

$\text{NH}_3\text{-AlCl}_3\text{-H}_2$ 기상반응계의 열역학적 평형조성 및 고순도 AlN 합성

현 상 훈 · 김 준 학
연세대학교 요업공학과
(1985년 10월 17일 접수)

Thermodynamic Equilibrium Compositions for a $\text{NH}_3\text{-AlCl}_3\text{-H}_2$ Vapor-Phase Reacting System and Synthesis of a High-Purity AlN

Sang-Hoon Hyun and Jun-Hak Kim

Department of Ceramic Engineering Yonsei University

(Received 17 October, 1985)

ABSTRACT

The synthesis of a high-purity AlN by a vapor-phase reaction was investigated using the $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ reacting system. The theoretical yields of AlN were determined from the thermodynamic equilibrium compositions. It was shown that the yields above 90% could be obtained even in the range of relatively low temperature of 600-1200 K. The reaction temperature and the initial amounts/ratios of the reacting gases showed significant effects on the yields, but the total pressure did not.

The experimental results showed that a high-purity AlN having a needle shape was the only product as a solid phase and its amount produced increased with the reaction temperature. While the degree of agglomeration of the synthesized AlN increased with the reaction temperature, the size of each particle consisting of the agglomerates was independent of the temperature but grew from 0.09 to 0.115 μm with the flow rate of NH_3 .

These experimental results were compared with the theoretical aspects for the synthesis of a high-purity AlN.

I. 서 론

질화 알루미늄(AlN)은 유전체로, 반도체 재료 및 내화재료로서 그 용도가 다양한¹⁾ 반면에 이들의 전기적 및 물리화학적 특성은 불순물의 함량에 매우 민감하기²⁾ 때문에 고순도 AlN 합성에 많은 관심을 끌여왔다. 종래의 AlN 분말의 합성방법은 크게 두가지로 대별할 수 있는데, 첫째는 질소분위기 하에서 알루미늄을 직접 질화하는 것이오³⁾, 둘째는 질소분위기 하에서 알루미늄 화합물을 분해하여 단리는 방법이다⁴⁾. 그러나, 이들을 포함한 이전의 방법들은 원료의 처리나 합성과정에서 합성된 AlN에 불순물 특히 산소를 함유케

하거나 또는 합성속도가 매우 느리고 합성온도가 매우 높다는 것이 커다란 문제점으로 지적되어 왔다.

이들 방법 외에 가능한 방법으로써 plasma 로를 사용하여 알루미늄을 N_2 에 의하여 질화시키는 방법과 기상 반응법을 들 수 있는데, 본 연구에서는 열차적으로 실험장치상의 문제점을 감안하여 기상 단용법을 택하였다. 기상반응법은 위의 개례식 방법들에 비해 불순물이 제거될 확률이 적을 뿐만아니라 또한 단일 공정 내에서 미분체를 얻을 수 있다는 가능성도 지니고 있다. 기상반응법 혹은 CVD는 $\text{TaC}^{5)}$, $\text{MOC}^{6)}$, $\text{SiC}^{7)}$, $\text{TiC}^{8)}$, $\text{TaN}^{9)}$, $\text{TiN}^{10)}$ 등과 같은 재료의 박막이나 합성에 많이 이용되어 왔으나, 기판을 사용하지 않는 기상

반응법이 AIN 합성에 적용된 실험은 문헌상에 발표된 적이 없다.

따라서 본 연구에서는 고순도 AIN 합성을 위한 기초 연구로서 기상반응법의 적합성에 대한 열역학적 및 실험적 평가를 시도하고자 하였다. 즉 기상반응계에 대한 열역학적 평형조성과 이에 따른 이론적 AIN 합성효율을 계산함으로써 실제 공정에서 요구되어지는 최적합성조건을 예측하고 아울러 AIN 합성실험 결과와 비교 검토하고자 한다.

II. 이론 합성효율

1. 열역학적 평형조정

기상반응법에 의한 AIN의 합성이부른 이론적으로 규명하기 위해서는 우선 주어진 반응조건 하에서 반응계의 평형조성을 결정하여야 한다. 일반적으로 화학반응계에 대한 열역학적 평형조성은 주르 두가지 방법에 의해 구할 수 있다. 즉, 반응계를 묘사할 수 있는 모든 일차반응(primary reaction)들에 대한 평형상수로부터 구하는 방법과 주어진 조건 하에서 계의 전체 Gibbs 자유에너지가 최소가 되는 조성을 찾는 방법들이다. 후자는 평형상태에서 전 자유에너지가 최소가 된다는 것을 의미하며, 반응계가 균일하고 간헐할 때는 전자 방법이 간편하나, 반응계에서 일어날 수 있는 반응수가 많고 그에 따른 각각의 반응식을 세우기 어려운 반응계에서는 자유에너지 최소화 방법이 주르 사용되어지고 있다^{11,12)}.

기상반응에 의한 AIN 합성은 AIN을 도말한 이질적이고 복잡한 반응계이기 때문에 후자의 방법을 사용하였다. 열역학적 평형조성을 계산하기 위하여 반응계는 순간적으로 평형상태에 도달하고, 응축상은 순수하며, 기상은 이상기체라는 가정 하에 계의 전 자유에너지는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$G = \sum_{i=1}^r n_i G_i^0 - \sum_{i=r+1}^k n_i (G_i^0 + RT \ln \frac{n_i}{n} + RT \ln P) \dots \dots \dots (1)$$

여기서, G_i^0 는 화합물 i 의 표준 생성 자유에너지, n_i 는 평형상태에서의 화합물 i 의 몰수, n 는 전체몰수, P 는 전체압력, 및 R 은 이상기체 상수들의 의미한다.

식(1)에서 첫항은 응축상의 각 성분에 대한 생성 자유에너지의 합을 나타낸다. 이때 주어진 조건 하에서 AIN의 합성이부른 이론적으로 자유에너지를 최소화하는 평형상태 하에서 존재하는 AIN의 양에 의하여 결정되어 질 수 있다. 식(1)의 자유에너지를 최소화

할때 반응계에서 요구되어 지는 다음 두가지 제약조건을 만족시켜 주어야만하기 때문에 한경 극한의 문제로 된다.

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} n_j = b_i, (1 \leq j \leq m) \dots \dots \dots (2)$$

$$n = \sum_{i=r+1}^k n_i \dots \dots \dots (3)$$

식(2)는 계내에 존재할 수 있는 원자종류(m)에 대한 질량보존의 제약조건을 의미하며 a_{ij} 는 화합물 i 속에 있는 j 원자의 수를 의미하고 b_i 는 반응관에 공급된 j 원자수이며, 식(3)은 각 기체물수의 총합에 대한 제약울 뜻한다. 제약조건(2)와(3)을 갖는 식(1)의 자유에너지를 최소화하는 난제는 여러가지 있으나^{11,12)}, 본연구에서는 보편적으로 그 정확성이 인정되고 있는 Balzhiser et al.¹²⁾ 방법을 기초로 하였다. 즉, 식(1)을 Taylor 급수에 의하여 전개시키고, Lagrangian multiplier 법칙에 의하여 제약조건(2)와(3)을 처리한 후 각 화합물의 몰수에 대한 자유에너지의 편미분 값이 영이 되는 값을 찾기 위하여 각 화합물에 대한 초기측정 몰수로부터 최대 경사법(steepest descent)에 의하여 반복하였으며, 평형조성값이 바로 건 값과의 차에 대한 비가 10^{-6} 이하로 더이상 자유에너지가 최소화되지 않을 때의 값을 평형조성으로 취하였다.

2. 합성 효율

반응계에서 완전한 열역학적 평형이 이루어 진다고 가정하였을 때 Al 화합물에 대한 이론적인 합성효율(η)은 최초 반응계에 들어간 $AlCl_3$ 의 몰수($N_{AlCl_3}^0$)와 평형상태에서 존재하는 각 화합물의 몰수로부터 정의되며 AIN에 대한 것이 식(4)에 의하여 주어진다.

$$\eta_{AIN}(\%) = \frac{N_{AIN,eq}}{N_{AlCl_3}^0} \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

여기서, $N_{AlCl_3}^0$ 는 $AlCl_3$ 의 초기몰수이며, $N_{AIN,eq}$ 은 평형상태에서 AIN의 몰수를 뜻한다.

III. 실험

1. 장 치

기상반응법 실험장치는 증발장치, 혼합-에열-반응용 온도구배 관상로, 그리고 분체 집진장치의 대부분으로 나눌 수 있으며 그림 1과 같다.

관상전기로는 직경 1.2 mm 관탈선을 길이가 60 cm이고 내경이 4.3 cm 인 블라이트 관 주위에 1 cm 당 5~7 회 감고, 두개의 전원을 사용하여 온도구배를 줄 수 있도록 하였다. 코너의 온도는 보호관이 없는 3개의

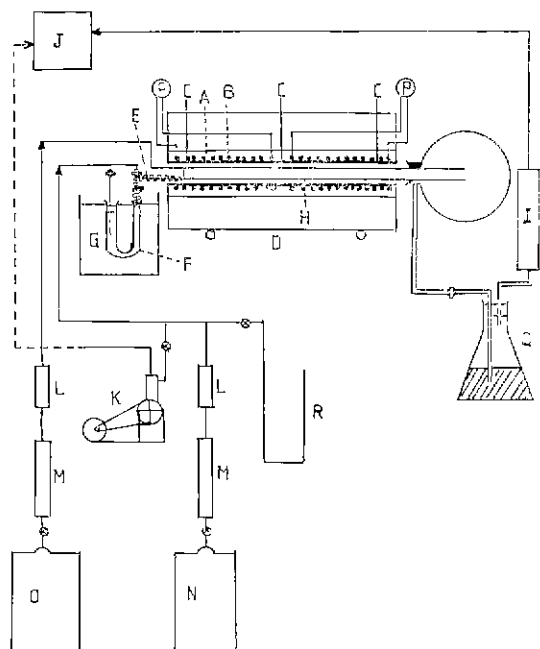


Fig. 1. Schematic diagram of the vapor-phase reaction apparatus by the flow method. Letters designate: A; Alundum filler, B; Kantal wire, C; C-A Thermo-couple, D; Resistance heated tube furnace, E; Nichrom wire, F; Vaporizer, G; Silicone oil, H; Quartz tube, I; Bubble flowmeter, J; Hood, K; Vacuum pump, L; Ball flowmeter, M; Dryer, N; H₂ gas container, O; NH₃ gas container, P; Power state, Q; Saturator (H₂O), R; Mercury manometer.

Chromel-alumel 열전대와 1 개의 이동용 C-A 열전대로 유지 및 측정하였다. 반응물질인 AlCl₃는 상온에서 고상으로 존재하므로 온도를 가하여 증기화 할 수 있도록 silicone oil 을 사용한 항온조 내에서 U자관으로 된 증발기 내에 충전한 후 이 U자관을 통하여 carrier gas 를 흐르도록 하였다. 이때 항온조내에서 온도 유지 오차 범위는 1.0 % 정도였다. 반응관은 내경이 2 cm 이고 길이가 80cm 인 석영관을 사용하였으며, 두 종류의 반응기체 도입을 위해 반응관 입구 쪽에 2 개의 석영관을 연결하였다. 기상반응법에서 가장 문제점인 반응물질의 응축에 의한 plugging 현상은 길이 80cm 의 수은 압력계로 감지하였고, 반응관의 압력 역시 수은 압력계로 측정하였다. 석영관 출구 쪽에는 분체 집진과 반응물질의 응축에 의한 plugging 을 막기 위해 pyrex 로 된 원형 플라스크(용량 1 l)를 실리콘 고무로써 연결하였다. Pyrex 로 된 증발기와 quartz glass 로 된 도입관

은 Ni-Cr 으로 도금한 일자관으로 연결하였으며, 니크롬선을 감아 반응물질의 기화온도 이상을 유지케 하여 응축을 방지하였다. 반응 후 유출되는 반응물질 및 잔류 기체는 집진 플라스크에 일차 응축시킨 다음 물을 채운 saturator 를 사용하여 흡수 및 침전시킨 후 배기시켰다. 유량은 ball flowmeter 와 bubble flowmeter 로 조절 및 측정하였다.

2. 실험 방법

실험을 시작하기 전에 대기 중에 있는 수분이나 산소등 불순물의 장치 내의 침입을 막기 위해 leak test 를 하였으며, NH₃, H₂ 기체를 장치 내로 투입하기 앞서 기체 내에 존재하는 수분을 제거하기 위해 실리카 겔 고정층을 통과시켰다. 반응전 정성분석이 끝난 AlCl₃ (순도 98% 이상)를 평량하여 U자관 증발기에 넣은 후 반응관 내의 온도가 673 K 에서부터 U자관을 통과하지 않은 수소 기체만을 낮은 유속으로 서서히 흘려 보내 반응관 내의 산소 및 흡착 불순물을 제거시킨 다음 일정 반응온도 하에서 수소기체를 증발기 속을 통해 AlCl₃ 와 함께 반응관에 들어가게 함과 동시에 암모니아 기체 (순도 99.99% 이상)를 반응관에 투입시킨다. 이때, 수소(99.97% 이상)는 반응관 내에서 산소를 환원시켜 완전한 환원분위기 조절 및 AlCl₃ 의 수소기체로서 사용되었다. 반응 후 낮은 유속으로 carrier gas 를 흘려 보내 반응관 내에 존재하는 잔류기체를 제거함과 동시에 트 냉한 후 집진장치에 도입 합성물을 우선 수거한 다음 반응관 내의 합성물을 수거하였다. 반응관 내에서 얻은 합성물을 다시 수소 분위기에서 673 K 로 1 시간 처리한 후 경량 및 분석 시료로 사용하였다. 시료는 X-선 회절분석, 금속현미경, SEM, TEM, 및 EPMA 에 의하여 분석하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 이론 합성효율

AlCl₃-NH₃-H₂ 반응계에 대한 평형상태 하에서의 전 자유에너지를 구하기 위하여는 우선 존재할 수 있는 화합물의 종류와 이들의 생성 자유에너지를 결정하여야 한다. 가능한 존재 화합물의 수는 표 1 에 제시한 바와 같이 2 개의 응축상과 19 개의 기체상이 있으며 JANAF 테이블¹³⁾로 부터 온도에 따른 표준 생성 자유에너지를 계산하여 사용하였다.

일정온도와 압력 하에서 각 화합물의 생성 자유에너지 테이블과 초기에 반응관에 투입된 일정량의 AlCl₃, NH₃ 및 H₂ 의 양으로 부터 이미 언급된 최소화 방법에 따라 필자의 참고문헌¹⁴⁾에 주어진 컴퓨터 프로그램을

Table 1. Equilibrium Compositions (T=1200 K, P= 1 atm).

Initial moles Comp.	NH ₃ , AlCl ₃ =0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001	0.000001
	H ₂ =0.8	0.98	0.998	0.9998	0.99998	0.999998
AlN(s)	.30850 E -01	62275 E -02	.93134 E -03	.93220 E -04	.98673 E -05	.97519 E -06
Al(l)	0	0	0	0	0	0
H ₂	.90335 E +00	.98468 E +00	.99809 E +00	.99920 E +00	.99998 E +00	.10000 E +10
NH ₃	.27854 E -04	.73889 E -05	.11115 E -05	.17210 E -06	.41085 E -07	.14071 E -07
AlCl ₃	.68392 E -01	.30384 E -02	.51675 E -04	.39084 E -05	.16690 E -08	0
Al ₂ Cl ₆	.46152 E -04	.99224 E -07	.28960 E -10	0	0	0
AlCl ₂	.66500 E -03	.13362 E -03	.16704 E -04	.11995 E -05	.50895 E -07	.14785 E -08
AlCl	.33373 E -06	.30328 E -06	.27867 E -06	.18998 E -06	.80103 E -07	.23329 E -07
HCl	.93217 E -01	.20617 E -01	.28113 E -02	.29324 E -03	.29813 E -04	.29737 E -05
Cl ₂	0	0	0	0	0	0
Cl	.17958 E -07	.36449 E -08	.49145 E -09	.51720 E -10	0	0
N ₂	.34561 E -01	.15825 E -02	.33773 E -04	.80409 E -06	.45791 E -07	.53768 E -08
N	0	0	0	0	0	0
H	.19543 E -06	.19550 E -06	0.19594 E -06	.19602 E -06	.19603 E -06	.19603 E -06
NH	0	0	0	0	0	0
NH ₂	0	0	0	0	0	0
N ₂ H ₂	0	0	0	0	0	0
N ₂ H ₄	0	0	0	0	0	0
Al	0	0	0	0	0	0
AlN	0	0	0	0	0	0
AlH	0	0	0	0	0	0

* precision 10⁻¹⁰ mole

이용하여 각후 모든 평형조성을 계산하였다.

반응조건에 따른 평형조성을 결정하는 iteration 과정이 있어서 어떤 조건에서는 극미량의 몇몇 화합물의 존재 때문에 자유에너지의 최소화 수렴 기준에 도달하지 않은 경우가 있는데 이러한 경우에는 초기 전체 물수를 1 몰로 하였을 때 10⁻¹⁰ 몰이하의 화합물은 존재하지 않는 것으로 간주하고 계산에서 제외시킴으로써 만족할만한 수렴치를 얻을 수 있었다. 이러한 방법을 전성분을 고려했을 때 수렴이 잘되는 경우에 대하여 시도 실시하였는데 똑같은 평형조성치를 얻을 수 있었기 때문에 이러한 방법의 타당성을 입증할 수 있었다. 반응온도 1200 K에서 각각의 초기 물수에 대한 계산 결과의 한 예가 도 1에 주어져 있으며, 반응온도, 반응압력 및 조성기 따른 이론 합성효율을 식(4)에 의하여 구한 결과가 그림 2, 3, 4, 5, 6, 및 7에 주어졌다.

그림 2, 3, 및 4는 1기압의 반응압력 하에서 초기의 건반응기체의 물수를 1 몰로 하고, AlCl₃와 NH₃의 몰비를 1:1로 함과 동시에 이들 물수를 10⁻¹~10⁻⁶까지 변화시키면서 온도에 따른 합성효율의 변화들 계

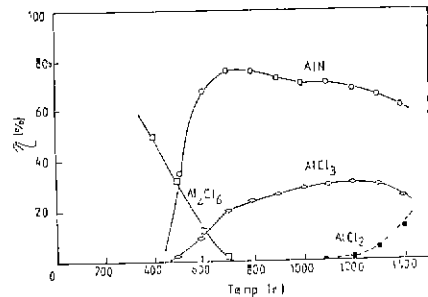


Fig. 2. Variation of equilibrium yields of AlN and aluminium chlorides using the AlCl₃-NH₃-H₂ system with reaction temperature (N^o_{AlCl₃}=N^o_{NH₃}=0.01 mol. N^o_{H₂}=0.98 mol).

산한 결과중 물수를 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁵에 대한 예를 보여 주고있다. 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 AlCl₃와 NH₃의 초기 반응 물수가 0.01 몰(혹은 그 이상)에서는 80%이상의 합성효율을 얻을 수 없었으며, 이런

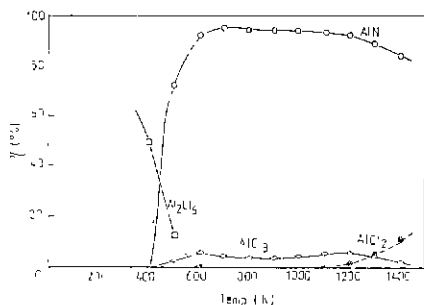


Fig. 3. Variation of equilibrium yields of AlN and aluminium chlorides using the $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ system with reaction temperature ($N^{\circ}_{\text{AlCl}_3} = N^{\circ}_{\text{NH}_3} = 0.001 \text{ mol}$, $N^{\circ}_{\text{H}_2} = 0.993 \text{ mol}$).

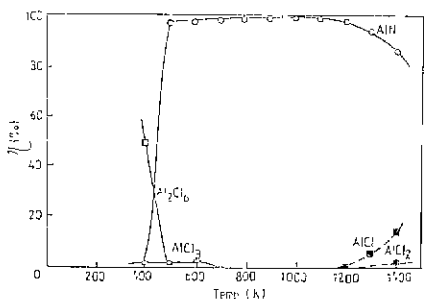


Fig. 4. Variation of equilibrium yields of AlN and aluminium chlorides using the $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ system with reaction temperature ($N^{\circ}_{\text{AlCl}_3} = N^{\circ}_{\text{NH}_3} = 0.00001 \text{ mol}$, $N^{\circ}_{\text{H}_2} = 0.99999 \text{ mol}$).

조건하에서는 반응온도를 700 °C 이상으로 증가시키에 따라 AlN의 합성효율이 감소되었는데, 이는 AlCl_3 가 승화점 가지는 Al_2Cl_6 로 안정한 반면에 그 이상의 온도에서는 다시 AlCl_3 로 안정하게 되는 특성으로 미루어 봐서 온도증가에 따라 AlCl_3 재합성 양의 증가에 기인된다고 볼 수 있다.

그림 3은 AlCl_3 와 NH_3 의 초기 사용량이 10^{-3} 몰일 때에는 90% 이상의 합성효율을 비교적 낮은 온도에서 얻을 수 있다는 것을 보여주고 있다(10^{-4} 몰 일 때에는 10^{-3} 몰 때보다 조금 높은 합성효율을 나타내나 비슷한 경향을 보여줌). AlCl_3 와 NH_3 의 양을 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 몰 사용할 때 600 K에서 AlN의 합성효율은 90% 이상으로 급격히 증가하는 반면에 AlCl_3 의 양은 5% 미만으로 감소하고 있음을 보여주었으며, 특히 고온에

서 10^{-3} 몰 일 때에는 나타나지 않던 새로운 화합물 AlCl (그림 4)이 합성됨을 보여주고 있다.

그림 4는 500 K에서 AlN 합성효율이 급격히 증가하고 500~1200 K 사이에서는 거의 100%에 가까운 이런 합성효율을 나타내며 1200 K 이상에서는 서서히 떨어짐을 보여주고 있다. 이러한 고온에서의 합성효율의 감소는 AlCl_2 대신에 AlCl 이 합성되고 고온에서 AlCl 이 안정하게 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

이상의 온도의 영향에 대한 이론적 연구 결과로 부터 초기 AlCl_3 와 NH_3 의 양을 10^{-3} 몰 이하로 조절함으로써 600~1200 K 온도범위에서 거의 95% 이상의 합성효율을 얻을 수가 있다. 그러나, 실제 합성에 있어서 초기 반응물질이 가능한 한 많은 것이 바람직하기 때문에 10^{-3} 몰 정도가 적합하다. 이는 종래의 AlN 합성 온도가 1700 K 이상이어야 하는 것¹⁴⁾에 비하여 상당히 낮은 온도에서도 기상반응법에 의하여 AlN을 합성할 수 있다는 것을 보여주고 있다. Pau'leau et al.¹⁵⁾도 이와 같은 연구를 한 바 있으나 매우 한정된 범위인 1200 K와 1400 K에서 실시하였으며, 본 연구의 결과와 대략적인 일치점을 보여주고 있다.

그림 5는 일정한 온도에 대한 반응압력에 의한 합성효율의 변화를 나타내고 있는데 반응온도의 영향과는 달리 압력이 6 배정도 증가해도 합성효율은 조금증가하나 증가폭은 매우 작다. 한편 낮은 압력에서 AlCl_2 의 합성이 약 8%정도 나타나고 있고 압력의 증가에 따라 감소하는 반면 AlCl_3 는 압력에 상관없이 거의 일정한 값을 나타낸다. 따라서 실제 합성 실험에 있어서는 조작이 간편한 대기압 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

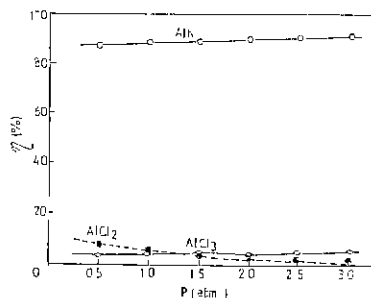


Fig. 5. Variation of equilibrium yields of AlN and aluminium chlorides using the $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ system with reaction pressure ($N^{\circ}_{\text{AlCl}_3} = N^{\circ}_{\text{NH}_3} = 0.001 \text{ mol}$, $N^{\circ}_{\text{H}_2} = 0.998 \text{ mol}$, $T = 1300 \text{ K}$).

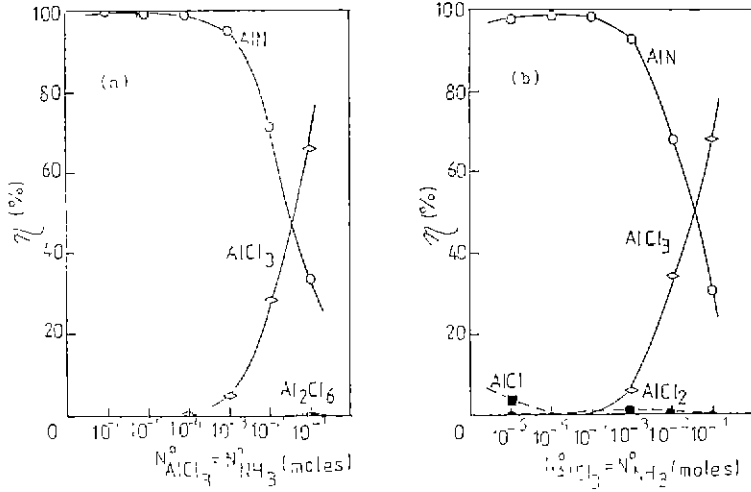


Fig. 6. Variation of equilibrium yields of AlN and aluminium chlorides with initial moles; (a) 1000 K, (b) 1200 K.

AlN의 합성효율은 최초 반응물질의 조성에 매우 민감한데 그림 2~4의 결과 중 1000 K와 1200 K에서 조성에 따른 합성효율의 변화를 그림 6에 재정리 하였다. 이로부터 $AlCl_3$ 와 NH_3 의 몰수가 10^{-3} 몰이하에서 합성효율이 90% 이상으로 급격히 증가함을 알 수 있다.

지금까지는 $AlCl_3$ 와 NH_3 의 몰비를 1:1로 고정하였으나, 그림 7은 1200 K에서 $AlCl_3$ 와 NH_3 의 초기 몰비에 따른 합성효율의 변화를 나타낸 상태도이다. 초기 반응의 조성범위가 곡선(A)와 가로축사이의 영역에서는 90% 이상의 AlN의 합성효율을 얻을 수 있는 반면에 곡선(B) 이상에서는 10% 미만 그리고 곡선(A)와 곡선(B) 사이에서는 10~90%의 합성효율을 얻을 수 있는 조성범위를 나타내 주고 있는데, 본 실험에서는 90% 이상의 영역, A=B, 사이의 최초 조성에서 합성 실험을 실시하였다.

차후 보다 효율적인 합성 조건을 찾기 위하여서는 1200 K에서 뿐만 아니라 모든 실험 온도영역에서 몰비에 대한 합성효율 상태도를 작성하는 것이 매우 바람직하다. 또한 Al의 공급원으로서 Al의 다른 할로젠 및 유기 화합물들과 N의 공급원으로서 NH_3 대신 다른 N을 포함하는 반응계에 대하여 이상과 같은 연구를 수행 함으로써 보다 효율적인 AlN 합성 공정개발에 상당한 기여를 하게 될 것이다.

2. 합성 실험

반응관 내의 전압을 대기압, 증발기의 항온조 온도를 407 K 그리고 H_2 의 유량을 46 cc/min(298 K, 1 atm)

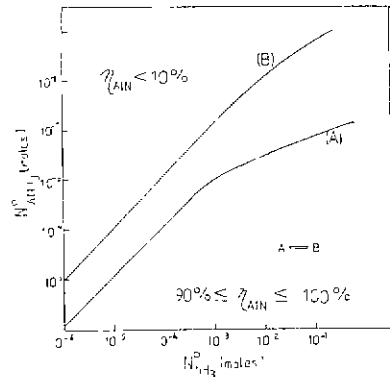


Fig. 7. Domains above 90% yields of aluminium nitride in the initial gas phase composition diagram using the $AlCl_3-NH_3-H_2$ system ($T=1200 K, P=1 atm$).

로 고정시킨 후 초기 반응 암모니아 기체의 유량과 반응온도에 따른 AlN 합성 반응성을 검토하였다. 유량측정에 있어서 bubble flowmeter에 의하여 측정된 유량은 다음과 같은 식에 의하여 보정하였다.

$$F(298 K, 1 atm) = F_m \times \frac{298.15}{T_r} \times \frac{P_r - P_{H_2O}}{760} \dots (5)$$

여기서, F_m 은 실제 측정 유량이며, T_r, P_r 은 각각 실험온도와 압력 그리고 P_{H_2O} 는 T_r 에서의 물의 증기압이다. 차후 모든 유량은 298 K와 1 atm 조건하에서의 값을 의미한다.

$AlCl_3$ 의 단위 시간당 유입되는 몰수는 Pauleau et

Table 2. Amount of AlN Deposited at Various Reaction Conditions.

Condition No.	T ₁ (K)	T ₂ (K)	N ^o _{AlCl₃} (mol/min)	N ^o _{NH₃} (mol/min)	N ^o _{AlCl₃} / N ^o _{NH₃}	Reaction Time (hour)	N _{AlN} (mol)
1	473	773	7.70×10 ⁻⁵	5.299×10 ⁻²	1.45×10 ⁻³	4	*
2	573	773	6.16×10 ⁻⁵	5.299×10 ⁻²	1.16×10 ⁻³	4	*
3	623	923	7.32×10 ⁻⁵	5.299×10 ⁻²	1.38×10 ⁻³	4	1.092×10 ⁻³
4	623	1033	7.19×10 ⁻⁵	5.299×10 ⁻²	1.36×10 ⁻³	4	1.294×10 ⁻³
5	623	1153	7.35×10 ⁻⁵	5.299×10 ⁻²	1.39×10 ⁻³	4	1.744×10 ⁻³
6	623	923	7.44×10 ⁻⁵	7.948×10 ⁻²	9.36×10 ⁻⁴	4	5.559×10 ⁻⁴
7	623	1033	7.17×10 ⁻⁵	7.948×10 ⁻²	9.02×10 ⁻⁴	4	7.522×10 ⁻⁴
8	623	1153	7.31×10 ⁻⁵	7.948×10 ⁻²	9.20×10 ⁻⁴	↓	1.66×10 ⁻³

Note : N_{AlN}; Deposited Moles of AlN, *; Not detected.
 T₁; Mixing Zone Temperature, T₂; Reaction Zone Temperature.

al.¹⁵⁾이 측정된 무게 자량에 의한 계산과는 달리 본 연구에서는 증기압으로부터 계산하였는데 전자의 방법에 의한 측정 물수와 일치하였다. 즉, 항온조에 있는 AlCl₃가 항상 주어진 온도에서의 포화 증기압과 평형 상태에 있다는 가정 하에서, 단위 시간당 유입되는 AlCl₃ 물수는, H₂와 AlCl₃의 분압 비는 각각의 물수비와 같다는 관계식으로부터 구할 수 있다.

$$(P - P_{AlCl_3}) : P_{AlCl_3} = N_{H_2} : N_{AlCl_3} \dots\dots\dots (6)$$

여기서 P는 암모니아를 유입하지 않았을 때의 반응관 내의 전압을 의미하고 N_{H₂}는 측정된 유량으로부터 계산된 수소의 단위시간당 유입되는 물수이다.

또한 NH₃의 유량은 1.3~1.9 l/min 범위로서 5.3×10⁻²~7.95×10⁻² mole/min에 해당하며, 혼합영역의 온도는 주로 623K로 고정하였고 반응영역은 773~1153K로 변화하였다(표 2).

표 2에서 N_{AlN}은 합성된 물수로부터 실제 합성효율은 3~10%경도에 불과하였다. 이는 최초 투입된 AlCl₃가 극미량이고 합성량도 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 극미량이므로, 수거 및 측정하는데 조그만 오차가 합성효율에 상당한 영향을 미치기 때문에 정확한 합성효율을 구하기 어려워 합성량만을 표시하였다.

1) 유량의 영향

수소의 유량을 46 cc/min로 하고 항온조의 온도를 407K로 유지하였을 때에는 암모니아의 유량에 관계없이 773K 온도 영역에서 무색투명한 결정이 석출되었다. 이 결정들은 출발물질의 X-선 회절분석과 함께 주어진 그림 8의 결과에서도 알 수 있듯이 다른 화합물이 불순물로 계제되지 않은 AlN으로 확인되었으며 sputtering에 의한 AlN film의 성장에서와 같은 경향으로 (002)면으로 배향함을 알 수 있었다¹⁶⁾. 암모니아 유량이 1.3 l/min에서는 한정된 부분에서만 AlN

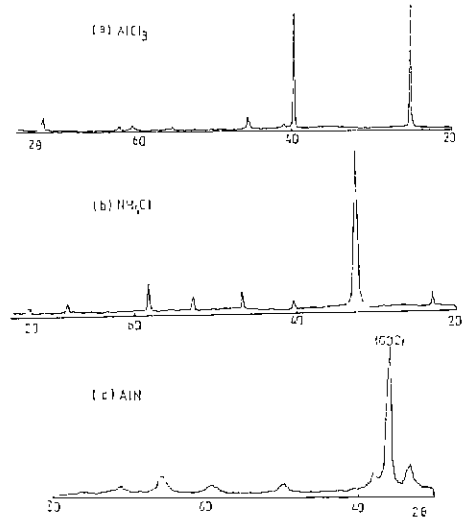
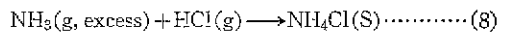


Fig. 8. X-ray diffraction patterns; (a) AlCl₃, (b) NH₄Cl, (c) AlN.

이 석출되는데 유량이 1.9 l/min로 증가하였을 때 반응관내에 넓게 퍼져서 결정이 합성됨을 알 수 있었다.

또한 과잉의 암모니아를 보내는 이유는 앞서 언급한 이튼저 연구 결과 그림 7에서 NH₃ 물수가 많아야 할 뿐 아니라 난용식 (7)과 (8)에서 알 수 있는 바와 같이 반응 후 합성되는 HCl을 NH₄Cl로 응축시켜서 유독가스의 방출을 막고, 또한 역반응을 막아 AlN의 재분해를 방지할 수 있기 때문이다.



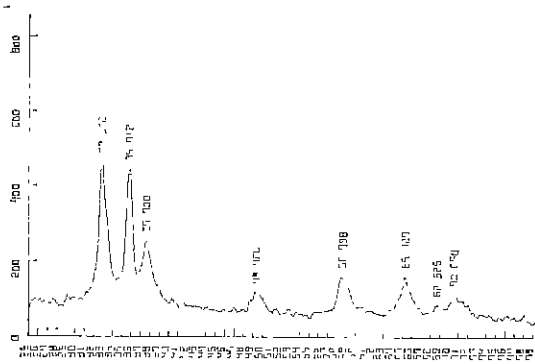


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of AlN crushed.

질진장치 플라스크 내의 탁색 분말들은 X-선 회절 분석결과(그림 8) 전량 NH_4Cl 임을 알았다. AlN 합성물 수거시 AlN 내에 잔류되어 있을지 모르는 미반응 $\text{AlCl}_3(\text{s})$ 나 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 를 제거하기 위하여 수소 분위기에서 673K 온도에서 1 시간동안 정제한 후 분쇄하여 분석한 결과 배향성을 갖지 않는 순수한 AlN 분말임을 그림 9의 X-선 회절 분석결과 알 수 있었다.

2) 온도의 영향

반응관 내의 온도구배가 급격하지 않고 넓은 범위에 완만하게 형성되었기 때문에 합성물은 거의 전 반응영역에서 미량씩 식출되므로 반응온도에 따른 정확한 합성효과를 측정하기가 어려울 뿐만 아니라 합성물의 수질도 어려웠으며, 특히 유량이 큰 경우 이러한 현상은 두드러 졌다. 반응온도가 773K 인 경우 합성량을 거의 확인할 수 없었으며, 표 2에서 알 수 있듯이 반응온도가 증가할 수록 합성량이 증가하고 923 K 이상 1153 K 영역에서 AlN 이 석출함을 알 수 있다.

3) 합성 AlN 분석

X-선 회절 분석결과 합성물들은 그림 8에서의 같이 AlN 과 NH_4Cl 만으로 구성되어 있으며, 반응조건에 관계없이 다른 합성물은 나타나지 않았다. 반응온도가 1033 K 이고 암모니아 유량이 1.9 l/min(Condition No. 7 in Table 2)하에서 생성된 합성물의 TEM 분석결과(그림 10)에서 알 수 있듯이 합성물은 hexagonal 구조로써 diffraction pattern의 면간 거리 d, 면간 각도 θ 의 계산치가 ASTM(8-262)과 일치하므로 AlN임을 확인할 수 있었으며 아래 쪽의 image는 원래 나타나지 않아야 하지만 윗쪽 입자와 결정학적 방향이 일치하기 때문에 나타난 것으로 생각할 수 있고 침상으로부터 형성하였음을 알 수 있었다.

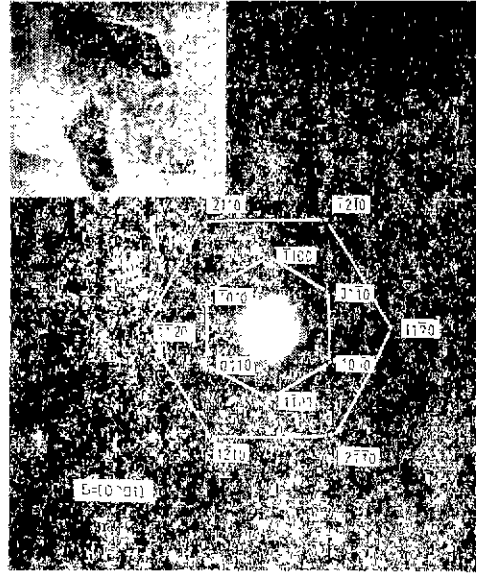


Fig. 10. TEM images and diffraction of AlN powder (1033 K and 1.9 l/min NH_3).

도한 그림 11은 금속현미경으로 합성형태를 관찰한 것으로서 반응온도와 유량의 변화에 대한 것이다. 그림 11-(a), (b), (c)는 암모니아 유량을 1.3 l/min 로 고정하고 반응온도를 923 K, 1033 K 그리고 1153 K로 한 것인데 입자들이 온도 증가에 따라 차차 성장되어 가는 것처럼 보이나 실체는 agglomeration 되는 경도가 증가함을 알 수 있었다. 그림 11-(d)는 암모니아 유량을 1.9 l/min 로 하고 반응온도 1033 K 일때의 사진이다 (배율 ; X200).

높은 배율(X20, 000)의 SEM 관찰을 그림 12에 나타냈으며, 금속현미경 사진에서 보이는 한 입자에 대해 확대한 것으로 침상으로 하나하나가 성장해 가면서 agglomeration 된 것을 볼 수 있다. 암모니아 유량을 1.3 l/min 로 하였을때 반응온도에 관계없이 하나의 agglomeration 를 형성하는 각 입자크기가 0.09 μm 정도이고, 암모니아 유량을 1.9 l/min 로 증가했을 때 각 입자는 agglomeration 되는 경도가 크며 입자의 크기가 0.115 μm 로 약간의 성장을 볼 수 있다(그림 12-(d), (f)). 또한 금속 현미경(그림 11-(b))에서 비정질처럼 보이는 부분도 높은 배율(X10, 000)의 SEM 관찰(그림 12-(e))로 보면 입자들이 agglomeration 됨을 알 수 있다. 그림 12-(a)의 SEM 사진은 15° tilt 하이 scan 한 것으로 침상으로부터 성장해감을 보여주고 있다. 합성물에 대한 EFMA 정성분석결과 Al 이외의 다른

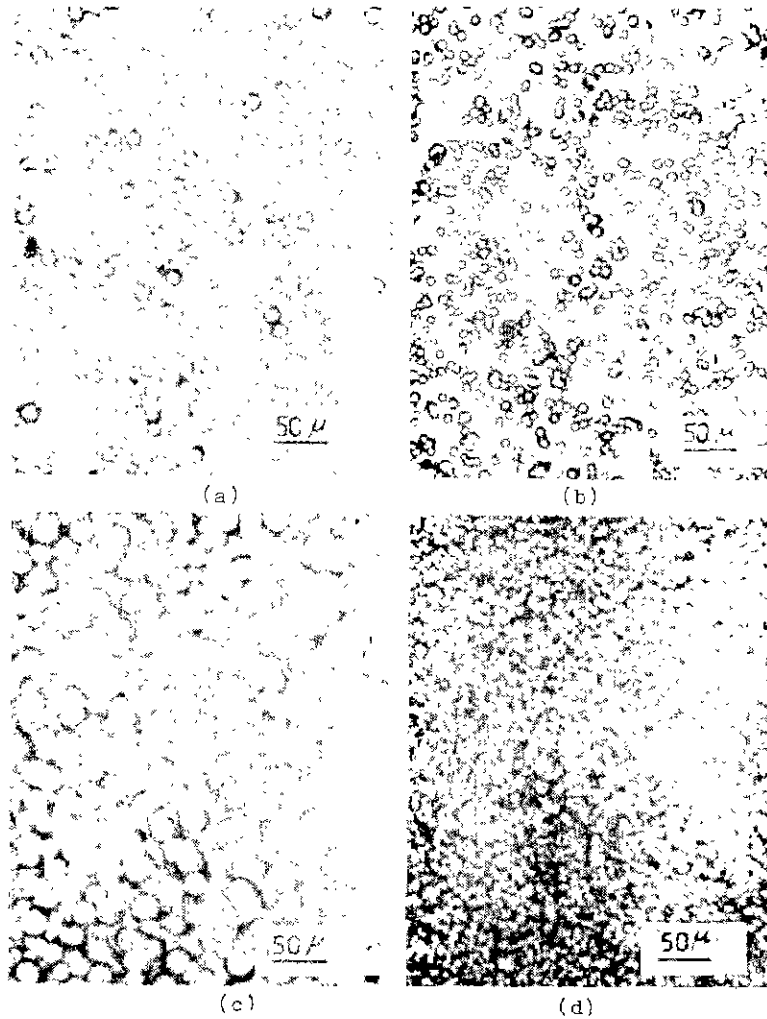


Fig. 11. Metallurgical microscopy (X200) of AlN particles; (a) 923 K and 1.3 l/min NH₃, (b) 1033 K and 1.3 l/min NH₃, (c) 1153 K and 1.3 l/min NH₃, (d) 1033 K and 1.9 l/min NH₃.

금속 원소는 전혀 검출되지 않았을 뿐더러 그림 8과 9의 X-선 분석 결과에 따라 합성 AlN은 순수한 것임을 확인할 수 있었다.

이상의 AlN 실험 결과로부터 기상반응법에 의하여 고순도 AlN을 합성할 수 있었으며 또한 다른 재료에 대하여도 분말제조 가능성도 보이고 있다. 나아가서 원 장치에서의 큰 문제점인 암모니아에 의한 부식과 온도구배가 긴 점 그리고 전체 유량의 정확한 조절 및 측정 장치가 보완된다면 정량적인 합성효율을 결정할 수 있을 뿐만 아니라 앞서의 모든 이론 연구와

비교 검토할 수 있다. 또한, 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 기상반응의 높은 합성효율을 얻기 위하여는 폭선(A)와 가르측 사이의 AlCl₃와 NH₃의 몰비영역이 바람직 하며 온도 범위는 600~1200 K 범위에서 행하는 것이 좋다.

V. 결 론

AlCl₃-NH₃-H₂ 반응계의 열역학적 평형조성에 대한 이론적 연구결과 증래의 방법보다 훨씬 낮은 온도인 600~1200 K 범위에서도 90% 이상의 AlN 합성효율

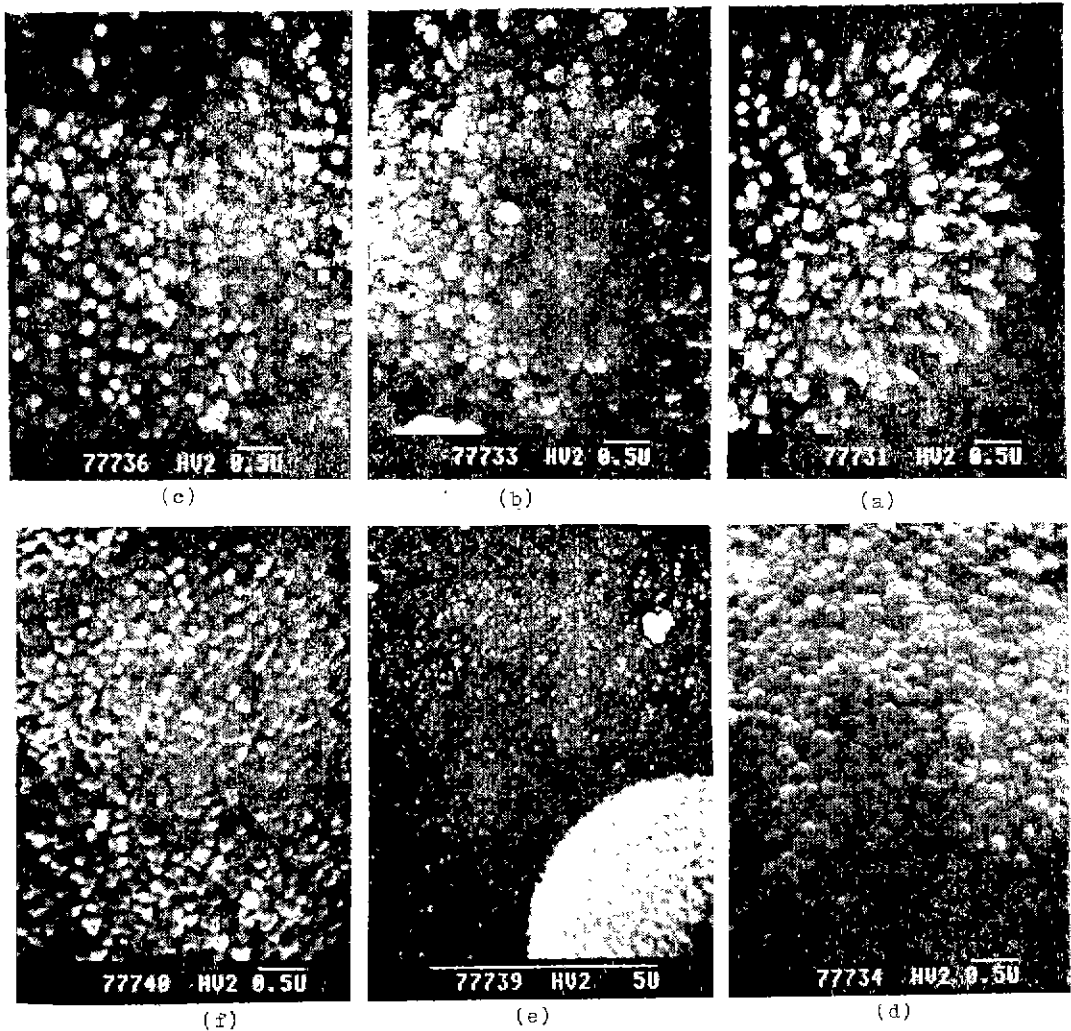


Fig. 12. SEM of agglomerated AlN particles (X20,000 — (a) 923 K and 1.3 l/min NH₃, (b) 1033 K and 1.3 l/min NH₃, (c) 1153 K and 1.3 l/min NH₃, (d) 1033 K and 1.9 l/min NH₃, (f) 1153 K and 1.9 l/min NH₃; X10,000— (e) 1153 K and 1.9 l/min NH₃).

을 얻을 수 있다는 가능성을 보여주었으며 합성효율은 반응관 내의 전압에 거의 무관한 반면에 초기 반응기체의 사용물수와 반응온도에 매우 민감함을 알 수 있었다.

초기 AlCl₃와 NH₃ 양을 1:1로 하였을 때 90% 이상의 AlN 합성효율을 얻기 위한 최적반응조건은 이들의 양이 10⁻³몰 이하이어야만 하고 온도가 600~1200 K 범위이어야 한다. 초기 사용 물수에 따른 합성효율의 변화를 나타내는 효율에 따른 조성범위를 결정함으로써 90% 이상의 합성효율을 얻기 위한 실험조건을

제시할 수 있었다.

AlCl₃와 NH₃를 반응물질로 한 합성실험 결과 반응 온도 범위에서 AlN만이 고상으로 합성됨으로써 이론적연구 결과와 좋은 일치들 보여 주었다. 합성입자는 EPMA로 불순물이 검출되지 않을 정도의 순수한 AlN이었으며 형상은 침상으로서, 반응온도가 증가함에 따라 합성효율도 증가하였다. 또한 온도와 암모니아의 유량에 따라 입자의 agglomeration되는 정도는 증가하였으나 암모니아의 유량이 1.3 l/min(298 K, 1 atm)일 때에는 각 입자의 크기는 0.09 μm 정도로 온도에 무관

한 반면에 암모니아의 유량을 1.9 l/min(298 K, 1 atm)로 증가시켰을 때는 0.115 μm 정도까지 입자가 성장함을 알 수 있었다. 반응온도와 초기몰수에 따른 합성효율의 실험결과는 실험오차 범위내에서 경성적으로 이론적 연구결과와 일치함을 보여 주었다.

이상의 결과로 부터 기상반응법에 의한 고순도 AlN 미분체 합성법이 다른 종래의 방법보다 효율적인 합성 가능성을 지니고 있음을 알 수 있다.

REFERENCES

1) T.L. Chu, D.W. Ing, and A.J. Noreika, "Aluminum Nitride Films by Chemical Transport", *Electrochemical Technology*, **6**(1-2), 56(1968).
 2) G.A. Slack. "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321 (1973).
 3) K.M. Taylor and Camille Lenie, "Some Properties of Aluminum Nitride", *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 308 (1960).
 4) T. Sakai and M. Iwata, "Effect of Oxygen on Sintering of AlN," *J Mater. Sci.*, **12**, 1659 (1977).
 5) P.H. Crayton and M.C. Gridly, "Vapor-Phase Synthesis of Submicron Tantalum Carbide," *Powder Metallurgy*, **14**(27), 78(1971).
 6) N. Tamari and A. Kato. "Formation of Molybdenum Carbide Powders by CVD Method", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(8), 409 (1976).
 7) Y. Okabe, J. Hojo, and A. Kato, "Formation of Fine Silicon Carbide Powders by a Vapor Phase Method," *J. Less-Common Metals*, **68**, 29 (1979).

8) Y. Okabe, J. Hojo. and A. Kato, "Formation of Fine Titanium Carbide Powders by a Vapor-Phase Reaction," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(11). 518 (1978).
 9) W.H. Kuhn, Proc. 2nd Int. Conf. CVD (ed. J. M. Blocher and J.C. Withers), pp.329, Electrochemical Society (1970).
 10) J. Hojo and A. Kato, "Direct Observation of the Formation Process of TiN Particles by CVD Method", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(5), 277 (1981).
 11) G. Eriksson. "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria", *Acta. Chem. Scan.*, **25**, 2651 (1971).
 12) R.E. Balzhiser, M.R. Samuels, and J.D. Eliassen, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice-Hall, Inc., NJ (1972)
 13) D.R. Stull and H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed, U.S. Government Printing Offices, Washington, D.C. (1971).
 14) 김준학, "기상반응법에 의한 Al-N-H-Cl 반응계의 평형조성과 고순도 AlN 합성", 연세대학교 대학원 석사학위논문 (1985).
 15) Y. Paulcau, A. Bouteville, J.J. Hantzpergue, and J.C. Remy, "Thermodynamics and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Aluminum Nitride Films", *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 7 (1981).
 16) T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda, and A. Kawabata, "Low-Temperature Growth of Piezoelectric AlN Film by rf Reactive Planar Magnetron Sputtering", *App. Phys. Lett.*, **36**(8), 643 (1980).