Transparent Polycrystalline γ -AlON Ceramics

Muhammad Tsabit Ayman, Hyeon Mo Bae, Heejin Kwon, Jaehyung Lee, Dang-Hyok Yoon[†]

School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Republic of Korea

투광성 다결정 γ -AlON 세라믹스

무하마드 싸빗 아이만, 배현모, 권희진, 이재형, 윤당혁[†]

영남대학교 신소재공학부

(Received July 29, 2020; Revised August 31, 2020; Accepted September 3, 2020)

Abstracts

Among many kinds of transparent ceramics, polycrystalline gamma-aluminum oxynitride (γ -AlON) exhibits superior optical and mechanical properties to MgAl_2O_4 (Mg-spinel), ZnS, MgO, and Y_2O_3 , which are even comparable to those of sapphire. Due to its high strength, hardness, and wide transmittance range from the UV to mid-IR (0.2 – 5.2 μm), γ -AlON is being applied to IR cameras, scratch-resistant windows, missile domes, transparent armor, and others, especially with increasing demand nowadays. This report discusses the basic formation mechanism of transparent γ -AlON from the Al_2O_3 and AlN starting materials as well as its stoichiometry based on a proposed constant anion model. In addition, the results from authors' own research, including the effects of 2-step pressureless sintering and rare earth sintering additive on the properties of γ -AlON, are explained. We hope that this article helps expanding readers' understanding on transparent ceramics as well as establishing research direction for further breakthrough of transparent polycrystalline γ -AlON.

Keywords: γ -AlON, Transparent ceramics, Polycrystalline, Transmittance

[†]Corresponding Author: Dang-Hyok Yoon
E-mail: dhyoon@ynu.ac.kr, Tel: 82-53-810-2561, Fax: 82-53-810-4628

1. 서론

투광성 세라믹이란 말 그대로 빛을 투과하는, 즉 가시광선 하에서 투명한 세라믹이다. 도자기나 양변기, 세면대 등을 대표적인 세라믹으로 생각하시는 독자 분들은 투명한 세라믹에 대하여 의아해 할 수도 있겠다. 하지만 주위를 둘러보면, 투명한 세라믹을 쉽게 찾아볼 수 있다. 다양한 종류의 투명한 유리도 비정질 세라믹으로 분류할 수 있으며, 또 루비나 사파이어와 같은 보석들도 투광성을 보유하는 세라믹에 속한다.

우리가 주위에서 볼 수 있는 다양한 재료는 가시광선의 투과 정도에 따라 불투명(opaque), 반투명(translucent), 그리고 투명한(transparent) 재료로 구분할 수 있다. 금속을 포함한 많은 재료들이 불투명하지만, 고속도로의 조명에 주로 사용되어 온 나트륨 조명은 빛을 멀리 보내기 위하여 반투명 알루미늄이 발광판으로 사용되고 있다. 한편, 다양한 건축용 유리나 고릴라 글라스로 알려진 스마트 폰의 커버 글라스는 대표적인 투명한 재료이다. 하지만 깨짐이나 스크래치에 여전히 취약한 스마트폰용 커버 글라스를 고려해볼 때, 고릴라 글라스보다 기계적으로 강한 투명 세라믹을 경제적으로 생산할 수 있다면 많은 분야에서 활용될 것으로 기대된다. 투명한 세라믹은 실제로 제작이 가능하며, 방탄판과 미사일 창 등의 군수용과 슈퍼마켓의 스캐너 창 및 적외선 카메라 등에 상업적으로 활용이 되고 있다.^{1,2)}

재료가 가시광선 하에서 투명하기 위해서는 다음의 세 가지 조건을 만족시켜야 한다. 첫째는 재료 자체의 밴드 갭 에너지(band gap energy)가 가시광선의 가장 높은 에너지 준위인 3.26 eV보다 높아야 한다. 밴드 갭 에너지가 이보다 낮은 경우에는 가시광선 조사 시, 빛을 흡수하여 재료를 구성하는 원자의 전자가 높은 에너지 준위로 여기되기 때문에 완전한 투명체가 될 수 없다. Table 1에는 몇몇 세라믹스의 밴드 갭 에너지가 나타나

있으며, SiC 이외에는 3.26 eV 이상의 값을 갖기 때문에 가시광선을 흡수하지 않음을 알 수 있다. 반면, 2.9 eV의 밴드 갭 에너지를 갖는 SiC는 에너지가 높은 가시광선(예를 들어, 남색과 보라색 파장의 빛)을 흡수하기 때문에 투명한 재료가 될 수 없다.

투명한 재료가 되기 위한 두번째 조건은 결정학적으로 등방성(isotropic)이어야 한다는 점이다. 재료의 결정구조 상 a, b, c 축의 길이가 하나라도 다른 이방성(anisotropic) 다결정 재료의 경우에는 결정들의 배치 방향에 따라 굴절률이 다르기 때문에 입계에서 빛의 굴절 및 산란이 발생하게 된다. 이러한 현상을 복굴절(birefringence)이라고 하며, 이로 인하여 이방성 재료에서는 높은 투광성을 기대하기 어렵다.³⁾ 하지만 단결정으로 이루어진 재료나 비정질 재료의 경우에는 입계면이 없기 때문에 복굴절에 의한 빛의 산란을 고려할 필요가 없어 투명한 재료가 가능하다. 대표적인 예로는 알루미늄 단결정인 사파이어(sapphire)와 유리를 각각 들 수 있다. 반면, 치밀하게 소결된 α -알루미나(α -Al₂O₃)는 밴드 갭 에너지가 8.8 eV임에도 불구하고 이방성인 육방정(hexagonal) 결정구조로 인하여 복굴절이 발생하기 때문에 반투명성을 보여준다. Fig. 1에 등방성 및 이방성 재료 내부에서의 빛의 진행을 보여주는 모식도가 각각 나타나 있는데, 등방성 재료에서는 빛이 직진함에 비하여 이방성 재료에서는 입자 간의 결정 방향에 따라 빛이 굴절됨을 알 수 있다.

셋째는 재료 내부에 빛의 산란을 야기하는 기공, 2차상 및 불순물 등의 존재가 최소화되어야 한다. 이러한 결함들의 존재는 빛을 산란하는 원인이 되기 때문에, 순수하고 기공이 없는 이론 밀도에 근접한 치밀화된 구조를 구현해야만 높은 투광성을 보장할 수 있다.^{3,4)} 앞에서 설명한 밴드 갭 에너지 및 결정구조의 등방성을 만족시키더라도, 재료의 기공률이 0.01% 미만인 경우에만 높은 투광도를 기대할 수 있으며, 기공률이 0.1% 정도만

Table 1. 대표적인 세라믹스의 밴드 갭 에너지(Eg)

재료	γ -AlON	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	SiC	MgO	SiO ₂
Eg (eV)	6.2	8.8	7.4	2.9	8.0	8.0

Fig. 1. 등방성 및 이방성 재료에서의 입사광의 진행 모식도

Fig. 2. 다결정 세라믹의 표면 및 내부에서 입사광에 대한 다양한 산란 메커니즘을 보여주는 미세구조 모식도⁵⁾

되어도 재료는 반투명하게 된다. Fig. 2에 입사된 빛이 다결정 투광성 세라믹의 표면 및 내부의 다양한 결함에 의하여 산란되는 모식도가 나타나 있다.⁵⁾

Table 2에는 대표적인 투광성 재료군들의 이론 투광도와 물리적 특성값이 나타나 있는데, 단결정 또는 다결정 세라믹스의 물리적 특성이 유리나 유리 세라믹스에 비하여 월등하게 우수함을 알 수 있다. 예를 들어 2000℃ 내외의 녹는점을 보여주는 세라믹스 기반 투광성 재료는 1000℃ 이하의 녹는점을 갖는 유리 기반 투광성 재료에 비하여 10배 내외의 높은 열전도율과 수 배 이상의 경도, 곡강도 및 영률을 보여주고 있다. 이와 같이 우수한 투광성 세라믹스의 물리적·기계적 특성을 활용하기 위한 많은 노력이 이루어져 왔으며, 실제로 다양한 투명 세라믹스가 개발되었다.^{1,2,6)}

Table 2. 다양한 투광성 재료군의 광학적·물리적 특성 비교 (From various sources)

특성	다결정 세라믹스	단결정 세라믹스	유리	유리 세라믹스
이론 투광도 [%]	> 85	> 85	> 95	90
열전도도 [W/mK]	15	15	1 - 2	1 - 2
녹는점 [℃]	1800 - 2200	1800 - 2200	500 - 700	600 - 800
경도 [HV]	14	12	3 - 6	4 - 7
곡강도 [MPa]	150 - 250	150 - 200	20 - 40	40 - 60
영률 [GPa]	280	280	70	90

하지만, Table 2에 나타난 바와 같이 투광성 세라믹스에서 기대할 수 있는 최대 투광도는 85% 정도로 유리의 95% 보다는 낮은 단점이 있다. 이와 같이 상대적으로 낮은 이론 투광도는 Fig. 2에 나타난 다양한 산란 메커니즘 중에서 세라믹스의 양쪽 표면에서 발생하는 입사광의 반사에 기인하며, 이는 재료의 투광도(T)를 표시하는 다음의 Beer-Lambert 식에 의하여 계산할 수 있다.⁷⁾

$$T = I/I_0 = (1 - R)^2 \exp(-\beta d)$$

여기에서 I_0 는 입사광의 세기, I 는 투과광의 세기, R 는 표면에서의 반사도, β 는 산란계수, 그리고 d 는 시편의 두께를 의미하며, 표면 반사도 R 은 아래의 식으로 표시된다.

$$R = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2$$

여기에서 n_1 과 n_2 는 표면을 구성하는 두가지 물질의

Table 3. 다양한 투명 세라믹스의 광학적 · 물리적 특성 비교 (From various sources)

특성	Sapphire	γ -AlON	$MgAl_2O_4$	MgO	ZnS	Y_2O_3
밀도 [g/cm^3]	3.98	3.70	3.59	3.58	4.08	5.03
영률 [GPa]	420	317	268	245	74	179
포아송 비	0.22	0.24	0.26	0.18	0.3	0.23
곡강도 [MPa]	400	300	184	132	103	150
경도 [Kg/mm^2]	2200	1850	1520	640	250	720
굴절률	1.754	1.785	1.720	1.740	2.355	1.720

굴절률을 의미하며, 투광성 재료는 일반적으로 공기분 위기에서 사용되므로 공기의 굴절률 1과 γ -AlON의 굴절률 1.785를 각각 n_1 및 n_2 에 대입하면 $R=0.079$ 로 계산된다. 이를 바탕으로 재료의 양면에서 반사되는 총 반사도(r)는 아래의 식에 의하여 0.146으로 계산되므로,

$$r = 2R/(1+R) = 0.158/1.079 = 0.146$$

γ -AlON의 이론적인 투광도는 $1-0.146=0.854$, 즉 85.4%가 된다. 하지만, 이처럼 상대적으로 낮은 세라믹스의 투광도는 재료의 양면에 반사 방지막을 코팅함으로써 100%에 근접하게 향상시킬 수 있다.

Table 3에는 현재까지 개발된 대표적인 투명 세라믹스의 종류와 이들의 물리적 · 광학적 특성값을 나타내었다. 단결정으로는 사파이어, 그리고 다결정으로는 γ -AlON, $MgAl_2O_4$ (Mg-spinel), MgO, ZnS 및 Y_2O_3 가 대표적인 투명 세라믹스이다.^{2,5)} 다결정인 γ -AlON은 사파이어, ZnS 및 Y_2O_3 에 비하여 가볍고, 다른 다결정 투명 세라믹스에 비하여 강도와 경도 등 기계적 특성이 월등하게 우수하며, 대표적인 단결정 투명 세라믹인 사파이어의 특성값과도 거의 비슷함을 알 수 있다.

γ -AlON은 1980년대 미국의 Raytheon사에서 알루미늄 단결정인 사파이어와 유사한 광학적 · 기계적 성질을 보유하면서, 전통적인 분말공정 기술을 이용하여 단결정보다 낮은 비용으로 투명세라믹스를 제조하고자 하는 목적으로 개발되었다. 현재는 주로 미국의 Surmet사에 의해 생산되어 ALON®이라는 상표명으로 군수용 및 상업용으로 판매되고 있다. γ -AlON은 일부 자외선, 가시광선 및 적외선의 중간파장 영역($0.2 - 5.2 \mu m$)에서 광학적으로 투명하며, 경도가 유리의 4배 이상이기 때문에 상업적으로 활용이 가능한 가장 단단한 다결정

Fig. 3. Surmet사에서 생산되는 다양한 형상의 ALON® 제품의 사진과 미사일 돔, 차량용 투명 방탄판 및 헬기의 모래 부식 방지용 투명창으로 사용되고 있는 모습⁸⁾

투명 세라믹스이다.¹⁾ 우수한 광학적 특성과 기계적 특성이 결합된 γ -AlON은 상대적으로 가볍기 때문에 다양한 군수용 및 상업용 제품에 활용이 되고 있으며, 18×35 inch의 크기까지 제작할 수 있어 현존하는 투명 방탄 재료들 중 가장 우수하다고 할 수 있다.¹⁾ Fig. 3에 미국 Surmet사에서 생산되는 다양한 형상의 ALON® 제품의 형상과 이들의 활용 사진이 나타나 있다.⁸⁾

이러한 배경을 바탕으로 본고에서는 분말공정을 이용함으로써 단결정에 비하여 경제적인 제작과 높은 녹는 점에 의하여 고온 사용이 가능하고, 우수한 기계적 · 광학적 특성을 보유한 다결정 투광성 γ -AlON에 대하여 설명하기로 한다. Al_2O_3 와 AlN을 출발물질로 고온에서의 γ -AlON 형성 메커니즘과 조성 범위, 그리고 제작에 사용되는 다양한 공정들과 함께 가능한 활용분야에 대하여 소개하겠다. 또한, 저자들의 연구실에서 γ -AlON에 대한 연구결과를 바탕으로 도출한 투광도 향상을 위

한 무가압 2단계 소결방법과 다양한 희토류 소결조제의 영향에 대하여 설명하기로 한다. 추가적으로, 투명 γ -AlON의 CF_4 플라즈마 분위기 하에서의 에칭 특성을 사파이어, Mg-스피넬 및 Y_2O_3 등 다른 투명 세라믹들과 비교하여 설명하도록 하겠다.

2. 본론

2-1. AlON의 형성 메커니즘

다결정 α - Al_2O_3 는 육방정 구조의 이방성으로 인한 입계에서의 복굴절때문에 완전히 투명한 재료가 될 수 없지만, α - Al_2O_3 의 산소 격자 일부분이 질소로 치환되면 등방성인 역 스피넬 구조를 가지는 γ -AlON으로의 상변화가 일어난다.⁹⁾ Fig. 4에 α - Al_2O_3 의 일부 산소 이온 자리가 질소 이온으로 치환됨으로 인하여 형성되는 γ -AlON의 역 스피넬 격자구조가 나타나 있다. 산소 이온(O^{2-})이 질소 이온(N^{3-})으로 치환됨으로 인하여 발생하는 격자 내부의 양이온과 음이온의 비율을 맞추기 위하여 octahedral Al 자리에 양이온 공공(vacancy)이 그림과 같이 생성된다.⁹⁾

산소 격자에서의 질소의 치환은 일반적으로 α - Al_2O_3 를 고온에서 질화시키거나, 일정량의 AlN을 α - Al_2O_3 에 첨가하여 열처리를 함으로써 이뤄진다. 이때 생성되는 등방성 역 스피넬 구조의 γ -AlON은 밴드 갭 에너지가 6.2 eV로 가시광선의 에너지보다 높기 때문에 내부 결함이 거의 없는 치밀한 구조로 소결이 된다면 투광성을 확보할 수 있다. Table 4에 나타난 바와 같이 α - Al_2O_3

Fig. 4. α - Al_2O_3 에 질소 이온의 치환으로 생성되는 γ -AlON의 역 스피넬 격자구조

Table 4. α - Al_2O_3 와 AlN의 상대적인 비율에 따라 생성되는 14가지의 상

표기	AlN의 함량 (mol %)	분자식	결정구조
2H	100	AlN	Polytype
32H	93.3	$\text{Al}_{16}\text{O}_3\text{N}_{14}$	Polytype
2H6	91.0	$\text{Al}_{12}\text{O}_3\text{N}_{10}$	Polytype
20H	88.9	$\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$	Polytype
27R	87.5	$\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$	Polytype
16H	85.7	$\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$	Polytype
21R	83.3	$\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$	Polytype
12H	80.0	$\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$	Polytype
γ -AlON	35.7	$\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$	Spinel
γ' -AlON	21.0	$\text{Al}_{19.7}\text{O}_{29.5}\text{N}_{2.5}$	Spinel
Φ' -AlON	16.7	$\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$	Spinel
δ -AlON	10.0	$\text{Al}_{19}\text{O}_{27}\text{N}$	Spinel
Φ -AlON	7.1	$\text{Al}_{27}\text{O}_{38}\text{N}$	Monoclinic
α - Al_2O_3	0	Al_2O_3	Rhombohedral

에 첨가되는 AlN의 상대적인 비율에 따라 14가지의 다양한 상 형성이 가능한데, α - Al_2O_3 :AlN = 9:5일 때 생성되는 상이 화학양론을 만족하는 γ -AlON이며, 이때의 분자식은 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ 또는 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 로 표시할 수 있다. 화학양론을 만족하는 γ -AlON은 64.3 mol %의 α - Al_2O_3 와 35.7 mol %의 AlN으로 구성이 된다.¹⁰⁾

Fig. 5에 현재까지 보고된 γ -AlON의 생성 조건을 보여주는 대표적인 3 종류의 Al_2O_3 -AlN 2성분계 상태도가 나타나 있으며,¹¹⁻¹³⁾ γ -AlON이 안정한 영역을 빨간 점선으로 표시하였다. 연구자들에 따라 안정한 온도와 조성은 다소간 차이가 있지만, 모든 경우에 γ -AlON이 안정한 조성 영역이 64.3 mol % Al_2O_3 - 35.7 mol % AlN을 중심으로 어느 정도 허용치가 있음을 알 수 있다. 현재까지의 연구결과를 종합하여 볼 때,¹¹⁻¹³⁾ γ -AlON은 1600℃ 이하의 온도에서는 생성이 어려우며 2165℃ 이상의 온도에서는 용융이 일어날 가능성이 높은 것이 분명하다.

γ -AlON의 안정한 생성 조건을 설명하기 위한 다양한 모델들이 제시되었는데, McCauley 등에 의하여 제시된 ‘일정 음이온 모델(constant anion model)’이 가장 일반적으로 받아들여지고 있다.⁹⁾ 이 모델은 격자 내 음이

Fig. 5. γ -AlON의 생성 조건을 보여주는 현재까지 보고된 3종류의 대표적인 Al_2O_3 -AlN 2성분계 상태도¹¹⁻¹³⁾

온의 수를 32개로 고정할 때, 산소 자리를 치환하는 질소 이온의 분율에 따라 생성되는 양이온 공공의 수와 이에 따른 단위격자 내부의 이온의 개수 변화를 효율적으로 설명하고 있으며, 다음과 같이 표시된다.

$$\text{Al}_{(64+X)/3} \square_{(8-X)/3} \text{O}_{(32-X)} \text{N}_X$$

여기에서 $\square$ 는 양이온 공공을 의미하는데, 단위격자 내의 질소 이온의 개수가 5개일때(즉, $X=5$ 일때) 분자식은 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 가 되며, 이때의 양이온 공공의 개수는 1개($\square=1$) 된다. 하지만, AlN의 첨가량이 줄어들수록, 즉 단위격자 내의 질소 이온의 분율이 줄어들수록 양이온 공공의 수는 증가하게 된다. 예로써, 질소 이온이 개수가 2개로 줄어들면, 분자식은 $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$ 가 되고 단위격자 내의 양이온 공공의 수가 2개로 증가하게 됨을 알 수 있다. 격자 내의 공공은 소결과정 중 물질의 이동을 촉진하여 소결성을 향상시키는데, 출발물질에 대한 조성의 허용 범위가 있기 때문에 γ -AlON의 소결성 향상을 위하여 공공의 개수를 증가시키는 조성을 활용하는 전략을 고려할 수 있다.

α - Al_2O_3 와 AlN 출발물질을 이용하여 생성된 γ -AlON는 AlN 양이 증가함에 따라 격자의 변형이 증가하면서 격자상수가 증가하는 경향을 보여주는데, Fig. 6

에 여러 연구자들이 보고한 AlN의 양에 따른 γ -AlON 격자상수의 변화가 나타나 있다.⁹⁾ McCauley 등은 연구 결과를 바탕으로 AlN 함량에 따른 격자상수(a)의 변화를 다음의 회귀식으로 보고하였다.⁹⁾

$$a(\text{\AA}) = 0.0017 (\text{mol \% AlN}) + 7.888$$

또한 격자 내의 산소의 함량이 증가할수록 격자상수

Fig. 6. Al_2O_3 와 AlN 출발물질로 생성된 γ -AlON의 AlN 양에 따른 격자상수 변화⁹⁾

는 감소하며, 소결과정에서 질소 분압을 높이면 격자 내에서의 산소의 이탈을 방지할 수 있다.⁹⁾

2-2. 다양한 AION 제작 방법

1959년 Yamaguchi와 Yanagida에 의하여 Al_2O_3 - AlN 이성분계 시스템에서 스피넬 구조의 생성 가능성이 보고된 이후로,¹⁴⁾ 많은 연구자들의 노력으로 다양한 방법으로 투명한 다결정 γ -AION의 제작이 가능하게 되었다. 관련 연구의 선두 주자라고 할 수 있는 McCauley와 Corbin은 α - Al_2O_3 와 AlN을 출발물질로 고온에서의 반응소결을 통하여 투명한 γ -AION을 제작하였으며,¹⁰⁾ 이후 많은 연구자들이 반응소결법을 확대 적용하고 있다. 출발물질의 반응을 위한 소결방법으로는 무가압 소결법, 초음파 반응소결법 및 열간가압 소결법 등이 활용되었다.¹⁵⁻¹⁸⁾ 한편으로는 γ -AION 분말을 먼저 제조한 후에 이를 소결함으로써 투명한 세라믹을 제작하는 방법도 활용되었다.¹⁹⁻²⁴⁾ α - Al_2O_3 와 AlN의 열처리를 이용하거나, Al_2O_3 분말에 대한 열탄소 환원, 플라즈마 아크법 및 고온에서의 자전열반응법 등을 활용하여 γ -AION 분말을 제조하였으며, 이를 투명한 세라믹으로 소결하기 위하여 무가압 소결법, 열간가압 소결법 및 hot isostatic 소결법 등이 사용되었다.¹⁹⁻²⁴⁾ 하지만, 출발물질의 특성 및 소결방법의 미세한 차이에 따라 제작된 γ -AION의 투광도 및 기계적 특성값에 많은 변동이 있기 때문에 경제적인 대량생산을 위해서는 공정의 최적화가 여전히 필요한 실정이다.

본고의 저자들은 현재까지 보고된 연구결과와 이론적 배경을 바탕으로 수립한 두가지 전략을 적용하여 투광도가 높은 γ -AION을 제작할 수 있었으므로, 여기에서 소개하기로 한다.¹⁵⁾ 출발물질로는 α - Al_2O_3 와 AlN을 사용하였으며, 여기에 0.08 wt. % Y_2O_3 와 0.15 wt. % MgO를 액상소결조제로 첨가하고 볼 밀링을 통하여 혼합하였다. 소결방법으로는 2단계 무가압 소결법을 적용하였으며, 1단계 소결은 1610 - 1650℃에서, 2단계 소결은 1940 - 1990℃에서 각각 10시간 동안 질소분위기에서 진행하였다.

본 연구에서 사용한 첫번째 전략은 출발물질의 조성을

α - Al_2O_3 :AlN = 9:5의 몰 비율이 아닌, AlN이 결핍된 α - Al_2O_3 :AlN = 9:2.65를 사용하였다는 점이다. 이러한 조성을 선택한 이유는 2-1절의 '일정 음이온 모델'에서 설명한 바와 같이, 격자 내의 질소의 분율이 줄어들수록 양이온 공공의 수가 증가함으로써, 공공을 통한 격자 확산의 증가로 소결성을 향상시킬 수 있으리라는 가정을 하였기 때문이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 출발물질인 α - Al_2O_3 :AlN 비율이 9:5를 벗어나더라도 일정 조성 범위까지는 γ -AION의 생성이 가능하기 때문에, 소결성을 최대화할 수 있는 조성을 선택한 것이다. 두번째 전략은 소결과 관련된 것으로, 1610 - 1650℃ 구간에서 실시한 1단계 소결과정에서는 γ -AION의 생성을 최소화하면서 α - Al_2O_3 및 AlN 출발물질의 밀도가 가장 높은 조건을 선택하였다는 점이다. γ -AION의 소결성은 출발물질의 소결성보다 낮다는 전제 하에, 1단계에서는 γ -AION의 생성을 5 vol. % 내외로 제한하면서 높은 밀도의 출발물질 혼합체를 구현하고, 이후 1950℃ 내외의 2단계 소결에서 순수한 γ -AION으로의 상변화 구현 및 치밀화를 촉진하고자 하였다. 결과적으로 이러한 접근법은 투광도가 높은 다결정 γ -AION 제작에 매우 효율적이었다.¹⁵⁾

Table 5에는 1610 - 1650℃ 구간에서 10℃ 간격으로 10시간 동안 1단계 소결을 거친 시편의 밀도 및 Rietveld 시뮬레이션을 바탕으로 계산한 상분율이 나타나 있다. 1610 - 1630℃ 구간에서는 온도의 증가에 따라 시편의 밀도가 증가하지만, 1630 - 1650℃ 구간에서는 반대로 온도의 증가에 따라 시편의 밀도가 급격하게 감소하는 점이 주목된다. Table 5에 나타난 상분율 결

Table 5. 다양한 온도에서 1단계 소결을 거친 시편의 상대밀도 및 상분율¹⁵⁾

소결온도 (℃)	상대밀도 (%)	상분율 (vol. %)		
		α - Al_2O_3	AlN	γ -AION
1610	97.09	86.0	12.9	1.1
1620	97.12	85.9	10.9	3.2
1630	98.30	84.8	8.7	6.5
1640	96.33	82.9	6.8	10.3
1650	92.35	77.4	6.4	16.2

Fig. 7. 1630°C에서 10시간 동안의 1단계 소결 후, 1940 - 1990°C 구간에서 10°C 간격으로 10시간 동안 2단계 소결을 하여 제작한 γ -AlON의 미세구조⁽⁵⁾

과를 바탕으로, 1630 - 1650°C 구간에서의 이러한 밀도 감소는 출발물질의 γ -AlON으로의 상변화에 기인한 것으로 추측하였다. 즉, α -Al₂O₃ 및 AlN 출발물질이 1630°C 이상의 온도에서 γ -AlON으로 활발하게 상변화가 되면서 수반되는 결정구조의 변화가 밀도의 감소를 유발한다고 간주하였다. 따라서 2단계 소결 후에 치밀화된 γ -AlON을 얻기 위해서는 시편이 가장 높은 밀도를 보여주는 1630°C를 최적 1단계 소결조건으로 선정하는 것이 바람직하다고 판단하였다. 1630°C에서 열처리한 시편은 출발물질로부터 생성된 γ -AlON의 함유량이 6.5 vol.%이었다.

1630°C에서 10시간 동안 1단계 소결을 마친 시편을 1940 - 1990°C 구간에서 10°C 간격으로 10시간 동안 2단계 소결을 실시하였으며, 소결 후 시편의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 2단계 소결을 통하여 기공이 존재하지 않는 상대밀도 99.8% 이상의 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었으며, XRD 분석 결과 출발물질이 전부 γ -AlON으로 상변화 되었음을 확인하였다. 2단계 소결을 거친 시편의 입경은 소결

온도가 높을수록 증가하였으며, 평균적으로 160 - 250 μm 의 크기를 보여주었다. 출발물질의 평균 입자 크기가 2 μm 임을 고려하면, 소결 과정 중 100배 정도의 성장이 일어났음을 알 수 있다. 소결온도에 따라 약간의 차이는 있지만, 2단계 무가압 소결을 통하여 제작된 γ -AlON의 곡강도는 400 MPa, 경도는 17 GPa, 그리고 파괴인성은 2.5 MPa · m^{1/2} 내외의 값들을 보여주었는데, 이러한 특성값들은 현재 판매가 되고 있는 Surmet사의 ALON®의 값들과 동등한 수준이다. 일반적으로 소결온도의 증가에 따라 기계적 특성값이 감소하는 경향을 보여주었는데, 이는 소결온도의 증가에 따라 시편의 입경이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

Fig. 8에는 1630°C에서 1단계 소결을 거친 후 2단계 소결온도를 다르게 하여 제작한 γ -AlON의 175 - 3300 nm 파장 영역에서의 투광도가 나타나 있다. 시편의 두께는 2mm이었다. 소결온도의 증가에 따라 입경이 커지기 때문에 입계에서의 빛의 산란 가능성이 줄어들어 투광도의 증가를 기대하였지만, 실제로는 소결온도가 증가할수록 샘플의 투광도는 감소하는 것으로 나타났다. 예를 들어, 632nm의 파장에서 1940°C 소결 시편의 투광도는 이론 투광도에 근접한 84.7%를 보여준 반면, 1990°C 소결 시편은 78.7%의 상대적으로 낮은 투광도를 보여 주었다. 이러한 현상에 대한 이유를 찾기 위

Fig. 8. 1630°C에서 1단계 소결 후, 1940 - 1990°C 구간에서 10시간 동안의 2단계 소결로 제작한 γ -AlON의 175 - 3300 nm 파장 영역에서의 투광도⁽⁵⁾

Fig. 9. 다양한 온도에서의 2단계 소결로 제작된 γ -AlON 시편의 광현미경 사진¹⁵⁾

Fig. 10. 무가압 2단계 소결을 통하여 저자들의 연구실에서 제작한 투광성 다결정 γ -AlON 시편들 사진

하여 다양한 온도에서 2단계 소결을 실시한 γ -AlON 시편의 표면 연마 미세구조를 관찰하고, 이를 Fig. 9에 나타내었다. 2단계 소결온도가 증가할수록 시편의 입계와 가장자리에 짙은 색의 이물질이 존재하는 것을 볼 수 있는데, 추가적인 분석을 통하여 이들이 소결조제로 첨가한 Y_2O_3 와 MgO 에서 기인한 액상임을 파악할 수 있었다. 즉, 2단계 소결온도가 증가할수록 소결조제로부터 또는 소결조제와 출발물질의 반응으로 생성되는 액상의 양이 많아지고, 이들이 γ -AlON의 가장자리나 입계에 편석되어 빛을 산란시키기 때문에 투광도가 감소하는 것으로 판단할 수 있다. 따라서, AlN이 결핍된 조성을 이용하여 2단계 무가압 소결법을 통한 투광성 다결정 γ -AlON을 제작함에 있어서, 1단계 소결에서는 γ -AlON의 생성을 억제하면서 가능한 출발물질의 높은 밀도를 구현하는 조건 모색, 그리고 2단계에서는 빛을 산란시

키는 액상의 편석을 억제하는 소결조건의 모색이 필요함을 확인하였다. Fig. 10에는 2단계 소결온도를 다르게 하여 제작한 시편들을 포함하여 본 연구그룹에서 제작한 투명한 γ -AlON 시편들의 사진을 제시하였다.¹⁵⁾

2-3. γ -AlON의 소결조제

높은 형성온도와 고온에서의 낮은 확산계수로 인하여 소결이 어려운 γ -AlON의 소결을 촉진하기 위해서 Y_2O_3 , La_2O_3 또는 MgO 와 같은 액상 소결조제들을 단독으로 또는 공동으로 출발물질에 첨가하여 사용하는 것이 일반적이다.^{22,24,25,26)} 하지만, 2-2절에서 설명한 바와 같이, 첨가한 액상 소결조제는 γ -AlON의 입계 등에 2차상으로 편석되어 빛을 산란시킬 가능성이 높기 때문에 소결을 촉진하는 한도 내에서 가능한 소량을 첨가하는 것이 바람직하다. 1.66 wt. %의 Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 Al_2O_3 와 반응하여 YAG($Y_3Al_5O_{12}$)상을 형성함으로써 투광도를 감소시킨다는 보고에서 알 수 있듯이,²⁶⁾ 사용하는 액상 소결조제의 총량은 0.3 wt. %를 초과하지 않는 소량만을 첨가하는 것이 일반적이다.

현재까지 Y_2O_3 , La_2O_3 또는 MgO 이외의 γ -AlON 소결조제에 대한 연구보고는 없기 때문에, 본 연구실에서는 다양한 종류의 희토류를 적용하여 α - Al_2O_3 및 AlN 출발물질을 소결하고, 이들이 γ -AlON의 소결밀도 및 투광도에 미치는 영향을 파악하였다. 현재 주로 사용되는 Y_2O_3 와 La_2O_3 소결조제의 Y나 La가 희토류 원소이며, 17종의 희토류 원소들은 물리적, 화학적 특성이 유사하기 때문에, 그 적용범위를 Sc, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er 및 Yb 등 8종의 희토류 원소로 확대하여 이들 산화물들에 대하여 소결조제로서의 가능성을 살펴보았다.¹⁸⁾ 각 희토류 원소들은 0.2 wt. % 산화물의 형태로 첨가하거나 질산염을 용해시켜 첨가하였다. 첨가방법을 다르게 한 이유는 액상으로 용해시켜 첨가하는 경우가 고상의 입자로 첨가되는 산화물의 경우보다 균일한 소결조제의 분포를 구현할 수 있기 때문에, 소결조제 분포의 균일한 정도가 γ -AlON의 소결밀도 및 투광도에 미치는 영향을 살펴보기 위함이었다. 첨가한 희토류 질산염은 열처리 과정 중 해당 희토류 산화물로 전환됨을 확

Fig. 11. 8종의 희토류 원소를 질산염(N) 또는 산화물(O)의 형태로 첨가하여 1850℃, 20 MPa에서 1시간 동안 열간가압 소결한 γ -AlON의 (a) 상대밀도 및 (b) 632 nm 파장의 빛에 대한 투광도¹⁸⁾

인하였다. 한편, 20 시간 이상 소요되는 2단계 무가압 소결법의 단점을 보완하기 위하여 1850℃, 20 MPa에서 1시간 소결하는 열간가압 소결법을 적용하였다. 출발물질은 2-2절에서 설명한 AlN이 결핍된 조성을 사용하였으며, 아래에 그 결과를 간단하게 요약하였다.¹⁸⁾

Fig. 11에는 8종의 희토류 원소를 질산염(N) 또는 산화물(O)의 형태로 첨가하여 1850℃, 20 MPa에서 1시간 동안 열간가압 소결한 γ -AlON의 (a) 상대밀도 및 (b) 632 nm 파장의 빛에 대한 투광도가 나타나 있다. 모든 시편들은 98.9% 이상의 상대밀도를 보여주었지만, 높은 투광성을 보장하기 위한 세라믹의 기공률이 0.01% 미만인 점을 고려할 때 추가적인 밀도의 향상이 필요함을 알 수 있다. 즉, 기존의 20시간 이상이 소요되는 2단계 무가압 소결법에 비하여 상대적으로 낮은 온도인 1850℃에서 1시간 동안의 열간가압소결은 γ -AlON의 치밀한 소결을 위한 충분한 에너지를 제공하지 못한 것으로 판

단된다. Fig. 11의 (b)에 나타난 바와 같이 열간가압 소결 후의 시편의 투광도는 사용된 소결조제의 종류에 따라 0 - 60%의 범위를 보여주었으며, 소결밀도와 투광도의 특별한 상관관계는 도출할 수 없었다. 이러한 이유로는 열간가압 소결만으로는 높은 투광도를 기대할 수 있을 정도의 치밀한 미세구조를 구현하지 못하였기 때문으로 판단된다. Pr_2O_3 나 Pr-nitrate를 소결조제로 첨가한 경우에 첨가 방법과 관계없이 60% 정도의 가장 높은 투광도를 보여주었는데, 이는 현재 많이 사용되고 있는 La_2O_3 소결조제의 경우보다 높은 값이므로 γ -AlON의 새로운 소결조제로서의 가능성을 제시하고 있다. Fig. 12에 8종 희토류의 첨가방법을 다르게 하여 제작한 시편들의 디지털 사진이 나타나 있는데, Sm 및 Yb 원소가 첨가된 경우에는 도핑의 효과로 각각 빨간색과 노란색을 보여주고 있음을 볼 수 있다.

Pr 기반 소결조제를 첨가하여 열간가압 소결을 실시한 γ -AlON이 60% 정도의 상대적으로 높은 투광도를 보여주었기 때문에, 추가적인 치밀화 및 투광도 향상을 위하여 Pr-nitrate의 첨가량을 0.1 또는 0.2 wt. %로 조절하여 2-2절에서 설명한 2단계 무가압 소결을 실시해 보았다. 1단계 소결온도는 1610 또는 1650℃를 사용하였으며, 2단계 소결온도는 1940℃에서 실시하였다. 2-2절의 Y_2O_3 및 MgO 소결조제가 첨가된 γ -AlON의 소결거동 및 상변화 결과와 유사한 거동을 보여주었으며, 0.1 wt. %의 Pr-nitrate를 첨가하여 1610 및 1940℃에서 각각 1,2 단계 소결을 실시한 시편의 투광도가 80.4%로 가장 높게 나타났다. 하지만, γ -AlON의 이론 투광도가 85.4% 임을 고려하면 추가적인 투광도 향상이 필요하다. Fig. 13에 이들 4종 시편의 투광 특성과 시편 사진을 나타내었다.¹⁸⁾

2-4. 다양한 AlON의 응용분야

넓은 파장범위에서의 투광성 및 우수한 기계적 특성을 보유하면서 상대적으로 저렴한 분말공정을 통하여 제작이 가능한 다결정 γ -AlON은 개인용 방탄판, 차량용 투명 방탄 유리, 추적용 미사일의 돔, IR 투광을 이용한 야간용 고글, 수중 어뢰의 센서 창 등 군사용으로의

Fig. 12. 8종의 희토류 원소를 질산염 또는 산화물의 형태로 첨가하여 1850℃, 20 MPa에서 1시간 동안 열간가압 소결한 γ -AlON의 디지털 사진¹⁸⁾

다양한 활용이 가능하다. 또한, 슈퍼마켓 계산대의 스캐너 창, 스크래치 방지용 창, 다양한 광학 재료 및 반도체 공정용 투명 창 등의 상업적 활용도 가능하다.^{1,2)}

방탄 목적으로 사용하는 개인용 보호구로서의 투명 창은 병사의 기동성 및 생명과 직접적인 연관이 있기 때문에 가볍고 방탄 효율이 우수하여야 한다. 전통적으로 일정 두께의 유리를 투명한 고분자 층과 여러 장 겹쳐서 방탄판으로 사용하였지만, 방탄 효율이 높지 않아 두껍게 제작하여야 하므로 무거운 단점이 존재하였다.

따라서 기계적 특성이 우수한 투명 세라믹인 γ -AlON, Mg-스피넬 및 사파이어를 방탄목적으로 사용하고 자 하는 노력이 있어 왔다. 미국의 육군연구소(Army Research Laboratory)에서 수행한 연구 결과를 살펴보면, γ -AlON의 방탄효율이 Mg-스피넬과 사파이어 대비 각각 10%와 20% 우수한 것으로 나타났으며, 유리 방탄판과 비교해서는 150% 향상된 결과를 보여주었다.¹⁾ γ -AlON은 상대적으로 가볍고 강도 및 경도가 우수하여 얇은 두께로 제작이 가능하므로, 방탄 목적으로 사용할

Fig. 13. Pr-nitrate 0.1 또는 0.2 wt. %를 첨가한 후, 2단계 무가압 소결법으로 제작된 γ -AlON의 투광 특성 및 시편 사진¹⁸⁾

Fig. 14. 동일한 방탄 효율을 보이는 γ -AlON ($t = 4.1\text{cm}$)과 유리 ($t = 9.1\text{cm}$)의 두께 비교¹⁾

경우에 유리보다 두께 및 질량 측면에서 60% 이상의 절감효과를 보여준다. Fig. 14에 나타난 바와 같이, 4.1cm 두께의 γ -AlON과 동일한 방탄 효율을 구현하기 위해서는 유리의 두께는 9.1cm가 되어야 한다.¹⁾

또한 군사용으로 사용하기 위한 투명 세라믹은 사막의 모래나 분진에 의한 충격과 마모에도 투명성을 장시간 유지할 필요가 있는데, γ -AlON은 스크래치 저항성이 높아 이 목적에 부합한 재료이다.⁸⁾ 사막의 모래 바람에 의한 마모로 헬리콥터나 탱크의 창이 흐려진다면 작전 수행의 차질을 유발할 수 있다. 실험결과에 따르면,

Fig. 15. 시속 400km의 화강암 돌멩이에 충돌한 γ -AlON과 유리의 형상 변화 비교¹⁾

유리는 모래로 인한 마모로 투광도가 23% 저하되는 반면, 동일한 조건에서 γ -AlON은 투광도의 저하가 없는 것으로 나타났다.¹⁾ Fig. 15에 시속 400km의 화강암 돌멩이에 충돌한 경우의 형상 변화를 비교하였는데, 유리는 산산이 깨지는 반면 γ -AlON은 깨짐없이 초기의 형상을 유지하고 있다.¹⁾ 이외에도 투명한 세라믹은 경우에 따라서는 강한 진동, 기계적 충격, 열 충격 및 급격한 압력과 온도 변화가 수반되는 조건에서 사용될 필요성이 있는데, γ -AlON은 이 모든 조건에서 현재까지 개발된 투명 세라믹 중에서 가장 우수한 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다.

또한 발광 재료(luminescent material)로^{27,28)} γ -AlON을 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다. γ -AlON에 주로 희토류 원소나 전이 원소를 도핑하여 다양한 색상의 발광을 구현할 수 있는데, γ -AlON의 우수한 강도 및 경도를 활용하여 다양한 목적으로 사용하기 위한 연구가 진행중에 있다.^{1,6)} 이외에도 적외선을 사용하는 추적용 미사일의 창이나 야간 투시용 고글에도 γ -AlON이 활용되고 있다. 이외에도 라디오 주파수에서의 투광성으로 인한 rf 통신장치 및 레이저 발생장치의 창 등에 적용되고 있다.¹⁾

새로운 활용 분야를 모색하기 위한 목적으로 본 저자들은 γ -AlON의 플라즈마 에칭 특성 및 이에 따른 투광도 변화를 다른 여러 종류의 투명 세라믹스와 비교 평가하였다.²⁹⁾ 플라즈마를 사용하는 반도체 공정을 포함한

Fig. 16. 다양한 투명 세라믹의 3시간 동안 CF_4 플라즈마 에칭 후의 미세구조. (f)는 비교를 위한 투명 Y_2O_3 의 에칭 전 표면사진

각종 챔버 내에서의 공정 모니터링을 위해서는 내 플라즈마 특성이 우수하여 미세구조의 변화가 없고 투광성이 유지되는 투명 세라믹스의 활용이 필요하다. 이러한 특성 비교를 위하여 γ -AlON 이외에 사용한 투명 세라믹은 사파이어, Mg-스피넬 및 Y_2O_3 이었으며, 비교군으로 불투명한 Al_2O_3 를 포함시켰다. 2kW의 CF_4 플라즈마에 1, 2, 3 시간 동안 시편을 노출시킨 후, 표면 미세구조, 질량 및 투광도의 변화를 관찰하였다. 아래에 간단히 결과를 요약하였다.²⁹⁾

Fig. 16에는 실험에 사용된 다양한 투명 세라믹들과 불투명한 Al_2O_3 의 표면을 3시간 동안 CF_4 플라즈마 에칭을 한 후의 미세구조를 나타내었다. 표면 연마를 통하여 시험 전 시편들은 Fig. 16의 (f)에 나타난 Y_2O_3 와 같이 매끈한 상태였다. 하지만 3시간의 플라즈마 에칭 후에는 그림에 나타난 바와 같이, 표면에 분화구 형태의 구멍 또는 조그마한 패임이 시편에 따라 다르게 관찰되었다. 에칭에 의한 표면 미세구조의 변화는 불투명한 Al_2O_3 와 γ -AlON에서 특히 심한 것으로 관찰되었으며, 투명한 사파이어, Mg-스피넬 및 Y_2O_3 에서의 변화는 크지 않았다. 특히, Y_2O_3 의 경우 에칭에 의한 패임이 상대

Fig. 17. 다양한 시편의 플라즈마 에칭 시간에 따른 단위면적당 질량감소 비교

적으로 약한 입계를 따라 발생하였다. 한편, 동일한 시편들에 대한 플라즈마 에칭에 따른 질량 감소는 미세구조 변화와는 다른 경향을 보여주었다. Fig. 17에 나타난 바와 같이, 단결정 알루미늄인 투명 사파이어와 불투명한 알루미늄의 질량 감소분이 다른 시편들에 비하여 매우 높게 나타났으며, 이는 Fig. 16에 나타난 에칭에 따른 표면상태 변화와는 다른 거동이다. 이는 단결정인 사파이어의 경우에는 표면이 고르게 에칭이 되어 미세구조의 변화가 크지 않음에 반하여, 다결정 불투명 알루미늄에서는 에칭이 국부적으로 발생하여 미세구조의 변화가 크기 때문인 것으로 파악된다. Fig. 17에 나타난 질량감소를 바탕으로 판단할 때, 내 플라즈마 특성이 가장 우수한 재료는 Mg-스피넬과 Y_2O_3 이며, 그 다음으로 γ -AlON, 그리고 동일한 Al_2O_3 로 구성된 단결정 사파이어나 불투명한 다결정 Al_2O_3 는 상대적으로 플라즈마 에칭에 취약함을 알 수 있다. 반도체용 내 플라즈마 부품으로 주로 사용되어 오고 있던 기존의 Al_2O_3 를 최근에 Y_2O_3 로 전환하는 추세를 이해할 수 있는 결과이다.

Fig. 18은 실험에 사용된 4종의 투명 세라믹스의 플라즈마 에칭 시간에 따른 투광도의 변화 거동을 보여주고 있다. 사파이어와 Mg-스피넬은 3시간의 CF_4 플라즈마 에칭 후에도 2% 이내의 낮은 투광도 감소를 보여주는 반면, γ -AlON은 10% 이상의 높은 감소율을 보여주고 있다. 동일한 조건에서 Y_2O_3 의 투광도 감소는 약 8%로

Fig. 18. 다양한 투명세라믹의 플라즈마 에칭 시간에 따른 투광도 변화 특성

나타났다. 사파이어의 낮은 투광도 감소는 Fig. 16에 나타난 바와 같이 플라즈마 하에서 표면의 에칭이 고르게 발생하여 미세구조의 변화가 거의 없음에 기인한다. 하지만, Fig. 17에 나타난 바와 같이 에칭에 따른 질량 감소가 크기 때문에 내 플라즈마 특성은 좋지 않은 것으로 파악된다. Y_2O_3 는 에칭에 따른 낮은 질량 감소를 보여주지만 투광도의 감소가 상대적으로 높기 때문에, 플라즈마 공정 모니터링을 위한 투명 창 목적으로는 아주 적합하지는 않은 것으로 판단된다. 반면, Mg-스피넬은 플라즈마 분위기 하에서의 질량 및 투광도 감소가 가장 낮기 때문에 공정 모니터링을 위한 투명 윈도우로의 활용에 가장 적합한 것으로 나타났다.²⁹⁾

3. 결론

1959년 투명한 γ -AlON의 제작 가능성이 제기된 이후, 많은 연구진들의 노력으로 상용화가 되었다. 하지만 주요 연구결과는 미국 육군연구소와 Raytheon사 및 Surmet사 중심으로 도출이 되었으며, 상업용 제품은 Surmet사에서만 주로 생산되고 있다. 현재는 중국의 상해규산염연구소 등에서 활발한 관련연구를 진행하고 있으며, 우리나라는 몇몇 기관에서 소규모의 연구가 진행되고 있는 실정이다. γ -AlON은 우수한 기계적 특성과 넓은 파장범위에서 투광성을 보여주는 광학 특성 때문에, 군수용 및 산업용으로 다양한 활용이 가능한 투명 세라믹이다.

하지만 상대적으로 낮은 소결성으로 인하여 높은 온도에서 장시간의 소결이 필요하므로, 이를 보완하기 위한 소결조건의 최적화 및 효율적인 소결조제에 대한 모색이 추가적으로 필요하다고 판단된다. 또한, 합성이 쉽지 않은 γ -AlON 분말의 보다 경제적이고 쉬운 제조법에 대한 연구도 필요하다. 현재 상업용으로 판매되는 ALON®의 입경은 입계에서의 산란을 줄이기 위하여 150 - 250 μm 의 크기로 제작이 되고 있는데, 나노 크기로의 입경을 감소시키거나 빛의 산란을 유발하지 않는 나노 크기의 2차상 형성을 통한 석출 경화를 바탕으로 추가적인 기계적·광학적 특성의 향상을 도모할 필요도 있다. 또한, 첨가한 액상 소결조제의 역할 및 소결 후 이들의 입계 편식 또는 γ -AlON 격자 내부로의 고용 여부를 미세 분석을 통하여 확인하는 것도 필요하다. 아울러 국내에서 기존의 특허 범위를 벗어나는 독창성 있는 연구를 바탕으로 높은 투광도의 다결정 γ -AlON를 제작하는 기술을 확보하고, 이를 바탕으로 우수한 제품을 생산하여 세계 시장의 점유율을 높여갈 필요가 있다.

이를 위한 출발점으로, 본고에서는 다결정 투명 γ -AlON 세라믹에 대한 소개 및 α -Al₂O₃과 AlN 출발물질로부터의 역 스피넬 구조를 가지는 γ -AlON 형성 메커니즘과 이에 대한 ‘일정 음이온 모델’을 바탕으로 한 격자 내의 이온 및 공공의 수 변화에 대하여 설명하였다. 그리고 이러한 이론적 배경을 바탕으로 본 연구실에서 진행한 2단계 무가압 소결을 통한 높은 투광도를 보유하는 γ -AlON의 제작법을 소개하였다. 또한, 현재까지 사용된 액상 소결조제에 대한 기본적인 설명과 함께 새로운 소결조제 모색을 위한 다양한 희토류 원소의 적용 예를 살펴보았다. 아울러 다양한 γ -AlON의 활용 예를 설명하고, CF₄ 플라즈마 분위기 하에서의 에칭 거동을 몇몇 다른 투명 세라믹스와 비교하였다. 이 글을 통하여 독자분들의 투명 세라믹스에 대한 이해를 넓히고, 아울러 관심있는 연구자들의 다결정 투명 γ -AlON의 향후 연구방향 설정에 조금이라도 도움이 되었으며 하는 바램이다.

REFERENCES

1. M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalika, L. M. Goldman, and N. Nag, “Transparent Polycrystalline Cubic Spinel Protect and Defend,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **92** [2] 20 - 25 (2013).
2. S. Chen, and Y. Wu, “New Opportunities for Transparent Ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **92** [2] 32 - 37 (2013).
3. N. D. Corbin, “Aluminum Oxynitride Spinel: A Review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5** 143 - 154 (1989).
4. G. C. Wei, “Transparent Ceramic Lamp Envelope Materials,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38** 3057 - 3065 (2005).
5. M. R. du Merac, H. J. Kleebe, M. M. Müller, and I. E. Reimanis, “Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) Spinel,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [11] 3341 - 3365 (2013).
6. S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo, F. Gu, D. Y. Tang, Z. L. Dong, G. E. B. Tan, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, and L. B. Kong, “Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications,” *Prog. Solid State Ch.*, **41** 20 - 54 (2013).
7. R. W. Paynter, “Modification of the Beer-Lambert Equation for Application to Concentration Gradients,” *Surf. Interface Anal.*, **3** 186 - 187 (1981).
8. <http://www.surmet.com/>
9. J. W. McCauley, P. Patel, M. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, K. T. Ramesh, and D. P. Dandekar, “AlON: A Brief History of Its Emergence and Evolution,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** 223 - 236 (2009).
10. J. W. McCauley, and N. D. Corbin, “Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (ALON),” *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** [9-10] 476 - 479 (1979).
11. J. W. McCauley, and N. D. Corbin, “High Temperature Reactions and Microstructures in the Al₂O₃-AlN System,” In *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., The Netherlands, 1983, pp 111 - 118.

12. P. Tabary, and C. Servant, "Thermodynamic Reassessment of the AlN-Al₂O₃ system," *Calphad*, **22** 179 - 201 (1998).
13. H. X. Willems, M. M. R. M. Hendrix, G. de With, and R. Metselaar, "Thermodynamics of ALON II: Phase Relations," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10** 327 - 337 (1992).
14. G. Yamaguchi, and H. Yanagida, "Study on the Reductive Spinel - A New Spinel Formula AlN-Al₂O₃ Instead of the Previous One Al₃O₄," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32** 1264 - 1265 (1959).
15. J. H. Min, J. Lee, and D. H. Yoon, "Fabrication of Transparent γ -AlON by Direct 2-Step Pressureless Sintering of Al₂O₃ and AlN Using an AlN-Deficient Composition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39** 4673-4679 (2019).
16. B. K. Koo, K. H. Koo, J. H. Kim, I. C. Jung, and J. Lee, "Transparency of AlON Fabricated by Pressureless Reaction Sintering Using Various Sintering Aids," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** 392-396 (2009).
17. J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, and R. Roy, "Microwave Reactive Sintering to Fully Transparent Aluminum Oxynitride (ALON) Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** 77-79 (2001).
18. A. M. Tsabit, M. D. Kim, and D. H. Yoon, "Effects of Various Rare-Earth Additives on the Sintering and Transmittance of γ -AlON," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40** 3235-3243 (2020).
19. X. Yuan, X. Liu, F. Zhang, and S. Wang, "Synthesis of γ -AlON Powders by a Combinational Method of Carbothermal Reduction and Solid-State Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** 22-24 (2010).
20. Q. Liu, N. Jiang, J. Li, K. Sun, Y. Pan, and J. Guo, "Highly Transparent AlON Ceramics Sintered from Powder Synthesized by Carbothermal Reduction Nitridation," *Ceram. Int.*, **42** 8290-8295 (2016).
21. T. Sakai, "Hot-Pressed Oxynitrides in the System AlN-Al₂O₃, Sintering Theory and Practice," *Mater. Sci. Monogr.*, **14** 591-596 (1981).
22. F. Chen, F. Zhang, J. Wang, H. Zhang, R. Tian, Z. Zhang, and S. Wang, "Hot Isostatic Pressing of Transparent AlON Ceramics with Y₂O₃/La₂O₃ Additives," *J. Alloys Compd.*, **650** 753-757 (2015).
23. H. Fukuyama, W. Nakao, M. Susa, K. Nagata, and P. A. Melting, "New Synthetic Method of Forming Aluminum Oxynitride by Plasma Arc Melting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** 1381-1387 (1999).
24. X. Li, J. Luo, and Y. Zhou, "Spark Plasma Sintering Behavior of AlON Ceramics Doped with Different Concentrations of Y₂O₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35** 2027-2032 (2015).
25. S. Qi, X. Mao, B. Chai, and L. Zhang, "Reaction Sintering of Transparent Aluminum Oxynitride (AlON) Ceramics Using MgO and Y₂O₃ as Co-Additives," *Key Eng. Mater.*, **697** 7-11 (2016).
26. J. Wang, F. Zhang, F. Chen, J. Zhang, H. Zhang, R. Tian, Z. Wang, J. Liu, Z. Zhang, S. Chen, and S. Wang, "Effect of Y₂O₃ and La₂O₃ on the Sinterability of γ -AlON Transparent Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35** 23-28 (2015).
27. J. W. Lee, J. M. Cha, J. Kim, H. C. Lee, and C.B. Yoon, "Monochromatic Amber Light Emitting Diode with YAG and CaAlSiN₃ Phosphor in Glass for Automotive Applications," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **56** [1] 71-76 (2020).
28. J. Kim, and I. J. Kim, "Synthesis and Luminescence Properties of Lu₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ with Ga³⁺ Substitution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **57** [1] 85-90 (2020).
29. J. H. Min, J. Lee, M. T. Ayman, H. N. Kim, Y. J. Park, and D. H. Yoon, "Plasma Etching Properties of Various Transparent Ceramics," *Ceram. Int.*, **46** 2895-2900 (2020).

●● 무하마드 싸빗 아이만

- 2017년 인도네시아대학 금속재료공학 학사
- 2019-현재 영남대학교 신소재공학과 석박사통합과정

●● 배현모

- 2016-현재 영남대학교 신소재공학부 학사과정

●● 권희진

- 2018년 계명대학교 환경학 학사
- 2020년 영남대학교 신소재공학 석사

●● 이재형

- 1975년 서울대학교 재료공학 학사
- 1984년 미국 Ohio 주립대학 세라믹공학 박사
- 1984-1988년 미국 Ferro Corp. 중앙연구소 연구원
- 1988-1991년 미국 Union Carbide Corp. 연구원
- 1991-2018년 영남대학교 신소재공학부 교수
- 2018-현재 영남대학교 명예교수

●● 윤당혁

- 1994년 KAIST 재료공학 학사
- 1996년 POSTECH 재료공학 석사
- 2003년 미국 Clemson Univ. 재료공학 박사
- 1996-2005년 (주)삼성전기 책임연구원
- 2011, 2019년 미국 Colorado School of Mines 방문연구원
- 2005-현재 영남대학교 신소재공학부 교수