

질화 알루미늄 합성에 관한 연구

朴伍均 · 崔相旭 · 李熙哲[†]
인하대학교 공과대학 화학공학과
(1990. 2. 22 접수)

A Study on the Synthesis of Aluminium Nitride

Oh Kyoon Park, Sang Wook Choi, and Hee Cheal Lee[†]
Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received February 22, 1990)

요 약. 질화 알루미늄을 $\text{AlO}(\text{OH})$ 로부터 가장 낮은 온도에서 얻은 γ -alumina와 무수 염화 알루미늄 그리고 금속 알루미늄 분말을 출발물질로 하여 합성하는 연구를 하였다. 특히 반응온도에 주목하고 질화 알루미늄을 합성하였고 그 반응 조건들을 결정하였으며 그 결과에 대하여 논의하였다. 금속 알루미늄과 질소 가스의 반응은 비교적 낮은 온도에서 진행 되었고, 이 반응에 대한 반응 파라미터를 속도론적으로 연구하였다.

ABSTRACT. Synthesis of aluminium nitride has been studied by using the starting materials such as γ -alumina which was prepared at the lowest temperature from $\text{AlO}(\text{OH})$, anhydrous aluminium chloride and metallic aluminium powders. For the synthesis of aluminium nitride, the reaction temperature was carefully controlled and the reaction conditions were determined and discussed with the results. Reaction of metallic aluminium powder and nitrogen gas was taken place at relatively low temperature. The reaction parameters were determined kinetically.

서 론

고순도의 AlN 을 얻기 위해서는 이를 합성하기 위한 출발물질의 순도가 높아야 한다. 그래서 전보¹에 보고한 방법으로 Al-alkoxide를 합성한 후, 이것을 가수분해하고 소성하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 만들어² 이것을 시료로 하여 질화반응시키거나 또는 무수 염화 알루미늄을 승화하여 암모니아 gas와 기상반응³ 시킴으로써 고순도의 AlN 을 얻을 수 있다

비교적 낮은 온도에서 질화반응이 일어나는 금속 알루미늄의 분말의 순도는 약 98.8% 정도이어서 이것을 질화반응시켜 AlN 분말을 얻었을 때는 전자와는 달리 불순물의 영향으로 회백색의 것이 얻어졌다.

본 연구에서는 Al-alkoxide로부터 제조 확인한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 질소의 반응을 검토하고 사판 무수 알루

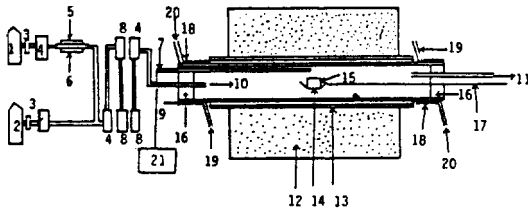
미늄과 암모니아 gas와의 기상반응에서의 문제점을 지적하고 비교적 저온에서 합성되는 금속 알루미늄 분말과 질소와의 반응의 최적조건과 여러 온도에서 얻은 정량적인 자료로부터 동역학적으로 이 반응을 해석 검토하였다.

실 험

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 질소의 반응⁴

생성되는 전이알루미나(transitional aluminas)중 가장 낮은 온도에서 제조된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 다른 형태의 알루미나 보다 저온에서 질화물이 될 지도 모른다는 예상하에 이것의 질화반응을 연구하였다.

사용한 시료는 하호¹, 황규민 등²이 보고한 실험 방법으로 Al-isopropoxide로부터 제조한 순도 약 99.99%의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다. 질화반응에 사용한

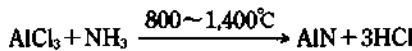


1. N₂ gas, 2. H₂ gas, 3. Flow meter, 4. Silica gel, 5. Furnace, 6. Activated copper, 7. Thermocouple, 8. P₂O₅, 9. Alumina tube, 10. Gas inlet, 11. Gas outlet, 12. Ceramic fiber insulator, 13. SiC heating element, 14. AlN boat, 15. Sample, 16. Silicon rubber, 17. Mo wire, 18. Cu tube, 19. Cooling water inlet, 20. Cooling water outlet, 21. Temperature programmer.

장치는 Fig. 1과 같으며 γ -Al₂O₃와 carbon 분말을 1 : 5(mole 비)로 혼합한 시료를 보우트에 담아 알루미늄관내의 중앙위치에 밀어넣고 반응 전에 미리 nitrogen-hydrogen(9 : 1) 혼합가스를 30분 동안 충분히 흘려 보내 반응관 내부를 완전히 환원분위기로 만든 다음 상온에서부터 온도를 올리기 시작하여 반응온도에서 2시간 동안 유지시켜 질화반응시켰다.

AlCl₃와 NH₃의 기상반응

무수 AlCl₃를 승화정제하고 이것과 암모니아 가스와 반응시키는 실험을 행하였다.



실험에서 사용한 AlCl₃(무수), 암모니아, 질소는 시판되는 E.P.급을 사용하였으며 실험에 사용된 장치는 Fig. 2와 같다.

반응관은 재결정 알루미늄관을 사용하였으며 가열부는 AlCl₃ 승화부와 고온반응부로 되어 있으며 온도측정에 있어서는 승화부는 C.A. 열전대, 고온반응부는 Pt/Pt-Rh(13%) 열전대를 사용하였다.

반응시작 전에 미리 질소가스를 30분 동안 충분히 흘려보내 질소분위기를 만들고 소정의 온도로 유지하면서 승화부에서 정제된 AlCl₃를 질소가스로 고온반응부로 이동시키고 NH₃ 가스와 반응시켰다. 이때 AlCl₃의 승화온도는⁵⁾는 178~200°C, 질소가스의 유량은 80 cm³/min, NH₃ 가스의 유량은 150 cm³/min으로 일정하게 유지시켰고, AlCl₃의 평균공급속도는 5g/hr이었다.

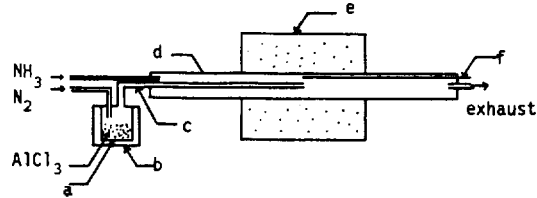


Fig. 2. Schematic diagram of reaction assembly. a: Glass vessel, b: Mantle heater, c: Ribbon heater, d: Reactor, e: Electric furnace, f: CA thermocouple

고온반응부 중앙의 온도(반응온도)는 800~1,400°C에서 변화시켰으며 미반응된 AlCl₃와 부생성물은 NH₃-N₂ 기류 중에서 500°C, 6시간 가열하여 제거하였다.

금속 알루미늄 분말과 질소의 반응

시 료. 순도가 98.8%, 평균입경이 약 15 μm인 알루미늄 분말(일본 Kanto사 제품)을 사용하였으며 질소가스는 420°C에서 활성화된 구리층을 통과시켜 산소를 제거하였고, 실리카겔과 P₂O₅를 차례로 통과시켜 수분을 제거하여 사용하였다⁶⁾.

질화반응 및 장치. 실험에서 사용한 질화반응 장치는 γ -Al₂O₃의 질화반응 장치인 Fig. 1과 동일한 장치를 사용하였으며, 알루미늄 표면에 산화를 방지하고 질화반응을 균일하게 하기 위하여 약 10%의 수소가스를 질소가스에 혼합시켜 주었다.

알루미늄 표면의 흡착수분이나 있을 수도 있는 유기물 등을 증발, 열분해 제거하기 위하여 상온으로부터 350°C까지 승온하고 2시간 동안 유지시킨 후 650~1,150°C 사이의 목적 온도에서 10~240분 동안 질화반응시켰다

분석방법

X-선 회절분석. 합성한 생성물을 Philips Co. PW-1710으로 X-선 회절분석을 하였다.

TGA 분석. 질화반응의 개시온도를 알기 위하여 Du Pont TGA system series 99XR로 열중량 분석을 하였다

입도측정. 알루미늄 분말의 입도측정은 Sedigraph 5000ET(micrometrics사)를 사용하여 600 rpm의 회전속도와 메틸 알코올을 분산매로 하여 측정하였다.

주사전자현미경 관찰. Scanning Electron Microscope는 Hitachi, X-650을 사용하였고 ion coater

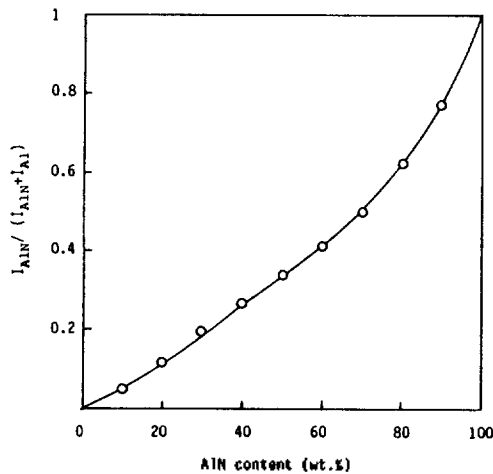


Fig. 3. Calibration curve for the quantitative analysis of AlN by X-ray diffraction.

(Gito, IB-2)를 사용하여 진공하에서 7 mV로 3분 동안 반응생성물 분말에 Pt-Pd 합금을 코팅시켜 합성된 생성물의 형태 및 표면구조를 여러 배율로 관찰하였다

X-선 회절분석에 의한 정량방법. 질화 알루미늄의 표준시료는 미반응 알루미늄이 존재하지 않는 질화 알루미늄 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 wt.%에 알루미늄 분말을 혼합하여 각각 100%가 되도록 하고 두 물질의 X-선 회절 피이크의 상대강도를 보정하기 위하여 내부표준물질로서 CaF_2 10 wt.%씩을 첨가한 후 이들 이용해 Fig. 3과 같은 보정곡선을 만들어 질화 알루미늄을 정량하는데 사용하였다

무게 증가량에 의한 정량방법. 반응 후 알루미늄 시료의 무게 증가량을 알루미늄이 되었을 때, 이 톤 무게 증가율인 0.519(51.9%)로 나눈 값을 백분율로 계산하여 다음과 같이 질화반응률을 구하였다.

$$\text{질화반응률} = \frac{A - B}{B \times 0.519} \times 100$$

여기서 A : 질화반응된 시료의 무게

B : 350°C에서 열처리하여 휘발성분을 제거한 다음의 시료의 무게

결과 및 고찰

γ - Al_2O_3 와 질소의 반응에 관하여

Al-alkoxide의 가수분해로 얻은 $AlO(OH)$ 를 공기

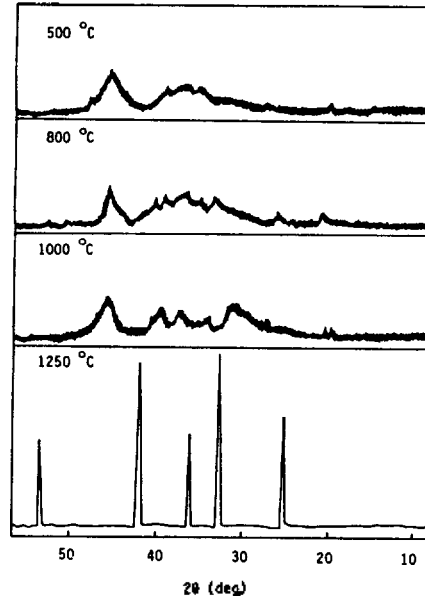


Fig. 4. X.R.D. patterns for calcined products of γ - Al_2O_3 at each temperature indicated.

중에서 소성시켜 생성된 여러 가지 형태의 전이 알루미늄에 대한 X-선 회절분석 결과는 전보²에 나타내었으며, 가장 저온에서 생성된 γ - Al_2O_3 가 다른 형태의 $AlPO_4$ 보다 질소와 쉽게 반응할 지도 모른다는 기대하에 500, 800, 1,000, 1,250°C에서 각각 2시간 동안 반응기 속에서 질소와 접촉시키고 X-선 회절 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다

그러나 어떤 온도에서도 질화 알루미늄(AlN)은 생성되지 않았고 γ - Al_2O_3 는 환원 질소분위기 속에서도 결국 1,250°C에서 α - Al_2O_3 로 전이되었음을 확인하였다.

또한 α - Al_2O_3 를 1,600°C에서 90분 동안 환원 질화반응시킨 후 X-선 회절분석을 한 결과, Fig. 4b에서의 1,250°C, 2시간 동안 반응시킨 것과 거의 동일한 α - Al_2O_3 만이 확인되었으므로 Al_2O_3 를 환원 질화반응시키는 데는 전이온도가 낮은 Al_2O_3 일지라도 낮은 온도에서 환원 질화반응되는 것이 아니며 1,600°C 이하의 온도에서 단시간 동안 반응시킴에 의해서는 질화 알루미늄이 생성되지 않는 것을 확인하였다.

$AlCl_3$ 의 질화반응에 관하여

$AlCl_3$ 의 시차열 분석. $AlCl_3$ 를 상온에서부터 450°C까지 공기 분위기하에서 10°C/min의 승온율로 시차열 분석을 행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여

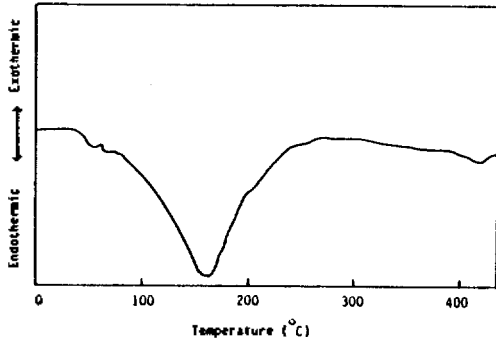


Fig. 5. D.T.A. curve for AlCl₃.

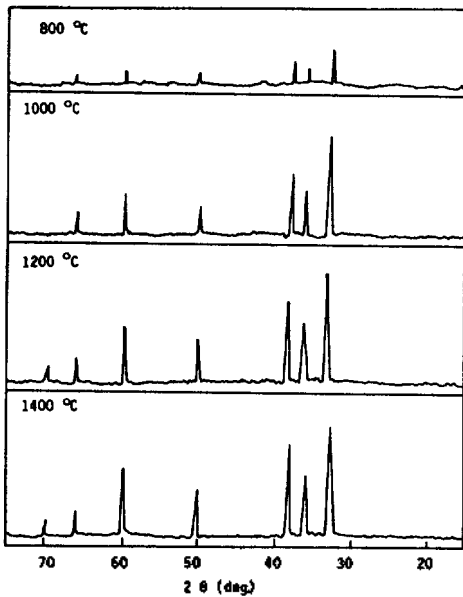


Fig. 6. X.R.D. patterns for the nitridation reaction products formed at various temperatures.

기서 180°C 부근에서 커다란 흡열 피이크가 보이는데, 이것은 AlCl₃의 승화로 인한 것으로 생각된다.

AlCl₃와 NH₃의 기상반응에 의한 반응 생성물의 X-선 회절분석. 800~1,400°C 온도범위에서 AlCl₃와 NH₃의 기상반응에 의한 반응 생성물을 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었고 그 생성된 시료의 상을 A.S.T.M card⁷를 이용하여 확인한 결과 주 피이크는 33.1, 35.9, 37.7(deg)로 본 실험에서 나타난 AlN의 주 피이크와 일치하였다.

그러나 무수 AlCl₃와 NH₃의 반응에 대한 AlN 합성방법은 생성물이 NH₃와 N₂ 가스와 유속에 상당한 영향을 받고 그 수율이 극히 낮아 새로운 장

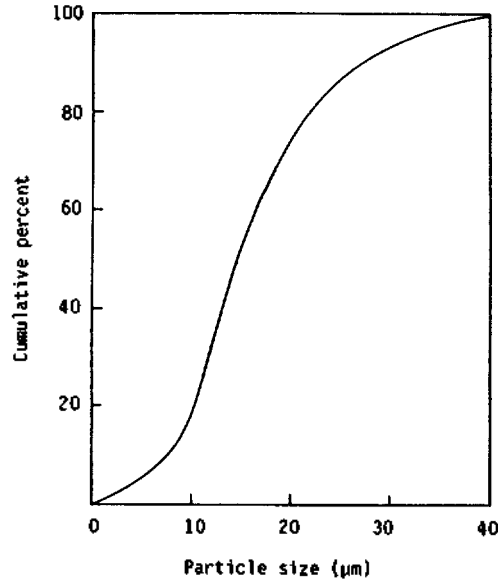


Fig. 7. Cumulative particle size distribution of metallic aluminum powders.

치의 개발이 고려되고 있다.

금속 알루미늄 분말의 질화반응에 관하여

입도측정. 금속 알루미늄을 직접 질화반응시켜 금속 AlN을 합성하는 실험에서 출발물질로 쓰인 금속 알루미늄 입자의 입도는 약 1~40 μm 정도로서 입도분포가 매우 넓었으며 평균입경은 약 15 μm였는데 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

열중량 분석(TGA). 90% N₂-10% H₂ 분위기에서 알루미늄 분말의 열중량 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다.

이 그림에서 약 410°C부터 무게 증가가 일어나기 시작하여 약 530°C까지는 약간의 무게 증가를 보이다가 알루미늄의 용융점(660°C) 부근에서만 제외하고 무게 증가량이 크게 증가하는 것을 보여주고 있는데 이것은 알루미늄의 질화반응이 온도상승에 따라 활발히 일어나고 있기 때문으로 생각된다.

금속 알루미늄과 질소로부터 합성된 생성물의 X-선 회절분석. 알루미늄 시료를 90% N₂-10% H₂ 분위기에서 550, 600°C인 비교적 저온에서 10시간 동안 질화반응시킨 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과로써 알수 있는 것은 600°C에서는 질화 알루미늄의 생성이 뚜렷이 확인되나, Fig. 8과 비교하여 볼 때 550°C에서는 질화 알루미늄의 생성량이 적기 때

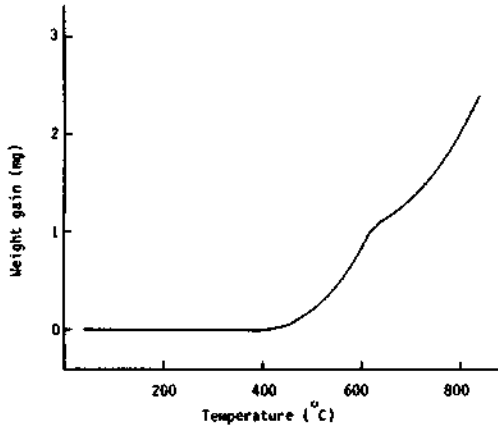


Fig. 8. T.G.A. curve of nitridation for aluminum powders.

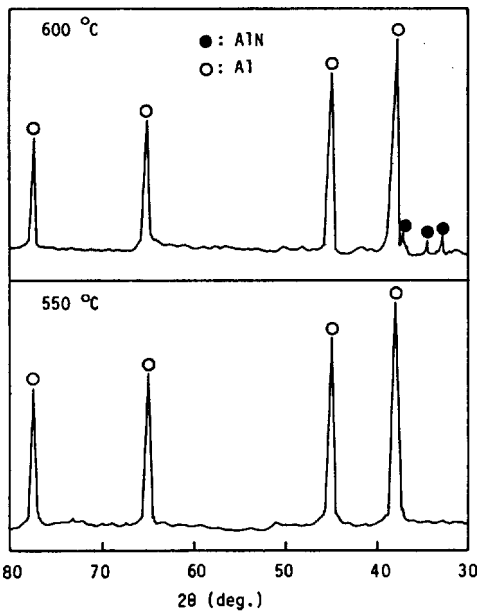


Fig. 9. X.R.D. patterns for the samples which were nitridated at 550, 600°C in the 90% N₂-10% H₂ gas atmosphere for 10 hrs.

문에 X-선 회절분석에는 나타나지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 650~950°C에서 30분과 120분 동안 그리고 Fig. 11은 1,050°C에서 30분과 60분 동안 질화반응시킨 시료들에 대한 X-선 회절분석결과를 각각 나타내었다.

650~750°C에서 질화반응시킨 시료는 피이크가

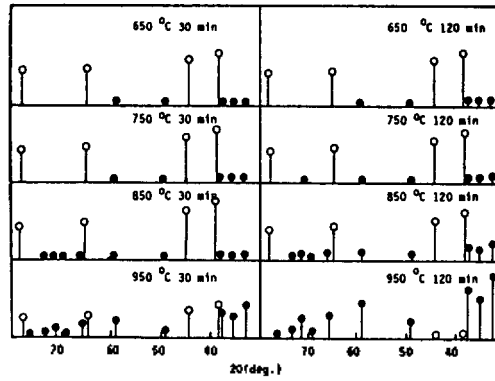


Fig. 10. X.R.D. patterns for the samples which were nitridated at 650°C and 950°C in the 90% N₂-10% H₂ gas atmosphere for various holding times.

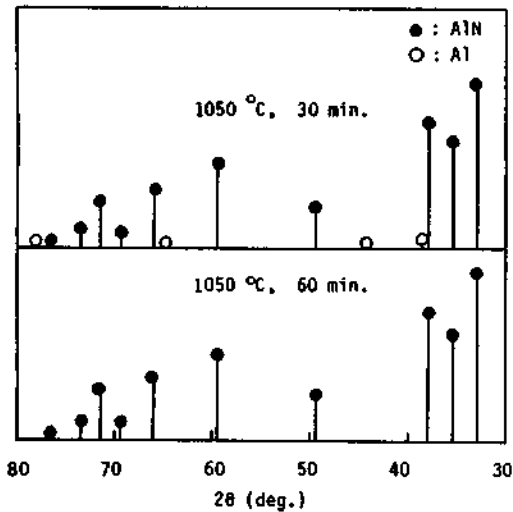


Fig. 11. X.R.D. patterns for the samples which were nitridated at 1050°C in the 90% N₂-10% H₂ gas atmosphere for various holding times.

작게 나타났으며 950°C이상에서는 온도상승에 따라 생성된 AlN의 피이크가 크게 나타났고 반응은 1,150°C에서 30분 동안 유지시킴으로써 거의 100% 완결시킬 수 있었다.

질화 알루미늄의 정량분석

금속 알루미늄 분말을 650~1,150°C 사이의 온도 범위에서 질화반응시킨 시료들에 대한 X-선 회절법과 무게 증가량법으로 질화 알루미늄을 정량하여 Table 1과 2에 각각 나타내었다

Table 1에서 알루미늄 분말의 질화반응은 비교적

Table 1. Quantitative analysis of synthesized AlN by X-ray diffraction method. (wt.%)

Nitriding temp. (°C)	Nitriding time (min.)					
	10	30	60	120	180	240
650	—	1.9	3.7	4.9	5.0	5.2
750	2.8	5.0	6.3	8.8	9.8	11.0
850	6.8	11.1	14.0	25.4	30.8	34.0
900	13.1	31.5	52.8	74.0	82.3	85.6
950	17.3	51.4	77.5	95.0	96.9	97.5
1000	32.0	95.0	96.3	97.5	—	—
1050	37.0	97.5	100.0	—	—	—
1150	—	100.0	—	—	—	—

Table 2. Quantitative analysis of synthesized AlN by weight gain method. (wt. %)

Nitriding temp. (°C)	Nitriding time (min.)					
	10	30	60	120	180	240
650	2.0	3.2	5.6	7.4	9.0	9.6
750	3.4	6.1	8.7	11.0	13.0	15.1
850	6.6	10.2	16.5	22.3	26.9	29.5
900	11.5	24.0	40.1	75.0	77.5	79.7
950	13.0	38.0	72.3	87.1	89.9	89.6
1000	30.1	88.2	91.3	93.1	—	—
1050	33.1	94.1	94.7	95.5	—	—
1150	—	94.9	95.7	96.2	—	—

저온인 650°C에 서도 일어나고 있으나, 4시간 후의 수율은 약 5% 정도이고 1,000°C에서 2시간 반응시켰을 때의 수율은 약 93%이며 1,050°C 이상 1,150°C 이하에서는 30분 정도에서 질화반응이 완결됨을 확인하였다. 반응온도 약 850°C 이하와 그 이상의 온도에서 무게 증가량법과 X-선 회절분석법에 의한 분석결과가 다른 이유는 약 850°C 이하에서는 반응률이 낮으므로 X-선 회절분석상의 오차로 인해 실제값보다 적게 나온 것으로 생각되고 850°C 이상에서는 반응진행 전 알루미늄의 증발로 인해 실제값보다 적게 나온 것으로 생각된다.

속도론적인 해석

650~850°C에서 초기 질화반응의 결과를 불균일 반응속도식으로 해석해 보면 Fig. 12에서와 같이 내부확산이 속도결정단계인 Jander의 반응속도식에 잘 맞으므로 질소가스가 반응계면으로 확산되고 물질이동이 반응속도를 지배함을 알 수 있었다. 이 반응속도식은 다음과 같다.

$$y = r^2 [1 - (1 - X)^{1/3}]^2 = k't$$

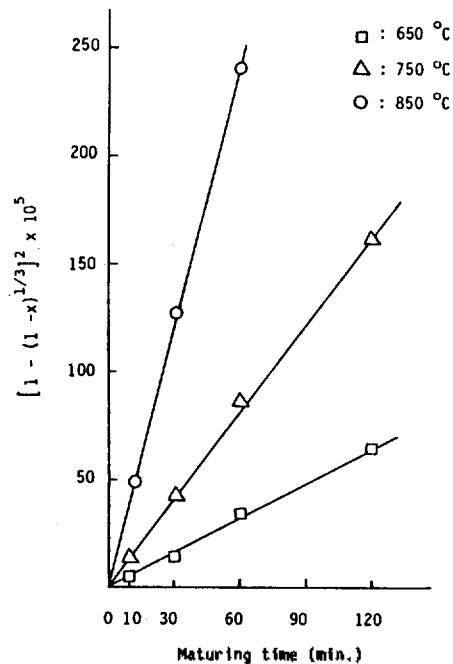


Fig. 12. Kinetic plot for initial part of the nitridation reaction at temperatures indicated.

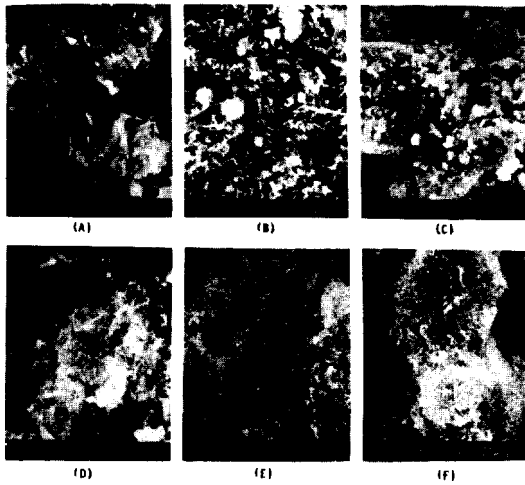


Photo. 1. SEM photographs of AlN powders. (A) 650°C for 240 min. (B) 750°C for 240 min. (C) 850°C for 120 min. (D) 950°C for 120 min. (E) 1,050°C for 120 min. (F) 1,150°C for 120 min.

여기서 y : 질화반응된 AlN층의 두께

X : 반응물

k' : 상수

r : Al입자의 반지름

t : 반응시간

여기서 계산한 반응속도상수는 650°C에서 $0.064 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$, 750°C에서 $0.152 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$, 850°C에서 $0.380 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ 이었고 활성화 에너지는 18.4 kcal/mol이었다.

주사전자현미경에 의한 미세구조의 관찰

여러 온도에서 각 반응시간에 대하여 합성한 질화 알루미늄의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Photo.1에 나타내었다.

650°C에서는 알루미늄의 결정내에 약간의 질화 알루미늄 결정성장이 관찰되었으며 750°C에서는 알루미늄 입자의 예리한 모서리가 없어지는 현상을 볼 수 있었는데, 이것은 알루미늄 입자가 용융되기 때문인 것으로 생각되고 이 때 섬유상의 결정성장이 관찰되었는데 이것은 알루미늄의 증기와 질소와의 반응에 의해 생성된 것으로 여겨진다. 950°C 이상에서는 반응온도와 반응시간의 증가에 따라 섬유상의 결정성장이 점점 더 발달하였다.

결 론

1. 가장 낮은 소성온도인 300°C에서 얻은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 탄소환원에 의한 질화반응은 기대한 바와 같은 저온에서 AlN 분말을 얻을 수 없었으며 질소분위기에서 온도를 상승시키면 결국 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 생성됨을 알았다. 문헌 등을 참작할 때 alumina의 비교적 짧은 시간 동안의 환원 질화반응은 1,600°C 이상의 고온에서 이루어지는 것으로 생각된다.

2. 금속 알루미늄 분말의 질화반응은 약 410°C부터 시작되었고, 530°C까지 약간의 무게증가를 보였으며, 650~850°C에서는 질소의 내부확산이 반응속도를 지배하였다.

3. 금속 알루미늄 분말을 직접 질화반응시킨 시료들에 대한 X-선 회절분석결과 650~750°C에서 합성된 생성물은 반응시간에 관계없이 피크가 작게 나타났으며 반응은 1,150°C에서 30분 동안 반응시킴으로써 거의 100% 완결시킬 수 있었다.

4. 합성된 질화 알루미늄의 주사전자현미경 관찰 결과 750°C에서 알루미늄 입자의 예리한 모서리가 없어지고 섬유상의 결정이 관찰되었으며, 950°C 이상에는 반응온도와 반응시간에 관계없이 섬유상 결정이 있다.

이 연구는 문교부 학술연구지원비(신소재 연구사업)로 수행된 것으로 당국에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 河 鎬, 李熙哲, 大韓化學會誌, 32(3), 267(1988).
2. 黃圭敏, 朴承洙, 李熙哲, 大韓化學會誌, 33(2), 263(1989).
3. Daniel, W. Lewis, *J. Electrochem. Soc.*, 117(7), 978(1970).
4. T. Sakai, M. Iwata, *Yogyo Kyokai Shi*, 82(3), 181(1974).
5. I. Kimura *et al.*, 日本セラミックス協會 學術論文誌, 96(2), 206(1988).
6. M. W. Lindly *et al.*, *J. Mat. Soc.*, 14, 70(1979).
7. A. S. T. M. Card, 25-1133.
8. S. S. Tambankar, L. K. Doraiswamy, *AIChE, J.*, 25(4), 362(1979).