의 표면개질 효과로 질화반응시 산화물 생성을 최소화시킬 수 있었다. 그리고 Al-AIN계에 Li₂CO₃ 또는 CaCO₃를 첨가한 경우 Y₂O₃를 첨가한 경우에 비하여 질화 열처리시 생성되는 산화물의 생성을 크게 억제시킬 수 있었다.

ABSTRACT

Al, AlN and additives such as Li₂CO₃, Y₂O₃ and CaCO₃ which promoted nitridation were mixed, formed and heat-treated in nitrogen atmosphere. The effect of solvent, additive and temperature on nitridation of Al-AIN system was studied. When ethanol containing 1 wt% oleic acid was used as a mixing solvent, the formation of oxide was minimized due to surface modification of Al and AlN particles. The addition of Li₂CO₃ or CaCO₃ as an additive extremely diminished the formation of oxide which formed during heat treatment for nitridation compared with the addition of Y₂O₃.

Key words : Al-AIN system, Nitridation, Oleic acid, Surface modification, Additive

1. 서 론

AlN은 열전도성, 전기저항, 유전강도가 높고 열팽창률이 낮으며 또한 유전특성, 내열성, 내식성이 우수하여 전자재료로서 많은 연구개발이 이루어지고 있다.¹⁻³⁾ 또한 고온강도, 내열충격성이 우수하기 때문에 구조재료 분야에서는 금속 용융용 도가니재 또는 질소, 수소 분위기로 사용되는 내화물 등에도 이용되고 있다. 그리고 우수한 열적 성질과 낮은 열팽창 특성으로 단일 성분 또는 복합 성분으로서 고온 안정성이 필요한 내열엔진 등에도 응용될 수 있다. 이와 같은 분야에 적용하기 위하여 물리적, 화학적 특성 증진을 위한 수단으로 AlN계 복합재료 개발에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다.⁴⁻⁶⁾

AlN 분말은 열역학적으로 불안정하여 대기 중의 H₂O

또는 O₂와 쉽게 반응한다. 특히 상대습도가 50% 이상이면 Al(OH)₃와 NH₃로 분해된다. 그리고 대기 중에 방치하면 5~10 nm의 표면 산화층이 형성되고, 약 300°C에 이르면 산화반응이 활발히 진행되며, 900°C 이상에서는 급격히 Al₂O₃와 N₂로 산화, 분해된다.^{1,4,7)} 표면 산화물은 AlN과 고용체를 형성하여 소결체의 열전도율을 저하시키는 원인이 되므로 AlN의 표면을 소수성으로 개질하여 화학적으로 안정화시키려는 많은 연구가 이루어져 왔다.⁸⁻¹³⁾ 기존의 연구들에서는 알코올, 카르복시산, 수지 등을 표면개질제로 사용하여 AlN 입자표면의 수산기들을 각종의 작용기로 치환시켜 소수성을 향상시켰다.^{10,13-15)}

본 연구에서는 AlN 소결체 제조에 있어서 반응소결(Reaction-Bonding)법의 적용 가능성을 살펴보기 위하여 상용 Al 분말을 어트리터(atritor)로 분쇄한 Al-AIN계 성형체를 질소 분위기에서 열처리하였다. 질화반응을 촉진하기 위하여 표면개질제의 첨가가 Al-AIN 성형체의 질화반응에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 그리고 성형체 내의 Al 입자들을 AlN으로 질화하는데 있어서 첨가제들

[†]Corresponding author : Jae-Young Yoo

E-mail : yoojy@kisti.re.kr

Tel : +82-2-3299-6130 Fax : +82-2-3299-6139

이 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험방법

평균입자크기가 39 μm 인 Al 분말(Junsei Chemical Co., Japan)을 4시간 동안 어트리션 밀링하였다. 용매로서 toluene(Duksan Pure Chemical Co.) 및 ethanol(Duksan Pure Chemical Co.)을 사용하였는데, 이때 표면개질제로서 oleic acid(Duksan Pure Chemical Co.)를 0~2.0 wt%를 첨가하였다. 분쇄시 알루미나 재질의 용기와 지르코니아(Y-TZP) 볼을 사용하였는데, 분쇄효율을 높이기 위하여 지름이 각각 3 mm와 5 mm인 두 종류의 지르코니아 볼을 50 vol%씩 혼합하여 사용하였다. 어트리터로 분쇄한 Al 분말을 80°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 FT-IR (JASCO FT/IR-300E, JASCO, Japan)로 분석하여 Al 분말의 표면상태에 대하여 살펴보았다. 건조된 Al 분말과 AlN 분말(H. C. Starck, Grade B, Germany)을 볼밀링하여 24시간 동안 혼합하였다. 볼밀링시 두 종류의 용매(100 wt% toluene 및 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid)를 선택하여 각각 사용하였다. Al과 AlN의 혼합비율은 부피비로 7:3으로 하였고, 질화반응을 촉진하고 산화물 생성을 억제하기 위하여 질화촉진제로서 Y_2O_3 (Aldrich Chemical Co., USA), Li_2CO_3 (Aldrich Chemical Co., USA), CaCO_3 (Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.)를 3 wt% 첨가하였다. 혼합분말을 80°C 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 0.8 g씩 칭량하여 지름이 15 mm인 원형 몰드에 채운 후 2,000 psi의 압력으로 일축가압 성형하였다. 그리고 치밀한 성형체를 제조하기 위하여 20,000 psi의 압력으로 냉간정수압 성형하였다. 펠렛 형태의 성형체를 튜브로(tube furnace) 내의 질소분위기에서 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C의 온도로 각각 5시간씩 질화처리하였다. 승온속도는 2°C/min로 하였으며, 질화분위기는 N_2 와 H_2 를 9:1의 부피비로 100 cc/min으로 흘려주어 조성하였다. 질화 열처리 후 XRD(Rint-2000, Rigaku, Japan)를 사용하여 상변화를 조사하였고, 주사전자현미경(S-2700, Hitach, Japan)으로 파단면의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al 및 AlN의 표면개질

금속이나 비산화물은 대기 중에서 표면이 산화되거나 분해되기 때문에 이를 억제하기 위하여 표면을 코팅하거나 개질시켜야 한다. 입자표면에 형성되어 있는 산화층은 Al-AlN계의 질화반응을 방해하고, 또한 분해되지 않고 잔류함으로써 물성저하를 유발할 수 있다. 그러므로 Al 및 AlN 표면을 소수성(hydrophobic)으로 개질하여 산화물을 유발할 수 있는 H_2O , OH, O_2 등의 흡착을 억제해야 한다.

본 연구에서는 용매로서 toluene($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)과 ethanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)을 선택하였고, 표면개질제로서 oleic acid($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)를 사용하여 표면개질제 첨가량에 따른 입자표면의 상태 변화를 살펴보았다.

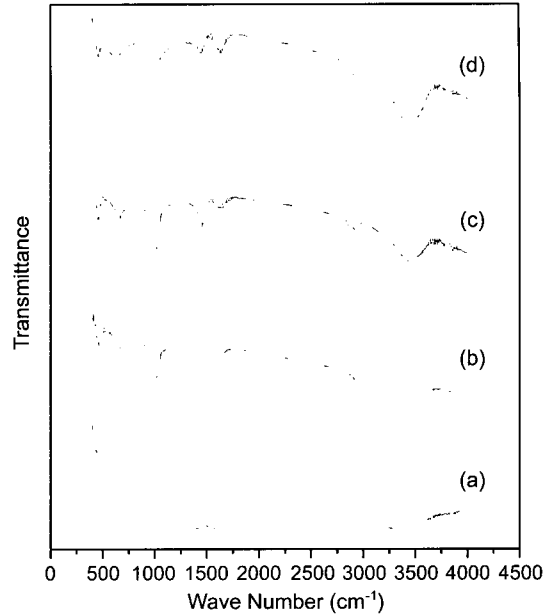


Fig. 1. FT-IR spectra of Al powder attrition-milled for 4 h with various solvent; (a) 100 wt% toluene, (b) 99.5 wt% toluene + 0.5 wt% oleic acid, (c) 99.0 wt% toluene + 1.0 wt% oleic acid, and (d) 98.5 wt% toluene + 1.5 wt% oleic acid.

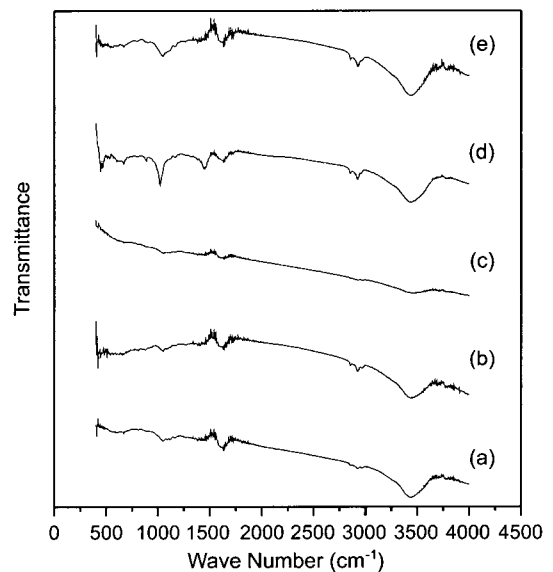


Fig. 2. FT-IR spectra of Al powder attrition-milled for 4 h with various solvent; (a) 100 wt% ethanol, (b) 99.5 wt% ethanol + 0.5 wt% oleic acid, (c) 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid, (d) 98.5 wt% ethanol + 1.5 wt% oleic acid and (e) 98.0 wt% ethanol + 2.0 wt% oleic acid.

Figs. 1과 2는 oleic acid 첨가량을 변화시킨 toluene과 ethanol을 용매로 하여 어트리션 밀링한 후 건조시킨 Al 분말에 대하여 FT-IR 분석을 실시한 결과이다. 두 종류의 용매 모두에 대하여 $1,750\text{ cm}^{-1}$ 이하와 $2,700\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 용매의 유기물 작용기가 결합하고 있음을 확인할 수 있었다. $650\sim 670\text{ cm}^{-1}$ 에서는 H-O-H, $1,400\sim 1,500\text{ cm}^{-1}$ 에서는 C-O의 결합이 관찰되었고, $1,625\sim 1,640\text{ cm}^{-1}$ 에서는 물 분자의 변형 피크가 나타났다. $2,850\sim 2,950\text{ cm}^{-1}$ 범위의 흡수 피크는 C-H 결합에 의한 것이었고, 940 cm^{-1} , $1,060\text{ cm}^{-1}$ 과 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 O-H 결합에 의한 것으로서 OH가 Al 표면에 흡착되어 있음이 확인되었다. 그러나 Al-O의 결합으로 보고¹¹⁻¹³⁾된 639 cm^{-1} 또는 $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크는 명확히 구분할 수가 없었다. 용매에 첨가된 oleic acid는 AlN과는 달리 Al 표면과 화학적 결합은 일으키지 않고, 물리적 흡착 또는 ethanol 내에 용해되어 Al을 피복시킴으로써 산화를 억제한다고 알려져 있다.¹⁶⁾ Fig. 1을 살펴보면 oleic acid 첨가량이 증가할수록 Al 입자표면에 흡착하는 OH 등이 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 H와 O를 포함한 oleic acid 분자들의 흡착량이 증가하였기 때문으로 판단된다. 그리고 Fig. 2에서는 1.0 wt%의 oleic acid를 첨가한 경우가 입자표면의 흡착량이 가장 적은 것으로 확인되었다. 1.0 wt% 미만의 oleic acid는 모든 Al 입자표면을 완전히 코팅하기에 그 양이 부족하여 대기와 반응 때문에 OH 등의 흡착량이 증가한 것이고, 1.0 wt% 이상부터는 과량의 oleic acid 분자들의 흡착에 의하여 흡착량이 다시 증가한 것이라고 생각된다. 따라서 불밀링하여 Al과 AlN을 혼합할 때에는 100 wt% toluene 또는 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid의 두 가지 용매만 사용하였다.

3.2. 질화반응에 대한 표면개질제 첨가의 영향

Figs. 3과 4는 Al-AlN 혼합분말로 이루어진 성형체를 각기 다른 온도에서 질화시킨 후의 XRD 분석 결과이다. 100 wt% toluene을 용매로 사용한 경우(Fig. 3)가 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid를 혼합용매로 사용한 경우(Fig. 4)와 비교하여 저온에서 생성된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 양과 고온에서 생성된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 양이 훨씬 많았는데, 이것은 ethanol에 첨가된 oleic acid에 의하여 표면이 개질되었기 때문이라고 판단된다. Oleic acid 분자에 의하여 Al과 AlN 입자 표면이 소수성화하여 표면에 흡착되어 있는 H_2O , OH, O_2 등이 감소하였기 때문에 열처리시 산화물의 생성량이 감소한 것이다. 질화반응시 생성된 산화물은 질소기체와 함께 불순물로서 소량 투입된 산소나 수증기와의 반응에 의해서 생성되기 보다는 입자표면에 흡착되어 있었던 H_2O , OH, O_2 등과의 반응에 의하여 생성된 것이다. H_2O , OH, O_2 등은 분쇄, 혼합, 건조, 보관 중에 입자표면에 흡착되었다가 열처리시 Al, AlN과 반응하여 산화물을 형성하게 되

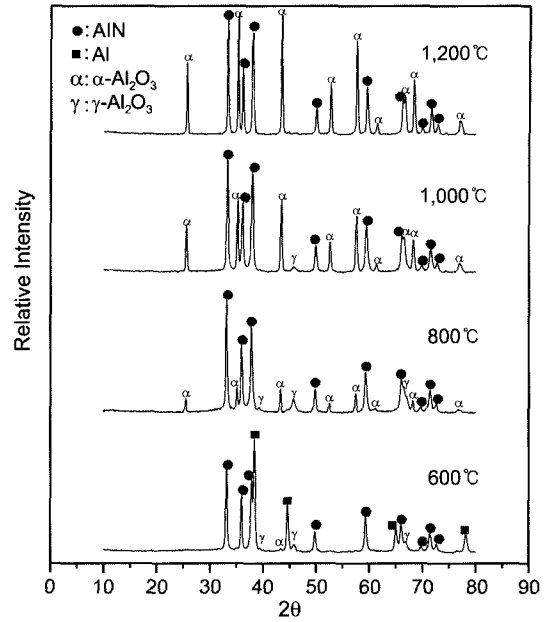


Fig. 3. XRD patterns of Al-AlN mixture nitrided for 5 h at various temperature (mixed with 100 wt% toluene).

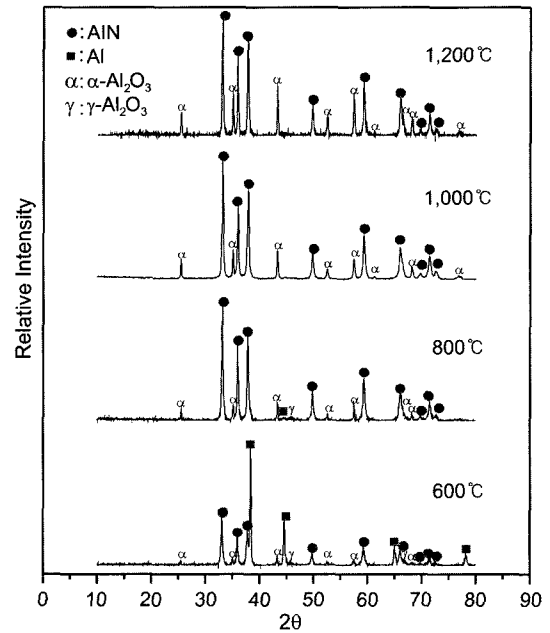


Fig. 4. XRD patterns of Al-AlN mixture nitrided for 5 h at various temperature (mixed with 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid).

는 것이다. 표면개질을 통하여 이들의 흡착량을 감소시키면 최종으로 잔류하는 산화물의 양이 감소한다고 생각된다. 따라서 이후의 실험에서는 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid 혼합용매만을 사용하였다. 그리고 600°C에서 열처리한 시편들의 질화된 정도를 비교해 보면 oleic acid에 의하여 표면개질된 시편의 질화된 정도가 더 낮다는 것

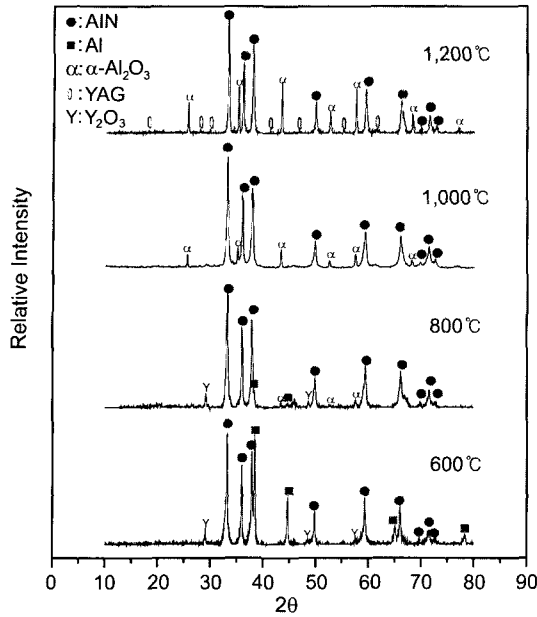


Fig. 5. XRD patterns of Al-AlN- Y_2O_3 mixture nitrided for 5 h at various temperature (mixed with 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid).

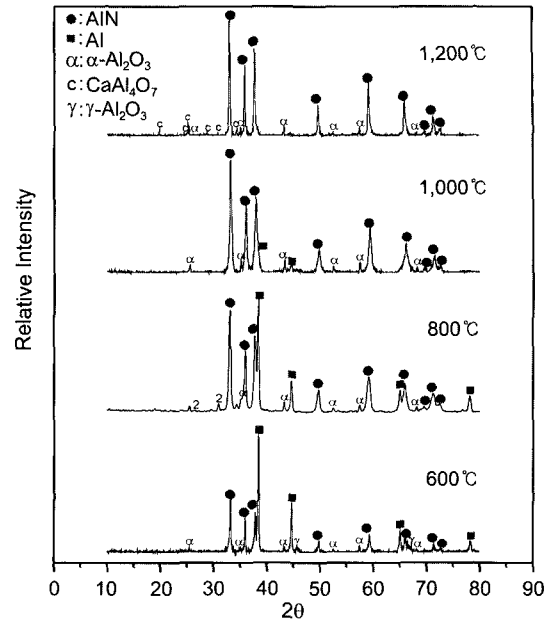


Fig. 7. XRD patterns of Al-AlN- $CaCO_3$ mixture nitrided for 5 h at various temperature (mixed with 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid).

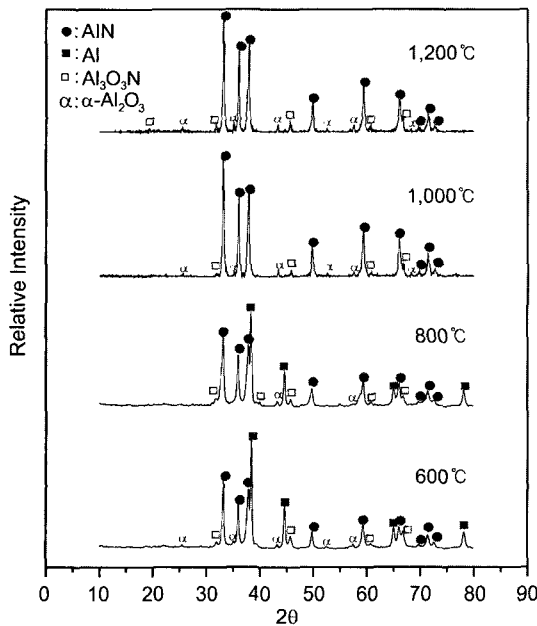


Fig. 6. XRD patterns of Al-AlN- Li_2CO_3 mixture nitrided for 5 h at various temperature (mixed with 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid).

을 알 수 있는데, 이것은 Al입자 표면에 흡착되어 있는 oleic acid 분자에 의하여 Al과 N_2 기체 사이의 반응이 방해 받기 때문이라고 생각된다.

3.3. 질화반응에 대한 질화촉진제 첨가의 영향

Figs. 5~7은 각각 Y_2O_3 , Li_2CO_3 , $CaCO_3$ 를 3 wt%씩 첨

가하여 질화반응시킨 시편들의 XRD 분석 결과이다. Al이 질화되는 속도는 Y_2O_3 를 첨가한 경우(Fig. 5)가 가장 빠른 것으로 확인되었다. 그러나 Y_2O_3 를 첨가한 시편 내에 산화물이 가장 많이 생성되었다. Y_2O_3 는 AlN 소결시 가장 일반적으로 사용되는 소결조제이지만 Al의 질화반응시 발생하는 산화물 억제에는 별로 효과가 없었다. 그러나 Li_2CO_3 (Fig. 6)와 $CaCO_3$ (Fig. 7)를 첨가한 경우는 Y_2O_3 를 첨가한 경우와 비교하여 산화물이 크게 감소하였다. Li_2CO_3 를 첨가한 경우 Al_2O_3 는 감소하였고, Y_2O_3 첨가시 생성되지 않았던 Al_3O_3N 이 형성되었다. 리튬은 표면활성이 높은 원소로서 질소분위기에서 Li_2O 또는 $LiAlO_2$ 등의 화합물을 선택적으로 형성하는 산소 getter로 작용한다.¹⁷⁾ Scholz 등¹⁷⁾은 리튬 원자가 산소와의 반응성이 뛰어나기 때문에 Al 및 AlN에 존재하는 산소와 반응하여 LiO 등의 기상 물질을 형성하여 기화되면서 산소를 제거하고 질화반응을 촉진한다고 보고하였다. 그러나 반응물질 내에 잔류하는 산화물이 과량으로 존재하면 Al, 산소 등과 반응하여 lithium aluminate를 형성하고 비정질 산화물을 활성화시켜 aluminum oxynitride를 형성시킨다.^{18,19)} Al 입자 표면 위에 형성되는 이러한 제 2상은 Al과 질소기체 사이의 반응을 차단시켜 질화반응이 지연되게 한다. 결국 리튬 원자의 질화촉진작용은 적정의 미량 산소 존재시에서만 뚜렷이 나타나며, 다량의 산소가 존재할 경우는 그 효과가 미미하며 완전한 질화를 위해서는 장시간의 질화반응이 필요하다고 판단된다. 일반적으로 AlN- Al_2O_3 계에서 생성되는 산질화물(oxynitride)은 적층수에 따라 조성

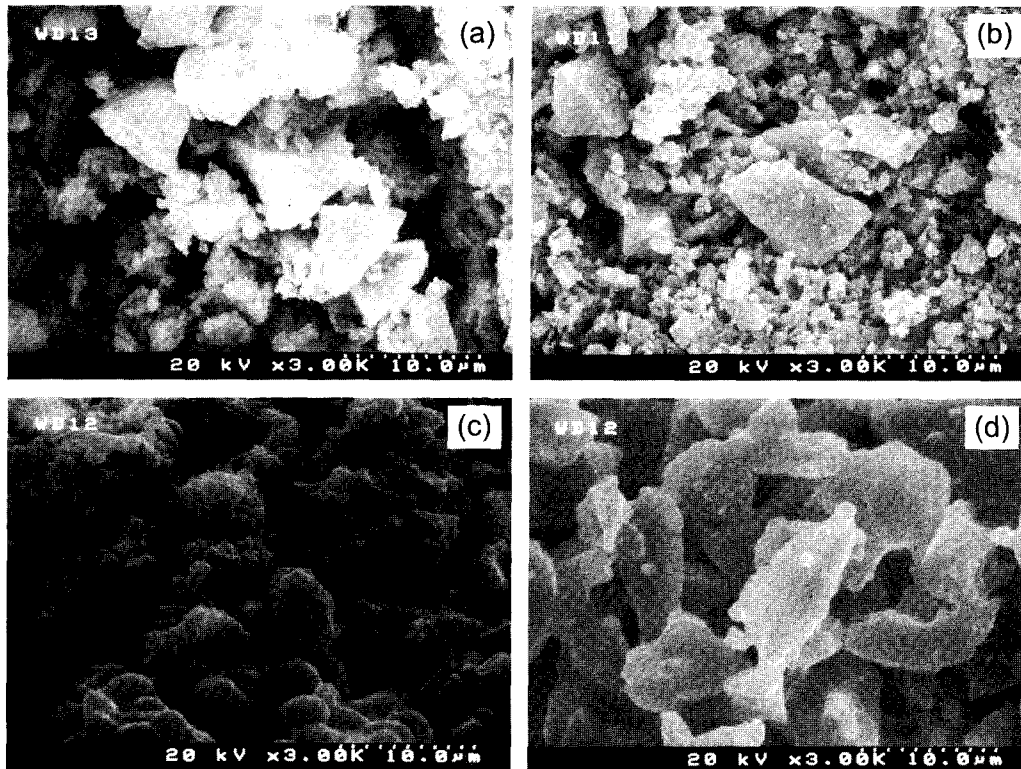


Fig. 8. SEM photographs of Al-AlN-Li₂CO₃ mixture nitrided for 5 h at various temperature; (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 1000°C, and (d) 1200°C.

이 순차적으로 변화되는 형태로, 그 조성은 산소량에 의존한다. 산소량이 적으면 AlN 격자의 질소원자가 산소원자로 치환 고용되고, 전기적 중성을 위하여 Al 원자자리에 공공이 발생한다. 그러나 산소량이 많으면 산질화물을 형성하기 때문에 반응계 내에 상당량의 산소화합물을 함유하게 된다.¹⁸⁾ 그리고 Tseng 등¹⁹⁾은 환원질화반응에서 AlON은 중간화합물로 생성되었다가 최종의 AlN으로 질화된다고 보고하였다. 본 연구에서 산질화물의 구성비가 다른 것은 산소 함량이 높기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 8은 Li₂CO₃가 첨가된 시편들의 질화온도 변화에 따른 미세구조의 변화를 나타내고 있다. Al 입자들이 질화되면서 혼재되어있던 미세한 AlN 입자들은 점차로 소멸하였고 용융 Al에 의한 거대한 응집은 생성되지 않았다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 CaCO₃를 첨가한 경우에도 산화물의 양을 감소시키는 효과가 있는 것으로 확인되었다. Li₂CO₃를 첨가한 경우와 같이 Al₃O₃N이 형성되지 않았고, CaAl₄O₇상이 형성되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 oleic acid를 이용한 Al 및 AlN의 표면개질과 Y₂O₃, Li₂O₃, CaCO₃의 첨가가 질화반응에 미치는 영향을 고찰하였고, 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 표면개질제로서 oleic acid를 0~2 wt% 첨가한 toluene과 ethanol을 용매로 하여 Al을 어트리션 밀링한 결과 Al 입자의 표면상태는 100 wt% toluene과 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid를 용매로 사용하였을 때 H₂O, OH, O₂ 등의 흡착이 가장 적었다.
2. Al/AlN 혼합분말 성형체를 질화시킨 결과 oleic acid의 표면개질 효과로 인하여 99.0 wt% ethanol + 1.0 wt% oleic acid를 혼합용매로 사용하였을 때 생성하는 산화물이 억제되었다.
3. 질화촉진제로 사용한 Y₂O₃는 질화반응 후 잔존하는 산화물 생성을 완전히 억제시키지는 못했지만, Li₂CO₃와 CaCO₃는 잔존하는 산화물을 크게 감소시키는 효과를 나타내었다.

REFERENCES

1. K. Komeya, "Aluminum Nitride Ceramics-historical Review and Future Trend," *Ceram. Jpn.*, **26** [8] 725-32 (1991).
2. H. Taniguchi and N. Kuramoto, "Recent Progress in Aluminum Nitride Powder," *Ceram. Jpn.*, **26** [8] 733-37 (1991).
3. F. Ueno and A. Tsuge, "High-thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics," *Ceram. Jpn.*, **26** [8] 744-48 (1991).
4. Y. Baik and R. A. L. Drew, "Aluminum Nitride : Processing

- and Applications," *Key Eng. Mater.*, **122-124** 553-70 (1996).
5. T. Funahashi and K. Isomura, "AlN Composite Ceramics," *Ceram. Jpn.*, **26** [8] 749-53 (1991).
 6. G. Selvaduray and L. Sheet, "Aluminum Nitride : Review of Synthesis Methods," *Mater. Sci. Tech.*, **9** 463-73 (1993).
 7. P. Bowen, J. G. Highfield, A. Mocellin, and T. A. Ring, "Degradation of Nitride Powder in an Aqueous Environment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [3] 724-28 (1990).
 8. Y. Nagai and G. C. Lai, "Preparation and Properties of Moisture-resistant Aluminum Nitride Powder," *Key. Eng. Mater.*, **159-160** 47-52 (1999).
 9. Y. Kuromitsu, H. Yoshida, S. Ohno, H. Masuda, H. Takebe, and K. Morigana, "Oxidation of Sintered Aluminum Nitride by Oxygen and Water Vapor," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [1] 70-4 (1992).
 10. M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, R. Yamaguchi, and Y. Ishikawa, "Effect of Carboxylic Acid Adsorption on the Hydrolysis and Sintered Properties of Aluminum Nitride Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [7] 1793-98 (1994).
 11. Y. Q. Li, T. Qiu, and J. Xu, "Effect of Thermal Oxidation Treatment in Air on the Hydrolysis of AlN Powder," *Mater. Res. Bull.*, **32** [9] 1173-79 (1997).
 12. D. Hotza, O. Sahling, and P. Greil, "Hydrophobing of Aluminum Nitride Powders," *J. Mater. Sci.*, **30** 127-32 (1995).
 13. J. G. Highfield and P. Bowen, "Diffuse-reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies of the Stability of Aluminum Powder in an Aqueous Environment," *Anal. Chem.*, **61** [21] 2399-402 (1989).
 14. Y. Q. Li, T. Qiu, and X. C. He, "Surface Modification of Aluminum Nitride Powder," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** 1758-61 (1996).
 15. E. A. Groat and T. J. Mroz, "Aqueous Slip Casting of Stabilized AlN Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73** [11] 75-8 (1994).
 16. R. A. Ross and R. Lemay, "Thermal and Spectroscopic Measurements of the Interactions of Oleic Acid with Surfaces of Aluminum, Magnesium and Al-Mg Alloys," *Surface Tech.*, **26** 125-36 (1985).
 17. H. Scholz and P. Greil, "Synthesis of High Purity AlN by Nitridation of Li-doped Al-melt," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **6** 237-42 (1990).
 18. Y. Bando, "AlN, Compositional Polytype," *Ceram.*, **26** [8] 754-58 (1991).
 19. W. H. Tseng and C. I. Lin, "Carbothermal Reduction and Nitridation of Aluminum Hydroxide," *J. Mater. Sci.*, **31** [13] 3559-65 (1996).