

산소결핍 탄탈륨 산화물을 활용한 탄탈륨 산질화물 및 질화물 합성

박종철 · 피재환* · 김유진 · 최의석
요업(세라믹)기술원 산업도자팀

Synthesis of Tantalum Oxy-nitride and Nitride using Oxygen Deficiency Tantalum Oxides

Jong-Chul Park, Jae-Hwan Pee*, YooJin Kim and Eui-Seock Choi

Advanced Ceramic Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology,
30 Gyeongchung Rd. Sindun-myeon, Icheon-si, Gyeonggi-do, 467-843, Korea

(Received October 24, 2008; Accepted December 3, 2008)

Abstract Colored tantalum oxy-nitride (TaON) and tantalum nitride (Ta_3N_5) were synthesized by ammonolysis. Oxygen deficient tantalum oxides ($TaO_{1.7}$) were produced by a titration process, using a tantalum chloride ($TaCl_5$) precursor. The stirring speed and the amount of NH_4OH were important factors for controlling the crystallinity of tantalum oxides. The high crystallinity of tantalum oxides improved the degree of nitridation which was related to the color value. Synthesized powders were characterized by XRD, SEM, TEM and Colorimeter.

Keywords : Pigment, Cd free, Nitridation, TaON, Ta_3N_7

1. 서 론

현재 사용되고 있는 무기안료 중에 적색, 황색계는 중금속이나 전이금속을 다량 포함하고 있어 그 양이 한계량을 초과하게 되면 환경과 인체에 나쁜 영향을 준다. 특히, 카드뮴(Cd)계 안료인 적색과 황색은 그 안료 자체의 산성용액에 대한 용해도가 낮고 2차 오염에 의한 독성이 적다고 하더라도 카드뮴 자체가 독성이고 폐기물과 소각시의 인체 유해성과 환경문제가 대두되었다[1]. 또한 2006년부터 시행되는 RoHS (Restriction of Hazardous Substances : 위험물질 사용제한) 규제로 인해 중금속 사용을 강력히 규제하기에 이르렀다. 따라서 인간과 환경에 무해하고 고유 안정성이 있는 특수 안료의 대체물질 개발이 필요하다. 카드뮴계 대체 안료로 연구개발 되고 있는 것은 나노급 α -산화철(α - Fe_2O_3 , 적색), frit 캡슐화 카드뮴(CdS/CdSe, 적색 및 황색), 탄탈륨 산질화물(TaON, 황색), 탄탈륨 질화물(Ta_3N_5 , 적색) 등이 있다. α -산화

철(α - Fe_2O_3)은 여러 가지 수열합성법으로 입자의 형상과 크기를 조절하여 색상발현을 제어하였다[2]. 또한 Ferro사에서는 적색 발현이 우수한 카드뮴계(CdS/CdSe) 안료의 지속적인 사용을 위해 frit으로 카드뮴계 물질을 캡슐화(capsulation)함으로써 독성물질 용출을 차단하는 방법이 연구되고 있다. 그 중 탄탈륨 산질화물 및 질화물 등이 카드뮴계(CdS/CdSe) 안료의 대체물질로 가장 주목 받고 있다[1]. 탄탈륨 산질화물 및 질화물은 반도체 물질(semiconducting compounds)로 원자가띠(valence band)와 전도띠(vacant conduction band)간의 전자띠변이(electronic interband transition)에 의해 백색(white)에서 황색(yellow), 오렌지색(orange), 적색(red), 갈색(brown) 그리고 흑색(black)까지 다양한 색상을 자유롭게 발현할 수 있다[3]. 또한 최근에는 탄탈륨 산질화물·질화물이 가시광선에 반응하는 광촉매로 쓰일 수 있다고 보고된 바 있다[4]. 탄탈륨 산질화물·질화물은 높은 광효율(QE, Quantum efficiency)을 가지며, 탄탈륨 질화물은 2.80 eV의

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1426; E-mail : pee@kicet.re.kr]

optical band gap을 가지고 있어 적색안료로 사용가능하다[5-6]. 이러한 탄탈륨 산질화물 및 질화물들은 주로 암모니아 질화법[3] 또는 화학기상합성법(CVS, Chemical vapor synthesis)[7]에 의해 합성되고 있다. Daling[5] 등은 초기 출발물질로 산화탄탈륨(Ta_2O_5)을 이용하여 암모니아 공정에 의해 탄탈륨 산질화물 및 질화물을 합성하였다. 산화탄탈륨이 암모니아 질화 공정을 통해 탄탈륨 산질화물을 거쳐 탄탈륨 질화물로 질화되고 그에 따른 상변화가 발생한다고 하였다. Qinghong[4] 등은 초기 출발물질로 염화탄탈륨을 이용하여 탄탈륨 산질화물 및 질화물을 합성하였다. 여기에서는 주로 비정질 또는 결정질 상태의 탄탈륨산화물을 제조하여 탄탈륨질화물을 합성하는데 활용하였다. 이에 본 연구에서는 초기 출발물질의 결정성, 산소결핍도 그리고 입자크기 등이 색 상 발현에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

초기 출발물질인 염화탄탈륨($TaCl_5$, Sigma-Aldrich, 99.8%)을 이용하여 탄탈륨 산질화물($TaON$) 및 질화물(Ta_3N_5)을 합성하였다. 이 때 염화탄탈륨의 염소(Cl) 이온 분리를 촉진하기 위하여 염산을 기본으로 하는 용매를 제조하였다[8]. 용매를 제조하기 위해서 염산(HCl, 대정화금, 35%, 한국)과 메탄올(Carlo Erba, 99.9%, 이탈리아)을 이용하여 5M 염산메탄올 용매를 제조하였다. 준비된 5M 염산메탄올 용매 60 ml에 출발물질인 염화탄탈륨 4 g을 첨가한 후 1시간 동안 교반하였다. 이때 생성되는 탄탈륨 산화물의 입자크기 제어를 위해 교반속도를 100, 300, 500 rpm의 3단계로 나누어 실험하였다. 교반중인 용매에 탄탈륨 산화물을 획득하기 위하여 암모니아수(NH_4OH , 대정화금, 25%, 한국)를 첨가한다. 생성되는 탄탈륨 산화물의 결정성에 대한 암모니아수의 영향을 알아보기 위해 첨가량을 조절하였다. 암모니아수를 첨가하는 속도는 1 ml/min로 하였고 첨가하는 양은 석출반응이 종료(pH=7.0)되는 양을 기준으로 7.5-30 ml씩 첨가하였다. 석출이 종료된 후 완전 반응을 위해 1시간 30분 동안 교반하였다. 교반 후 제조된 탄탈륨산화물을 무수에탄올(J.T. Baker, 94.9%)을 사용하여 3회 세정하였다. 세정한 용액을 10,000 rpm에서 원심분리하여 탄탈륨산화물 분말을 획득하

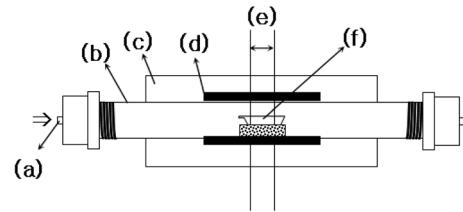


Fig. 1. Schematic diagram of ammonolysis furnace. (a) NH_3 gas - feeding tube, (b) mullite tube reactor, (c) furnace, (d) heater, (e) hot zone and (f) alumina boat

고 이를 건조기(80°C)에서 12시간 동안 완전 건조하였다. 완전 건조된 탄탈륨 산화물 3 g을 알루미늄 보트(Alumina boat : Al_2O_3 , 99.8%, 총길이 : 12 cm)에 넣고 암모니아 질화처리 전기로에서 1000°C, 5시간 동안 질화 열처리하였다. 전기로 내부의 분위기는 질소 가스(N_2 , 99.999%)와 암모니아 가스(NH_3 , 99.8%)를 각각 0.5 ml/min로 투입하였다. 그림 1은 암모니아 질화처리 전기로의 개략도이다. 전기로의 Hot zone(온도편차 : $\pm 1^\circ C$)의 길이는 약 10 cm로 그림 1의 (e)부분이다. 최고온도(1000°C)까지 5°C/min의 속도로 승온하였다.

질화 조건을 최적화하기 위해 암모니아 가스의 투입시점은 400°C부터 투입하였고 지속적인 질화분위기 유지를 위해 최고온도에서 유지시간이 종료된 후 로냉시에도 400°C까지 암모니아 가스를 투입하였다. 염화탄탈륨을 이용하여 질화 열처리하였을 경우에는 실온(25°C)부터 질소가스를 0.5 ml/min로 투입하여 산화를 방지하였다. 합성된 분말의 결정구조 확인을 위해 X선 회절분석(X-ray diffraction; XRD, D/max 2,500/PC, Rigaku, Japan)을 이용하였고, 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscope; FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하여 분말의 미세구조, 형태 및 크기를 관찰하였다. 색도계(Colorimeter, GretagMacbeth, Color-EYE 3100, Swiss)를 이용하여 CIE(Commission of international de l'Eclairage) $L^*a^*b^*$ 값을 측정하였다. L^* 는 명도(0-100)를 나타내며, a^* 는 적색에서 녹색까지의 색영역을, b^* 는 황색에서 청색까지의 색영역을 표시한다. a^* 는 양수(+) 값이 크면 클수록 적색, 음수(-) 값이 크면 클수록 녹색을 나타낸다. b^* 는 양수(+) 값이 크면 클수록 노란색, 음수(-) 값이 크면 클수록 파란색을 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

암모니아수 적정공정을 통해 얻어진 탄탈륨 산화물과 시판용 산화 탄탈륨과의 결정상 차이를 알아보기 위해 결정상 분석을 하였다. 그림 2에서는 적정 공정으로부터 생성된 탄탈륨 산화물(a)과 시판용 산화탄탈륨(b)의 결정상 분석 결과를 나타내고 있다. 적정공정에서 생성된 탄탈륨 산화물은 저각도(10-15°, 30-35°)에서 알 수 있듯이 비정질에 의한 broad한 peak와 산소가 결핍된 결정구조를 가진 탄탈륨 산화물($TaO_{1.7}$)이 혼재되어 있음을 JCPDS 카드로부터 확인하였다.(JCPDS 01-073-9466) 즉 암모니아수 적정 공정을 통해 얻어진 탄탈륨 산화물은 시판용 산화탄탈륨과 달리 산소가 결핍된 상태로 석출되었음을 알 수 있었다. 초기 출발물질의 산소결핍도가 질화에 미

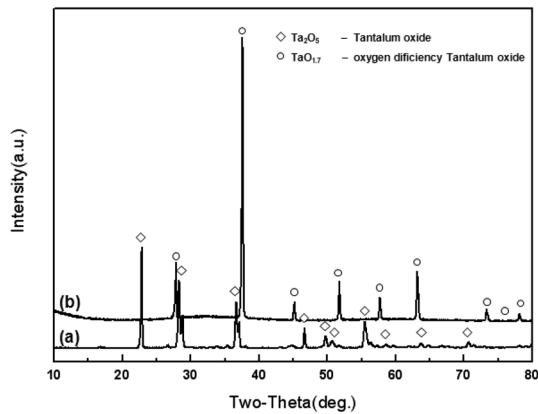


Fig. 2. XRD patterns of tantalum oxide produced by titration process (a) and commercial tantalum oxide (b).

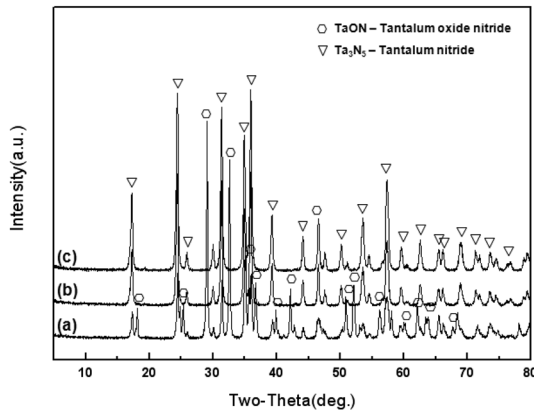


Fig. 3. XRD patterns of nitridation results of (a) Ta_2O_5 , (b) $TaCl_5$ and (c) $TaO_{1.7}$

치는 영향을 알아보기 위하여 초기 출발물질로 시판용 산화탄탈륨(Ta_2O_5 , Junsei Chemical), 시판용 염화탄탈륨($TaCl_5$, Sigma-aldrich) 및 산소결핍 탄탈륨 산화물($TaO_{1.7}$)을 질화처리 하였다.

그림 3은 산화탄탈륨(a), 염화탄탈륨(b), 산소결핍 탄탈륨 산화물(c)들의 암모니아 질화공정에 의한 질화처리 결과물들의 결정상 분석결과이다. 그림 3(a)는 탄탈륨 산질화물과 탄탈륨 질화물이 혼재된 상태이다. 그림 3(b)와 (c)는 탄탈륨 질화물 단일상으로 확인되었다. 그림 3(b)와 (c) 모두 탄탈륨 질화물로 확인되었지만 그림 3(b)보다는 (c)의 peak intensity가 상대적으로 높아 결정성이 더 좋은 것으로 판단된다. 염화탄탈륨을 출발물질로 하고 암모니아 질화 열처리 공정을 거친 그림 3(b)는 탄탈륨 산질화물의 형성이 억제된 탄탈륨 질화기구에서 탄탈륨 산질화물 단계를 거치지 않고 탄탈륨 질화물을 합성한 결과이다.

이 질화물들의 CIEL*a*b* 값 변화 결과를 그림 4에 나타내었다. 일반적으로 시판되고 있는 카드뮴계 적색안료의 L^* 은 41.10, a^* 은 65.21로 b^* 은 56.84이다[1]. 여기에서 적색 발현 평가요소로 a^* 값이 높을수록 적색발현이 높다. 출발물질이 산화탄탈륨인 경우 질화물의 a^* 값은 -0.61로 매우 낮았으며, 염화탄탈륨($TaCl_5$)의 질화물은 a^* 값이 10.61로 낮게 나타났다. 적정공정을 통해 제조된 산소결핍 탄탈륨 산화물($TaO_{1.7}$)은 a^* 값이 24.68로 높은 값을 보였다. 하지만 카드뮴계 적색안료보다는 a^* 값이 상대적으로 낮게 발현되었다. 탄탈륨 산질화물 단계를 거치지 않고 합성된 탄탈륨 질화물(b)는 상대적 낮은 L^* 값과 b^* 값을 나타내었다.

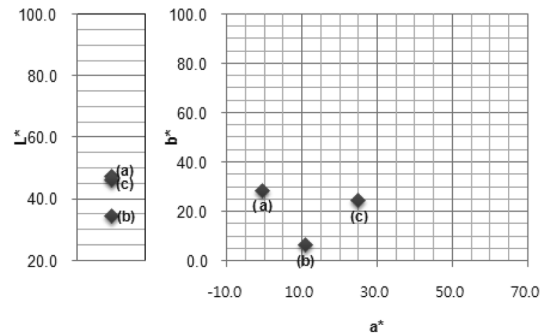


Fig. 4. CIEL*a*b* values of nitridation results of (a) Ta_2O_5 , (b) $TaCl_5$ and (c) $TaO_{1.7}$

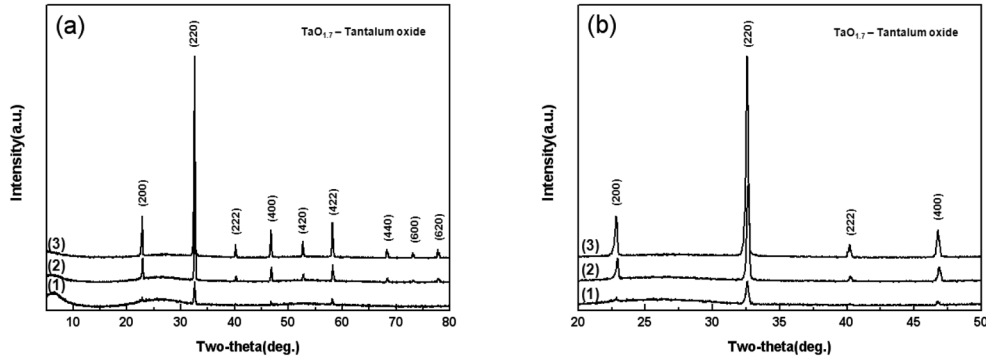


Fig. 5. XRD patterns of tantalum oxide ($\text{TaO}_{1.7}$) produced by controlling amounts of NH_4OH additions (a) (1) 7.5 ml, (2) 15 ml, (3) 30 ml (stirring speed=500 rpm) and (b) detailed XRD patterns of (a)

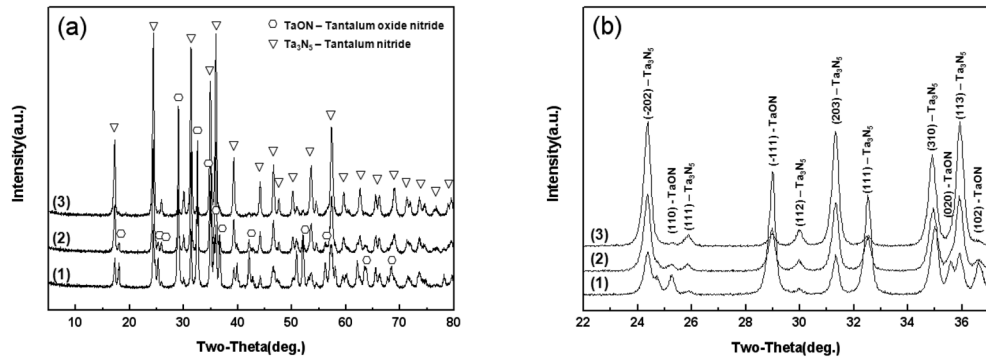


Fig. 6. XRD patterns of nitridation results of tantalum oxides produced by controlling the amounts of NH_4OH additions (a) (1) 7.5 ml, (2) 15 ml, (3) 30 ml (stirring speed=500 rpm) and (b) detailed XRD patterns of (a)

초기 출발물질인 염화탄탈륨을 암모니아 적정공정 통해 산소가 결핍된 탄탈륨 산화물이 제조된다. 여기에서 암모니아수의 첨가량이 탄탈륨 산화물의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 첨가하는 암모니아수의 양은 산/염기 반응이 종료되는 시점 ($\text{pH}=7.0$)을 기준으로 7.5-30 ml로 하였다. 아래 그림 5는 암모니아수의 첨가량에 따라 제조된 비정질 또는 결정질 탄탈륨 산화물의 결정상 분석 결과이다. 그림 5(a)에서 (1)은 암모니아수를 7.5 ml, (2)는 15 ml, (3)은 30 ml 첨가한 결과물들이다. 그림 5(b) 확대 그림에서 잘 알 수 있듯이 암모니아수 첨가량이 증가하면 결정성(탄탈륨 산화물($\text{TaO}_{1.7}$))의 (200), (220), (222), (400) peak)이 증가됨을 보여주고 있다. 암모니아수의 첨가는 비정질의 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 를 산/염기 반응에서 형성하고 암모니아수에 포함된 H_2O 성분이 비정질의 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 를 탄탈륨 산화물($\text{TaO}_{1.7}$)로의 결정화에 기여한 것으로 판단된다[8].

암모니아수의 첨가량이 탄탈륨 산화물의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 제조된 탄탈륨 산화물($\text{TaO}_{1.7}$)을 암모니아 질화 처리하였을 때의 결정상 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)에서는 암모니아수 첨가량이 증가하는 (3)으로 갈수록 탄탈륨 산화물의 peak intensity가 감소하고, 탄탈륨 질화물의 peak intensity가 증가한다. 그림 6(a)의 확대 그림 6(b)에서도 이동 암모니아수 첨가량이 증가할수록 탄탈륨 질화물이 증가함을 알 수 있다. 즉, 암모니아수의 첨가는 결정성을 향상시켰고 결정성 향상은 질화도 향상의 결과를 나타내었다.

암모니아수 적정공정에 의해 제조된 탄탈륨 산화물들의 질화결과물에 대한 CIEL*a*b* 값 변화를 그림 7에 나타내었다. 암모니아수 첨가량이 적은 (a) 7.5 ml 및 (b) 15 ml의 a* 값이 -1.91과 8.80으로 낮게 적색발현이 되었다. 반면 암모니아수 첨가량이 많은 (c) 30 ml의 a* 값은 24.68로 상대적으로 높

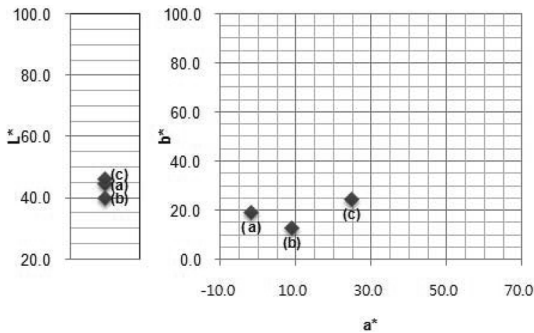


Fig. 7. CIEL*a*b* values of nitridation results of tantalum oxides produced by controlling the amounts of NH₄OH additions (a) 7.5 ml, (b) 15 ml, (c) 30 ml (stirring speed=500 rpm)

은 값을 나타내었다. 이는 암모니아수 첨가량이 증가할수록 결정성이 증가하는 경향성과 동일한 결과를 나타내었다. 따라서 초기 출발물질인 탄탈륨 산화물에서 산소가 결핍되고, 결정질일수록 질화도 향상에 기여하였고 그 결과 적색발현 기여하였다. 하지만 탄탈륨 산질화물이 일부 존재하여 카드뮴계 적색안료보

다는 a*값이 상대적으로 낮게 발현된 것으로 판단된다.

산/염기 반응을 이용하여 석출되는 입자의 크기를 제어할 수 있다[9]. 교반속도를 빠르게 하면 할수록 핵생성 사이트는 증가하고 핵성장은 억제되어 석출되는 입자의 크기는 작아진다. 탄탈륨 산화물 제조시에 교반속도를 100, 300 및 500 rpm의 3단계로 나누어 조절하였다. 그림 8은 교반속도를 제어하여 제조한 탄탈륨 산화물의 주사전자현미경 사진들이다.

산/염기 반응 중의 교반속도에 변화를 주어 탄탈륨 산화물을 석출하였으나 입자크기의 차이를 확인하기는 어려웠다. 그러나 교반속도가 높아질수록 탄탈륨 산화물의 결정성이 증가함을 그림 9에서 확인 할 수 있었다.

산/염기 반응 중의 교반속도에 차이를 두어 제조한 탄탈륨 산화물들을 1000°C에서 5시간동안 질화 열처리 하였을 때의 결정상 분석결과를 그림 10에 나타내었다. 그림 10(a)에서 교반속도가 증가하는 즉 (1)에서 (3)으로 갈수록 탄탈륨 질화물 결정성이 증

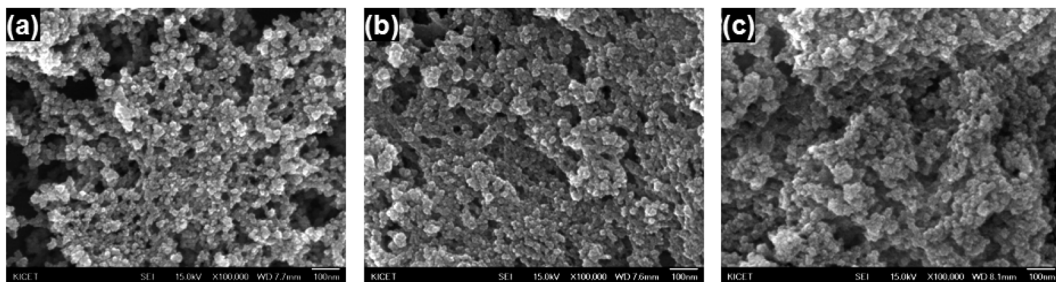


Fig. 8. SEM images of tantalum oxide (TaO_{1.7}) produced by controlling the stirring speed. (a) 100 rpm, (b) 300 rpm and (c) 500 rpm (NH₄OH=30 ml added)

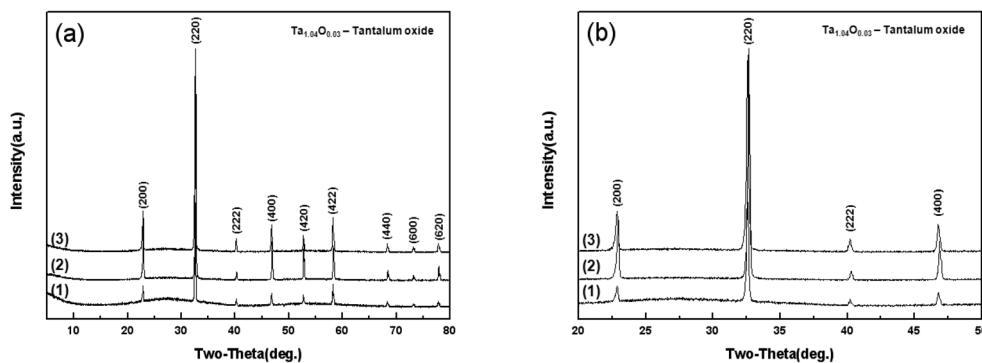


Fig. 9. XRD patterns of tantalum oxide (TaO_{1.7}) produced by controlling the stirring speed. (a) (1) 100 rpm, (2) 300 rpm (3) 500 rpm (NH₄OH=30 ml added) and (b) detailed XRD patterns of (a)

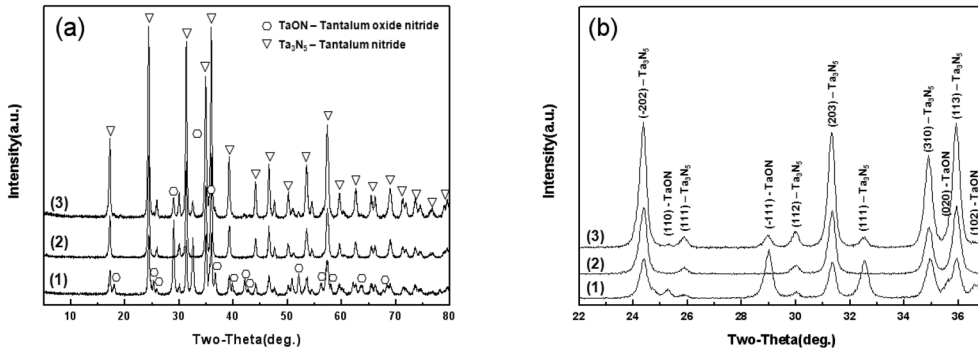


Fig. 10. XRD patterns of nitridation results of tantalum oxides produced by controlling the stirring speed. (a) (1) 100 rpm, (2) 300 rpm (3) 500 rpm ($\text{NH}_4\text{OH}=30$ ml added) and (b) detailed XRD patterns of (a)

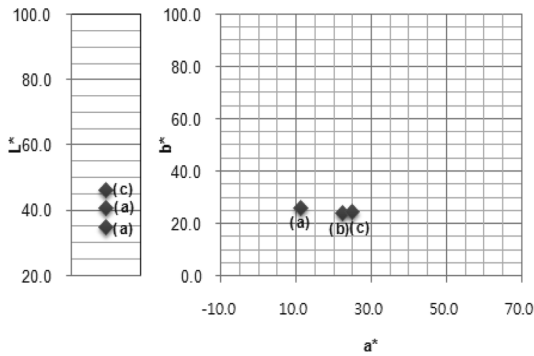


Fig. 11. CIEL*a*b* values of nitridation results of Tantalum oxides produced by controlling the stirring speed. (a) 100 rpm, (b) 300 rpm and (c) 500 rpm ($\text{NH}_4\text{OH}=30$ ml added)

가함을 알 수 있다. 이는 암모니아수 첨가량을 증가시켜 결정성을 증가시켰을 때의 질화물 결정상 분석 결과와 같은 경향성을 보여주고 있다.

교반속도를 증가시켜 결정성에 변화를 준 탄탈륨 산화물들의 질화결과물에 대한 CIEL*a*b* 값 변화를 그림 11에 나타내었다. 교반속도를 증가시켜 결정성이 향상된 (c)의 경우가 a* 값이 24.68로 높게 나타났다. 즉 암모니아수 첨가량을 30 ml로 고정하고 교반속도를 증가시킬수록 탄탈륨 산화물의 결정성이 증가하고 이는 최종 질화물의 적색 발현에 기여하였다.

교반속도 변화 및 암모니아 수 첨가량 변화에 따른 탄탈륨 산화물들의 질화 후의 입자형태와 크기에

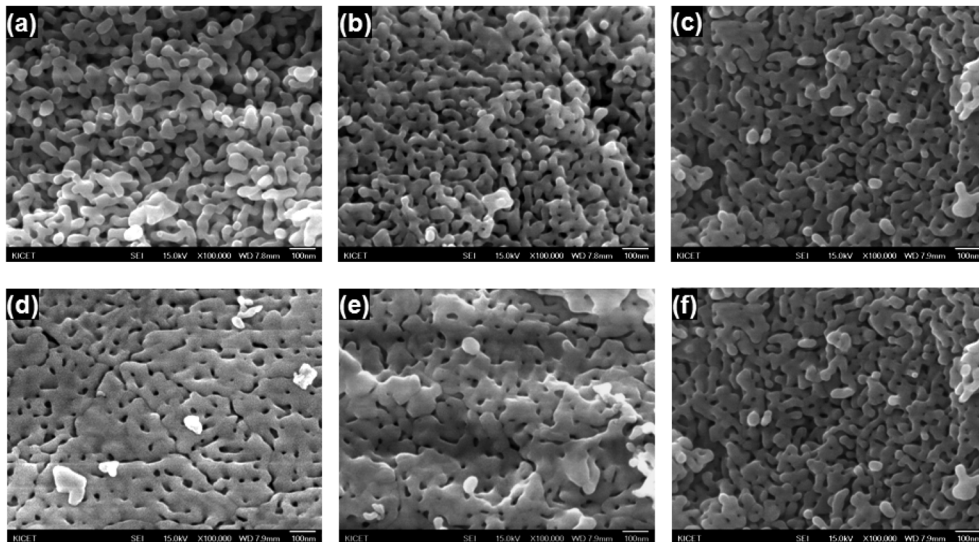


Fig. 12. SEM images of nitridation results of tantalum oxides produced by controlling the stirring speed (a) 100 rpm, (b) 300 rpm and (c) 500 rpm ($\text{NH}_4\text{OH}=30$ ml added) and controlling the amounts of NH_4OH additions (d) 7.5 ml, (e) 15 ml and (f) 30 ml (stirring speed=500 rpm)

대한 주사전자현미경 관찰 결과를 그림 12에 나타내었다. 교반속도 변화에 대한 질화물들의 입자형상 및 크기 변화는 없었다((a)→(c)). 그러나 암모니아수 첨가량 변화에서는 암모니아수 첨가량이 증가할수록 입자크기가 미세화 됨을 보여주고 있다((d)→(f)).

4. 결 론

카드뮴계 적색안료의 대체물질로 탄탈륨 산질화물 및 질화물을 합성하였다. 초기 출발물질로 염화탄탈륨을 활용하였고 암모니아수 적정공정을 통해 산소가 결핍된 비정질 또는 결정질 탄탈륨 산화물을 제조하였다. 암모니아수 적정공정에서 교반속도를 증가시키고 암모니아수 첨가량을 30 ml로 할 경우 석출된 탄탈륨 산화물의 결정성 향상에 기여하였다. 이 결과물들을 질화 열처리한 결과 결정성이 향상된 초기 출발물질들의 질화가 용이하게 되었고 탄탈륨 질화물 생성과 적색도를 향상시켰다.

감사의 글

본 연구는 청정생산기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] M. Jansen and H. P. Letschert: *Nature*, **404** (2000) 980.
- [2] H. Katsuki, Sridhar Komameni: *Journal of Am. Ceram Soc.*, **86**(1) (2003) 183.
- [3] Emmanuelle Orhan, Frank Tessier and Roger Marchand: *Solid State Science*, **4** (2002) 1071.
- [4] Qinghong Zhang and Lian Gao: *Langmuir*, **20** (2004) 9821.
- [5] Daling Lu, Go Hitoki, Emi Katou, Junko N. Kondo, Michikazu Hara and Kazunari Domen: *Chemistry of Materials*, **16** (2004) 9.
- [6] Stuart J. Henderson and Andrew L. Hector: *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (2006) 3518.
- [7] M. Kerlau, O. Merdignac-Conanec, M. Guilloux-Viry and A. Perrin: *Solid State Science*, **6** (2004) 101.
- [8] A. Yrkoglu and I. Girgin: *Hydrometallurgy*, **61** (2001) 185.
- [9] J.-H. Pee, D.-W. Lee, U.-S. Kim and E.-S. Choi: *Materials Science Forum*, **534-536** (2007) 77.