

유동반응관을 이용한 상압에서의 알루미늄 분말의 알루미늄 증착

김창용 · 남승민 · 최덕균
한양대학교 무기재료공학과

Aluminum Coating on Al₂O₃ Powders in Fluidized Bed Reactor at Atmospheric Pressure

Chang-Yong Kang, Song-Min Nam and Duck-Kyun Choi

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received January 7, 1994)

ABSTRACT Aluminum was deposited on aluminum oxide powders using a fluidized bed reactor at atmospheric pressure. The aluminum oxide powders were irregular flakes with acute angles and the average particle size was 26 μm . The fluidized bed was formed by flowing argon gas at the velocity of 60 cm/sec. The optimal fluidization condition was obtained with the reactor designed to be tapered so that the fluid velocity decreases as the fluidizing gas goes up along the reactor. Aluminum was deposited by flowing TiBA(Triisobutylaluminum) evaporated at 250°C through the fluidized bed reactor heated to 350~450°C. The result from the analysis by XRD and EDAX confirmed the coating of aluminum and an SEM micrograph showed the conformality.

1. 서 론

어떠한 특성을 갖는 재료를 모재로 하여 여기에 기능성을 부여하고자 할 때 가장 보편적인 방법은 요구되는 특성의 원료를 모재에 기계적으로 혼합하는 방법이다. 그러나 최종제품의 사양이 점차 세분화되고 엄격해짐에 따라 이를 만족시키기 위해서는 출발원료단계의 균일성이 매우 중요하다는 것이 인식되고 있다. 따라서 물성이 서로 다른 분말을 기계적으로 혼합하는 방법보다는 한 종류의 분말에 다른 특성을 갖는 물질을 coating 하여 균일성을 한층 향상시킬 수 있는 무전해 도금 등의 습식 coating 방법이 연구되어 왔다.^{1,2)} 하지만 이와같은 습식방법도 표면장력과 모세관 현상 등에 의한 분말의 응집(agglomeration)현상 때문에 균일성에 한계가 있다는 문제점을 지니고 있기 때문에 새로운 방법을 모색하려는 연구가 진행되고 있다.

한편 고체분말에 기체(유동기체)를 유입시켜 이 기체의 유속이 한계치를 넘어서면 분말의 무게보다 기체에 의한 부력이 커져서 분말이 유체의 특성을

보이는 유동(fluidization)상태가 되며 이러한 현상을 유동현상이라 부르는데³⁻⁶⁾ 유동현상이 일어나면 고체상태로서는 불가능한 많은 유용한 성질들을 갖기 때문에 공업적인 응용이 시도되어 왔다. 1970년경 플라스틱입자들을 유동시킨 상태에서 가열된 금속 덩어리를 집어넣어 금속표면에 균일한 두께의 플래스틱을 coating하는 방법 이후 근래에는 의약품 과립을 coating하는데 있어 과립상태의 약품을 유동시킨 상태에서 수용성 도포액을 분사시켜 과립표면을 coating하는 방법이^{7,8)} 양산화 되었다. 그러나 위에서 기술한 유동기술응용을 발전시켜 분말을 유동시킨 상태로 가열하여 이 분말표면에 화학증착법으로 coating을 하는 연구는 그다지 많지 않으며 특히 분말이 미세한 경우의 coating 연구보고는 매우 드물다.⁹⁾

따라서 본 연구에서는 이와같이 특성이 우수한 유동현상을 이용하여 Al₂O₃ 분말의 응집을 방지하고 CVD 방법으로 공정이 간편한 상압에서 알루미늄층을 coating 하는 기술의 가능성을 검토하고자 하였다.

이를 위해서 먼저 Al₂O₃ 분말의 유동특성을 연구,

유동반응관을 설계하고 Al_2O_3 분말에 비해 유동, coating 및 분석이 쉬운 유리구슬(glass beads)에 coating을 시도하여 증착조건을 확립한 다음 최종적으로 Al_2O_3 분말에 Al을 증착하였다. Al coating의 확인을 위해 X-선회절 및 EDAX 분석을 하였으며 또한 주사전자현미경을 이용하여 coating 양상을 관찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 Buehler 사의 미세연마용 Al_2O_3 분말은 상으로 평균입도가 $25 \mu m$ 이었다. 분말의 평균입도, 입도분포 및 형태를 확인하기 위해 입도분석(Malvern Instruments) 및 주사전자현미경관찰(Akashi, DS130)을 하였다. 이 Al_2O_3 분말을 pyrex 유동관에 넣어 수소 및 아르곤 기체를 유동기체로 유속을 변화시켜가며 최저유동유속(minimum fluidization velocity), 최적유동유속, 그리고 유동양상을 조사하였다. 이때 최저유동유속은 분말의 일부라도 유동이 시작되는 것이 육안으로 관찰되는 시점의 유속으로 정의하였고, 최적유동유속은 분말전체가 원활하게 유동되는 유속으로 정의하였으며 반응관의 직경이 일정하지 않은 경우 가장 직경이 작은 부분에서의 유속을 계산하였다. 최적의 유동조건을 도출하기 위하여 유동반응관의 설계를 바꾸어가며 실험하였다.

한편 Al 증착을 위한 원료물질로 가능성이 있는 Al-유기금속화합물중¹⁰⁻¹⁶ 비교적 증기압이 높고 분해온도가 낮은 TIBA(Triisobutylaluminum)를 선택하였으며 TIBA의 열역학적 특성은¹³⁻¹⁶ 문헌을 참고하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 유동증착장치(fluidized bed CVD system)를 보여주고 있다. 유동반응관 아래에 위치한 스테인레스스틸 기화기에 TIBA를 넣고 수소를 흘려 넣어 수소가 기화된 TIBA를 유동반응관으로 실어 나르게 설계하였으며 기화된 증기가 정상상태(steady state)에 도달할 때까지 유동반응관 내로 유입되는 것을 막기 위하여 기화기와 유동반응관 중간에 by-pass line을 설치하였다. 유동반응관은 저항발열체형의 가열로를 설치하여 원하는 온도로 가열하였으며 기화기, 반응관 입구, 반응관 중심부 등 세곳에 열전대를 설치하여 온도를 측정 및 제어하였다. 입경이 $840 \sim 1190 \mu m$

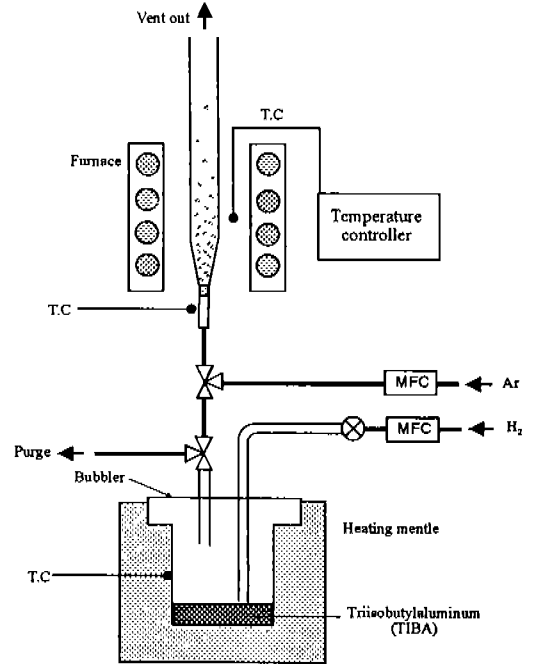


Fig. 1. Schematic of fluidized bed CVD system.

이고 비중이 $1.54 g/cm^3$ 인 glass beads(유리구슬: JI-NAM industrial Co. Ltd)를 사용하여 유동 및 증착 예비실험을 하였으며 그 결과를 참고로 최종적으로 Al_2O_3 분말을 유동시켜가며 증착실험을 하였다. 이때 기화기의 온도를 $160 \sim 270^\circ C$ 의 범위에서 유동기체인 아르곤을 $1000 cc/min(60 cm/sec)$ 로 흘려 넣어 분말을 유동시킨 상태로 Al을 증착하였다. 유동반응관의 온도는 $350 \sim 450^\circ C$ 이었으며 증착후 밸브를 통해 유동반응관으로 유입되는 반응기체를 차단하고 유동기체만을 흘려 보내면서 서서히 냉각하였다. 증착이 끝난 분말은 증착의 유무를 확인하기 위해 XRD(Rigaku, RAD-C) 및 EDAX(JEOL, JSM-35CF) 분석을 하였으며 증착층의 morphology를 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료분말의 특성분석

분말의 입도와 형태는 유동현상과 밀접한 관계가 있으므로 출발원료로 선택한 연마용 Al_2O_3 분말의 입도와 모양을 분석하여 그 결과를 그림 2에 나타

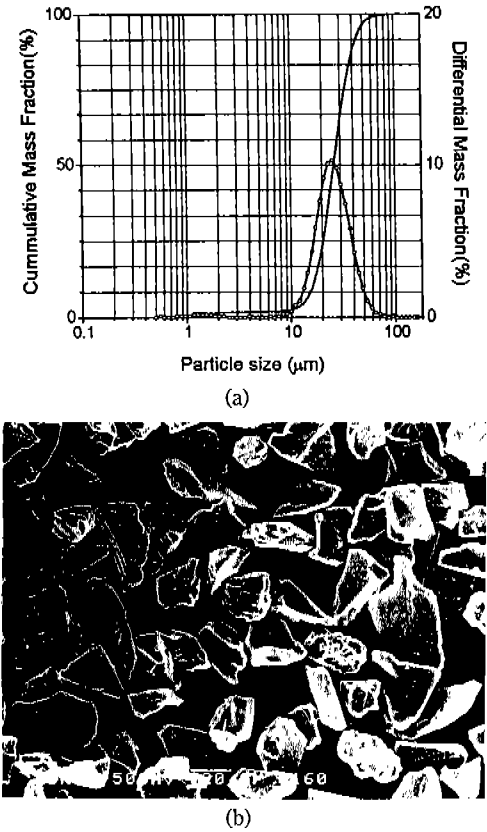


Fig. 2. (a) Particle size distribution and (b) shape of Al₂O₃ powders.

내었다. 입도분석결과 25 μm 연마용으로 상품화된 Al₂O₃ 분말의 평균입도는 그림 2(a)에서 보여주는 바와 같이 26 μm이며 입경이 매우 고르다. 한편, 전자현미경으로 관찰한 Al₂O₃ 분말은 불규칙한 모양의 flake 형태임을 알 수 있다(그림 2(b))

3.2. 유동반응관 설계 및 유동특성

분말의 원활한 유동을 위한 유동반응관이 일반 반응관과 다른 점은 분말을 지지해주는 동시에 유동기체인 반응기체가 통과할 수 있는 다공질의 배분판(distributor)이 있다는 점이다.

배분판의 재질 및 형태는 분말의 입도와 비중에 따라 선택되어야 하며 분말이 미세할 경우 배분판의 기공도 미세하여야 하고 기공의 분포가 균일하여야 한다. 기공의 크기 및 분포가 불균일하거나 반응관과의 접합부위가 매끄럽지 않으면 유동기체의 분산이 고르지 않기 때문에 유동기체가 부분적으로 집

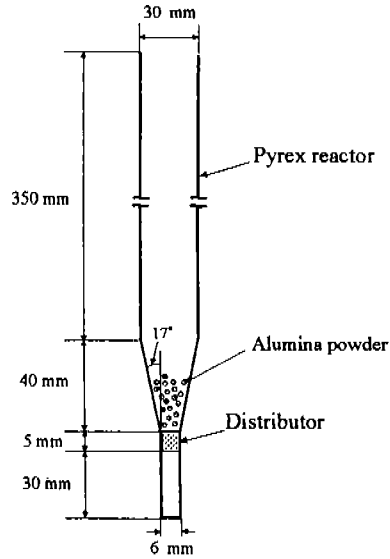


Fig. 3. Schematic of tapered fluidized bed reactor.

중되는 현상에 의해 유동이 원활하지 못하게 된다. 특히, 미세분말의 경우 유동이 시작되는 최저유동유속과 분말이 기체와 함께 반응관 밖으로 유출되는 현상인 pneumatic transport를 일으키는 기체 유속과의 차이가 작아서 유동을 위한 기체 유입량의 제어폭이 좁아지게 된다. 그러므로 이상의 유의점을 고려하여 여러가지 유동반응관을 설계 및 시험한 결과 최종적으로 그림 3과 같은 형태의 유동반응관을 채택하였다. 이 유동반응관은 pyrex 유리관으로 전체길이가 425 mm이며 역시 pyrex frit로 만든 5 mm 두께의 통기성 배분판을 경계로 아래부분은 직경이 6 mm인 가는관으로 윗부분은 배분판과 접합되는 부분에서는 직경이 6 mm이나 점차 직경이 넓어져서 30 mm가 되도록 경사지게 설계하였다.

이와같이 경사진 유동반응관은 동일한 기체의 유량에서 직경이 작은 배분판의 바로 윗부분은 유속이 커서 분말을 강하게 유동시키나 유동기체가 점차 반응관 상부로 올라감에 따라 단면적이 넓어지게 되어 유속이 감소하여 분말이 기체와 함께 유동관 밖으로 유출되는 것을 막아준다. 즉 최저유동유속과 pneumatic transport를 일으키는 유속의 폭을 효과적으로 넓혀주는 장점을 가지고 있다.

3.3. 유동특성

구형입자를 유동시킬 경우 Reynolds number가

Table 1. Numbers used for calculating minimum fluidization velocity¹⁸⁾

d_p	: 26 μm
ρ_s	: 3.97 g/cm^3
ρ_{g, H_2}	: $8.99 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$
$\rho_{g, \text{Ar}}$: $1.78 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
μ_{H_2}	: $9.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm} \cdot \text{sec}$
μ_{Ar}	: $22.9 \times 10^{-5} \text{ g/cm} \cdot \text{sec}$

20보다 작을 때 최저유동유속은¹⁷⁾ 이론적으로 다음의 식으로부터 구할 수 있다.

$$V_m = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho_g)g}{1650 \mu} \quad (1)$$

여기서 V_m 은 최저유동유속(cm/sec), d_p 는 구형입자의 직경(cm), ρ_s 는 입자의 비중(g/cm^3), ρ_g 는 유동기체의 비중(g/cm^3), g 는 중력가속도(980 cm/sec^2) 그리고 μ 는 유동기체의 점도($\text{g/cm} \cdot \text{sec}$)를 나타낸다. 본 실험에 사용한 Al_2O_3 분말을 구형으로 가정하고 표 1에 수록한 관련상수들을 이용하여 식 (1)에 대입 최저유동유속(V_m)을 구하면 H_2 의 경우는 0.18 cm/sec, Ar의 경우 0.07 cm/sec가 된다.

이 반응관에 Al_2O_3 분말을 배분관으로부터 약 3 cm의 높이가 되게 충전한 후 H_2 및 Ar 기체를 흘려가며 최저유동유속을 실험적으로 구한 결과 가장 가는 쪽의 직경을 기준으로 H_2 의 경우 0.35 cm/sec, Ar의 경우 0.12 cm/sec로 나타났다.

이것은 최저유동유속이 식 (1)에서와 같이 기체의 점도에 반비례하며 Ar의 점도가 H_2 의 점도의 3배 정도 크기 때문에 실험결과도 이론치와 같이 H_2 의 경우 최저유동을 일으키기 위해 Ar보다 약 3배의 유속이 필요함을 보여준다. 그러나 그 절대값은 실험치의 2배 정도 크게 나타나는 데 이는 미세한 분말의 경우 최저유동상태의 관찰이 매우 힘들기 때문에 실제로 관찰한 최저유동은 이미 유동이 어느 정도 이루어진 다음 상태로 판단된다. 또한 실험결과 최적유동유속은 H_2 의 경우 18 cm/min, Ar의 경우 60 cm/min로 측정되었으며 H_2 로 유동시킨 경우가 Ar으로 유동시킨 경우보다 유동상태가 더욱 원활한 것처럼 관찰되었는데 이와같은 현상은 H_2 가 Ar에 비하여 가볍기 때문에 입자와의 충돌에 의한 산란 폭이 커서 유동층을 휘젓는 효과가 크기 때문인 것

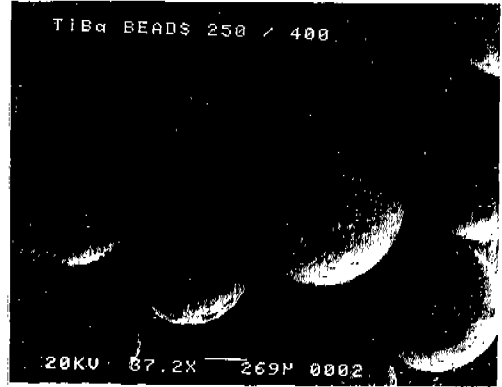


Fig. 4. Morphology of conformally coated glass beads under sufficient fluidization.

으로 생각된다. 하지만 Ar이 H_2 보다 최적유동유속과 pneumatic transport 현상을 일으키는 유속과의 폭이 커서 Ar을 유동기체로 선택하였다.

3.4. 증착실험 및 분석

Al 증착조건의 확립 및 분석의 편의를 위해 먼저 glass beads에 증착을 하였다. 기화기의 온도가 200 $^{\circ}\text{C}$ 보다 낮을 때에는 충분한 증기압을 얻기가 어려웠으며 그 이상의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 증착속도도 증가하였으나 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 증착속도가 빠르기 때문에 증착층이 치밀하지 못하여 유동시 입자간의 충돌에 의해 증착층이 떨어져 나가는 현상이 나타났다. 유동반응관의 온도는 350 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서부터 증착이 시작되어 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최적의 증착이 이루어졌으며 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 일부 기상반응이 일어나기 시작하였다. 그림 4는 TIBA를 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 유동반응관을 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 15분간 Al을 증착시킨 glass beads의 전자현미경사진을 보여주고 있다. 증착 후에도 원래 구형의 유리구슬형태를 그대로 유지한채 모든 beads의 표면에 균일한 증착이 이루어졌음을 알 수 있으며 이들 beads로부터 XRD 및 EDAX 분석을 한 결과 그림 5에 나타난 것처럼 Aluminum의 주 peak만이 관찰되는 점으로 증착층이 Al임을 확인하였다.

한편 그림 6은 유동이 원활하지 못한 상태에서 증착된 beads의 전자현미경사진으로 그림 5에서처럼 유동층반응이 갖는 장점인 conformality의 효과가 나타나지 않고 균일성이 현저히 떨어짐을 볼 수 있다.

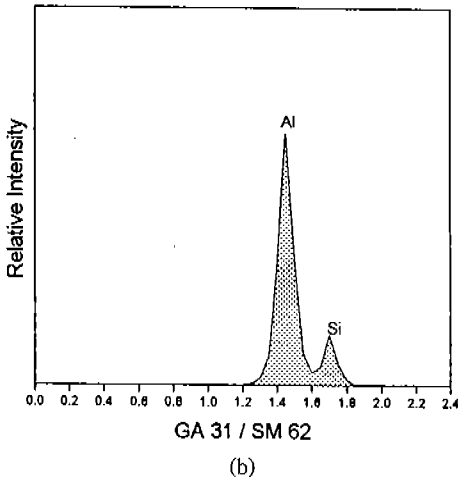
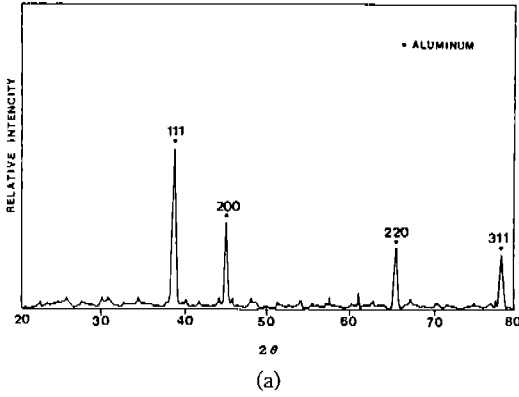


Fig. 5. (a) XRD pattern and (b) EDAX peaks from Al coated glass beads.

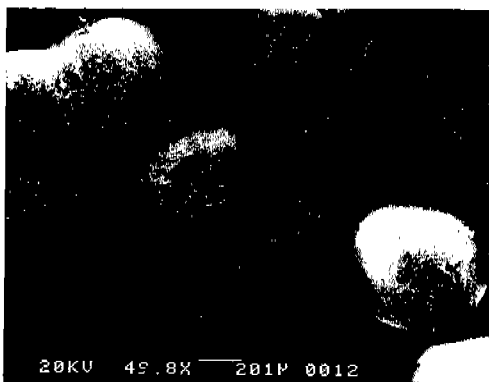


Fig. 6. Morphology of the Al coated glass beads under insufficient fluidization.

즉 glass beads가 원형을 유지하지 못하고 부분적으로 달라 붙어 있는 상태로서 이것은 일부 고정되어

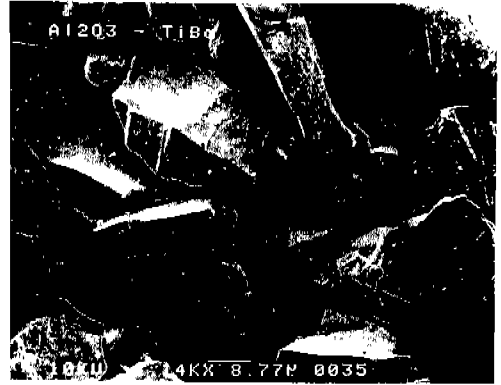


Fig. 7. Morphology of Al coated Al_2O_3 powders at $400^\circ C$ by TIBA.

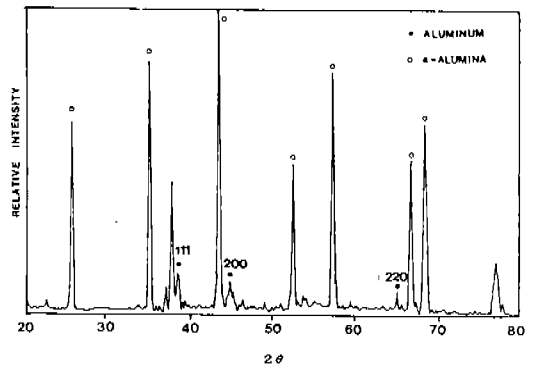


Fig. 8. XRD pattern from Al coated Al_2O_3 powders at $400^\circ C$ by TIBA.

있는 입자의 접촉부위 사이에 증착이 두껍게 된 결과로서 균일한 증착을 위해서는 유동이 필수적임을 보여준다.

최종적으로 Al_2O_3 분말을 1000 cc/min의 유량의 Ar으로 유동시키고 기화기에 수소를 200 cc/min의 유량으로 흘려보내면서 glass beads에 coating한 조건과 동일한 온도 조건으로 Al을 증착하였다. Al이 coating된 Al_2O_3 분말은 그림 7의 전자현미경사진과 같이 증착전의 원래 Al_2O_3 분말의 형태를 그대로 유지하고 있으며 외관상으로는 coating 전과 큰 차이가 없는 것처럼 보이지만 증착이 된 Al_2O_3 분말은 회색의 Al색을 보이기 때문에 육안으로 증착을 확인할 수 있다. 그림 8은 증착 후 XRD 분석을 한 결과로서 $\alpha-Al_2O_3$ 원료분말로부터의 회절 peak들과 Al coating 층으로부터 회절된 3개의 Al 주 peak만이

관찰되고 있다.

이상에서 미세분말을 유동시킨 상태에서 화학증착을 하면 분말 입자간의 엉킴을 막을 수 있기 때문에 입자마다 균일한 coating 층을 얻을 수 있으며 이와같은 coating 방법은 다른 종류의 분말을 coating할 경우에도 바로 응용할 수 있기 때문에 매우 유용한 증착기술이라 생각된다.

4. 결 론

TIBA를 precursor로 사용하여 상압에서 Ar 기체로 유동시킨 glass beads와 Al_2O_3 분말에 화학증착을 시도하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미세한 분말의 원활한 유동을 위해서는 유동 반응관의 아래쪽보다 위쪽의 직경을 크게하여 유동 기체가 위로 올라감에 따라 유속이 느려지도록 설계하여 분말의 유동을 극대화하고 손실을 방지하는 것이 가장 효과적이었다.

2) 26 μm 의 평균입도를 갖는 Al_2O_3 분말을 Ar으로 유동시킬 경우 최저유동유속 및 최적유동유속은 각각 0.12 cm/sec, 60 cm/sec이었다.

3) TIBA의 온도가 250°C 이고 유동반응층의 온도가 400°C 일 때 최적의 Al 증착이 이루어졌다.

4) 유동이 원활하지 못한 경우 증착층도 균일하지 못하였으나 원활한 유동하에서는 conformality가 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 학술연구 조성비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii: *J. Less-Common Met.*, **107** (1985) 105
2. T. Sakai, H. Ishikawa and K. Oguro: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(3) (1987) 558
3. D. Geldart: *Powder Tech.*, **6** (1972) 201
4. R. C. Darton, R. D. Lanauze and D. Harrison: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **55** (1977) 274
5. M. Leva: *Fluidization*, McGraw-Hill, New York (1959)
6. J. F. Davidson and D. Harrison: *Fluidization*, Academic Press, New York (1971)
7. A. M. Mehta and D. M. Jones: *Pharam. Tech., Jun.* (1985) 52
8. M. J. Jozwiakowski, R. M. Franz and D. M. Jones: *Pharam. Research*, **7**(11), (1990) 1119
9. T. Okubo, H. Kawamura, K. Kusakabe and S. Morooka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5) (1990) 1150
10. R. A. Levy, P. K. Gallagher, R. Contolini and F. Schrey: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(2) (1985) 457
11. T. Kayo and T. Ito: *J. Electrochem. Soc.*, **135**(2) (1988) 455
12. D. R. Biswas, C. Ghosh and R. L. Layman: *J. Electrochem. Soc.*, **130**(1) (1983) 234
13. R. A. Levy, M. L. Green and P. K. Gallagher: *J. Electrochem. Soc.*, **131**(9) (1984) 2175
14. M. J. Cooke, R. A. Heinecke, R. C. Stern and J. W. C. Maes: *Solid State Technol.*, **12** (1982) 62
15. A. Malazgirt and T. W. Evans: *Metal. Trans.* **11B** (1980) 225
16. T. Amazawa, H. Nakamura and Y. Arita: *IEDM-88* (1988) 442
17. P. C. Carman: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **15** (1937) 150
18. D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (71), CRC Press, Boston (1990-1991)