

자전 고온 합성법에 의한 질화 알루미늄 휘스커의 제조

이경재 · 장영섭 · 김석운 · 김용석

홍익대학교 금속·재료공학과

(1995년 3월 27일 접수)

Fabrication of AlN Whiskers by Self-propagating High-temperature Synthesis

Kyung-Jae Lee, Young-Seob Jang, Suk-Yoon Kim and Yong-Seog Kim

Dept. of Mater. Sci. & Metallurgy, Hong Ik Univ.

(Received March 27, 1995)

요 약

질화 알루미늄 분말과 휘스커를 순수한 질소 분위기에서 알루미늄 분말을 직접 질화시키는 방법에 의하여 합성하였다. 알루미늄 분말을 자전 고온 질화 반응이 접화되는 온도까지 가열시켜 질화 알루미늄을 제조하였는데, 질화 반응은 대부분 3분 이내에 완료되었다. 휘스커 형상의 질화 알루미늄이 시료를 질화 반응 후 900°C로 가열시켰을 때 많이 관찰되었다.

ABSTRACT

AlN powder and whiskers were synthesized by direct nitridation of aluminum powder in pure nitrogen atmosphere. The nitridation reaction of aluminum powder was initiated by heating the sample to the ignition temperature and the reaction was finished in less than 3 minutes. AlN whisker-shaped morphology was observed predominantly when the sample was heated above 900°C.

Key words: Aluminum nitride, Self-propagating high-temperature synthesis, Whisker

1. 서 론

질화 알루미늄(Aluminum nitride)은 열전도도(AlN single crystal : 320 watt/mK)가 매우 높고, 상온에서 실리콘과 유사한 열팽창 계수($\alpha = 4.3 \times 10^{-6}/K$), 비교적 높은 전기전도도($\rho > 10^{13} \Omega cm$)와 낮은 유전상수($k' = 8.9$ 상온에서 1 MHz)의 특성을 가지고 있다. 이러한 성질들로 인하여 질화 알루미늄은 고집적 전자기판(IC)으로의 사용이 기대되는 재료이다^{1,2)}. 순수한 질화 알루미늄 분말을 제조하고, 소결하여 기판으로 응용하려는 많은 연구들이 진행되고 있다. 다른 한편으로는, 고분자 패키지 재료의 열전도도를 증가시키기 위해서 질화 알루미늄 휘스커를 강화제로 사용하여 복합 재료를 제조하려는 연구가 시도되고 있다³⁾. 폴리이미드(polyimide)와 에폭시(epoxy)를 포함한 여러 종류의 고분자 재료는 낮은 유전상수를 가지며 가공이 용이하기 때문에, 패키지 재료로서 많이 사용되어 왔으나 방열 특성의 향상이 요구되어

왔다^{4,5)}. 즉 트랜지스터의 집적도가 증가됨에 따라 칩에 의해서 발생되는 열을 방출하기 위해서는 고분자 재료의 열전도도를 향상시켜야 한다. 칩상의 질화 알루미늄 분말이 첨가된 경우, 고분자 재료의 열전도도가 약 70배 가량 향상되었다는 보고가 있다⁶⁾. 휘스커 형상의 질화 알루미늄이 첨가되면 분말이나 파이버 형상보다 질화 알루미늄간의 연결성이 증가하기 때문에 더 높은 열전도도를 기대할 수 있을 것이다.

질화 알루미늄의 합성에는 직접 질화법, 환원 질화법, 부유 질화법 등이 대표적으로 사용되어 왔다. 직접 질화법(Direct nitridation method)⁸⁾은 알루미늄 분말을 순수 질소 가스나 암모니아 분위기에서 약 1200~1500°C로 가열하여 질화시키는 방법이다. 반응장치가 간단하고 손쉬운 공정이나 완전한 질화 반응이 어렵기 때문에 균질화처리등의 후처리 공정이 필요하다. 환원 질화법(Carbothermal reduction method)⁹⁾은 알루미늄 분말과 과잉의 탄소를 혼합하여 질소 분위기 하에 1700~1800°C

에서 수 시간 동안 가열하여 합성한다. 대부분의 질화 알루미늄이 이 방법으로 생산되고 있으나 매우 높은 반응 온도와 순수한 질화 알루미늄을 얻기 위해서 부가적인 질화 반응 단계가 요구되므로 생산 단가는 높다. 부유 질화법(Floating nitridation method)¹⁰⁾은 알루미늄 분말을 질소 가스에 의하여 부유시켜 1500°C 정도로 유지된 반응 구역에서 질화 반응시키는 방법으로, 균일하고 미세한 알루미늄 분말이 필요하다. 이 밖에 열화 알루미늄을 질소와 암모니아 가스의 분위기에서 질화 반응시키는 기상 반응법(Gas phase reaction)¹¹⁾이 있다. 이들은 대개 질화 알루미늄 분말을 제조하는데 사용되고 있다.

세라믹스 휘스커 중, 탄화 규소(SiC) 휘스커를 제조하는 방법이 비교적 잘 알려져 있다^{12,13)}. 기상-액상-고상(Vapor-Liquid-Solid, VLS) 방법은 금속 촉매제를 약 1400°C로 가열하여 탄소 기판 위에 용융시킨다. 기상의 SiO와 메탄 가스가 용융된 촉매제에 Si와 탄소를 공급하고, 이들이 파포화됨에 따라 고상의 SiC가 일 방향으로 성장하여 휘스커가 제조된다. 다른 방법으로는 촉매제 없이 기상간의 반응으로 합성된 SiC를 파낸시켜 휘스커로 성장시키는 기상-고상(Vapor-Solid, VS) 방법이 있다. 위의 두 가지 방법에서 충분한 길이의 휘스커를 성장시키기 위해서는 수 일간의 반응시간이 필요하다. 질화 알루미늄 휘스커도 이 VS법을 이용하여 제조하려는 시도가 있었다. 즉, 질소 분위기의 관상로에서 알루미늄을 승화시키고 다른 장소에 응축시켜 질화 알루미늄 휘스커를 회수하는 방법이다¹⁴⁾. 이 방법은 반응 시간이 길고, 생성 효율이 낮은 단점이 있다. Schmid¹⁵⁾ 등은 실험실적 VLS 방법으로 질화 알루미늄 휘스커를 제조한 것으로 보고하고 있다.

자전 고온 반응 합성법(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)은 높은 에너지 효율과 생산성이

빠르고, 다른 전통적인 방법에 비하여 고순도의 생성물을 얻을 수 있기 때문에 세라믹 분체를 합성하는데 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 방법은 화합물의 합성 에너지를 이용하는 방법으로 에너지 효율이 매우 높은 공정이다. 치밀화된 질화 알루미늄 분말을 본 방법에 의하여 제조하기도 하였다¹⁶⁾. 한편 질화 알루미늄의 SHS의 반응 온도가 4200°C 정도로 질화 알루미늄의 승화 온도인 2600°C보다 높기 때문에 반응 온도를 적절히 조절할 경우 VS법에 의한 질화 알루미늄 휘스커의 제조가 가능한 것으로 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 SHS에 의하여 질화 알루미늄 분말/휘스커의 제조 가능성과 그의 생성 기구에 대한 연구를 실시하였다.

2. 실험 방법

원료 알루미늄 분말(<5 μm : Cerac. Co. USA)을 약 40 MPa의 압력으로, 직경 17 mm와 높이 25 mm인 실린더형 시편으로 성형하였다. 이때 반응을 촉진시키기 위하여 MgCl₂를 촉매제로 사용하였다. 성형된 시편은 Fig. 1의 반응로에 장입하여 SHS 반응 점화 온도까지 가열하였다. 이때 질소 가스는 합성 과정 동안 500 ml/min의 속도로 공급하였고, 반응 온도까지의 평균 승온 속도는 5°C/min로 하였다. 질화 반응시 반응로의 온도는 Chromel-alumel type의 열전대로 측정하였고, 시편의 온도는 C-type의 열전대를 이용하여 컴퓨터 data acquisition system을 이용하여 측정하였다. 반응 후 생성물은 XRD, EDS, SEM 그리고 TEM을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SHS 질화 반응의 시차-열분석

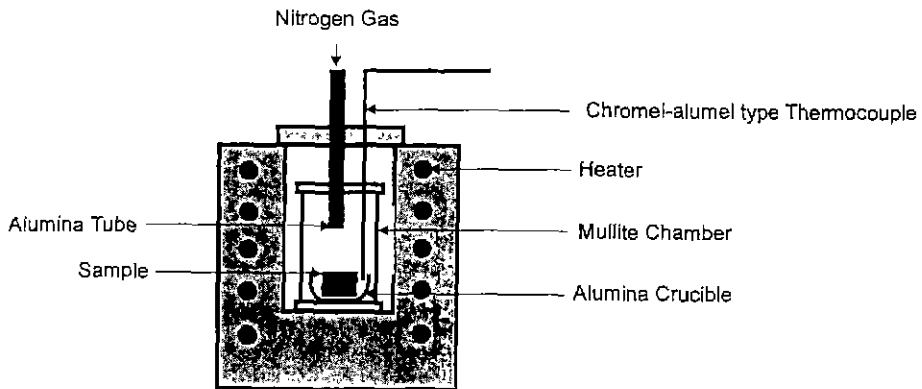


Fig. 1. Schematic of nitridation furnace.

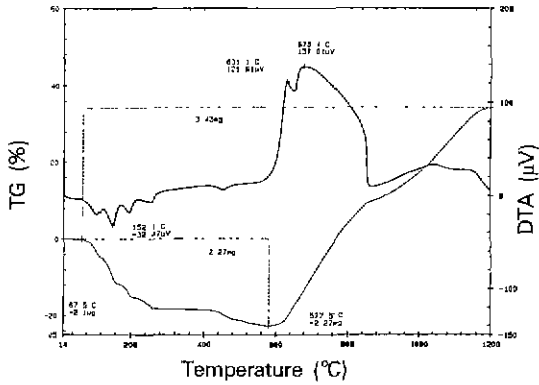


Fig. 2. TG-DTA result of a sample reacted at a heating rate of 20°C/min in nitrogen.

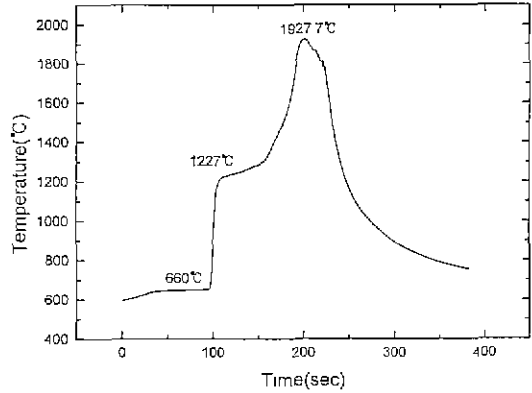


Fig. 3. Temperature profile of sample undergoing SHS.

알루미늄 분말 성형 시편의 SHS 질화 반응이 개시되는 점화 온도를 결정하기 위해서 시차-열분석 시험기 (TG-DTA : Mac Science)를 이용하였다. 질소 가스 유량은 30 ml/min로 유지하였고, 승온 속도는 20°C/min로 하였다. Fig. 2에서 보면, 시편의 무게는 알루미늄이 용융되는 온도(~660°C)까지 온도가 증가함에 따라 연속적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 반응 촉매제의 증발에 의한 것으로 생각된다. 알루미늄 용융점에 온도가 도달하면 작은 발열 피크(1st stage reaction)에 이은 다른 큰 발열 피크(2nd stage reaction)가 관찰되었다. 첫번째 발열 피크에서 시편의 무게가 급격히 증가하는 것이 나타났는데, 이것은 알루미늄이 질소와 반응하여 질화 알루미늄의 형성에 의한 것으로 생각되며 두번째 발열 피크에서도 무게는 계속해서 증가하는 것을 볼 수 있었다. 즉, 알루미늄의 SHS 질화 반응은 두 단계로 이루어짐을 알 수 있다.

TG-DTA에 사용된 시편의 무게는 매우 소량(<20 mg)이어서, 실제 시편이 질화 반응시 나타나는 반응 거동과는 차이가 있을 수 있다. 실제 성형 시편이 SHS 질화 반응 동안에 나타나는 온도 변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 시편의 점화 온도(T_{ig})와 연소 온도(T_c)는 TG-DTA 실험에서와는 다소 차이를 나타내고 있으나, SHS 반응의 점화는 알루미늄이 용융되기 시작하는 660°C에서 발생하였다. 첫번째 반응 단계에서 반응 온도는 1227°C에 도달하였으며 두번째 반응 단계에서 반응 온도는 1927°C에 도달하였다. 육안 관찰 결과 첫번째 반응 단계에서는 주로 시편의 표면에서 질화 반응이 이루어지며, 두번째 반응 단계에서는 시편 내부에서 질화 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 SHS 반응 후 생성된 시료의 표면과 내부의

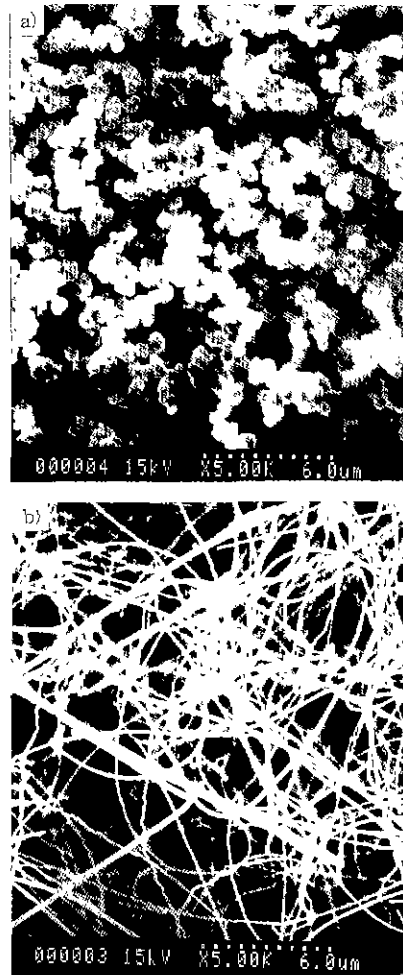


Fig. 4. SEM micrographs of AlN synthesized by SHS reaction and kept at 900°C for 2 hr (a) product on the sample surface and (b) inside the sample.

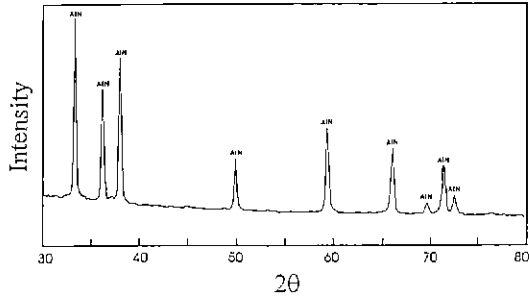


Fig. 5. XRD result of product after SHS.

미세 조직을 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 시료의 표면에서는 질화 알루미늄 분말이 주로 형성되고, 시편의 내부에서는 휘스커가 형성되었다. Fig. 5는 질화 반응 후 생성물의 XRD 분석 결과이다. 나타난 피크들은 JCPDS 카드 No. 25-1133의 질화 알루미늄 피크와 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 미반응된 알루미늄 또는 다른 상들은 관찰되지 않았다. Fig. 6은 휘스커 형상의 질화 알루미늄의 투과 전자현미경(TEM)의 상(image)과 극부 회절 패턴(selected area diffraction pattern, SADP)이다. TEM 관찰은 탄소가 코팅된 Cu 망(200 메쉬)을

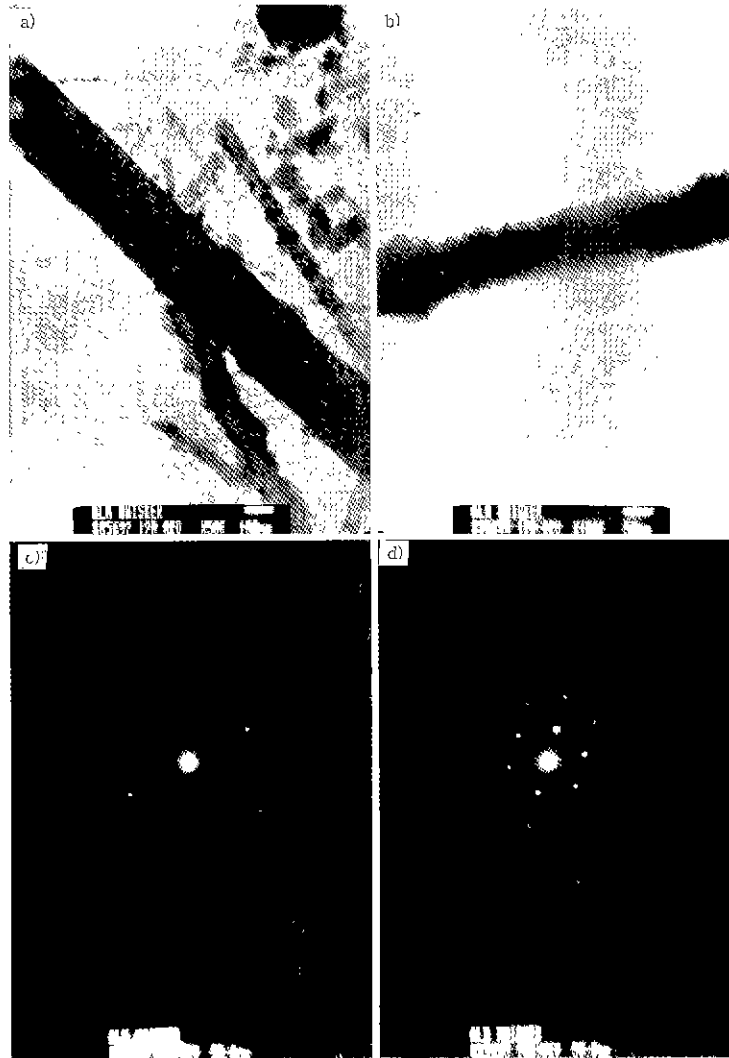


Fig. 6. TEM images and SAD patterns of AlN fiber and whisker.
 (a) polycrystalline fiber and (c) its SAD pattern
 (b) single crystalline whisker (d) its SAD pattern

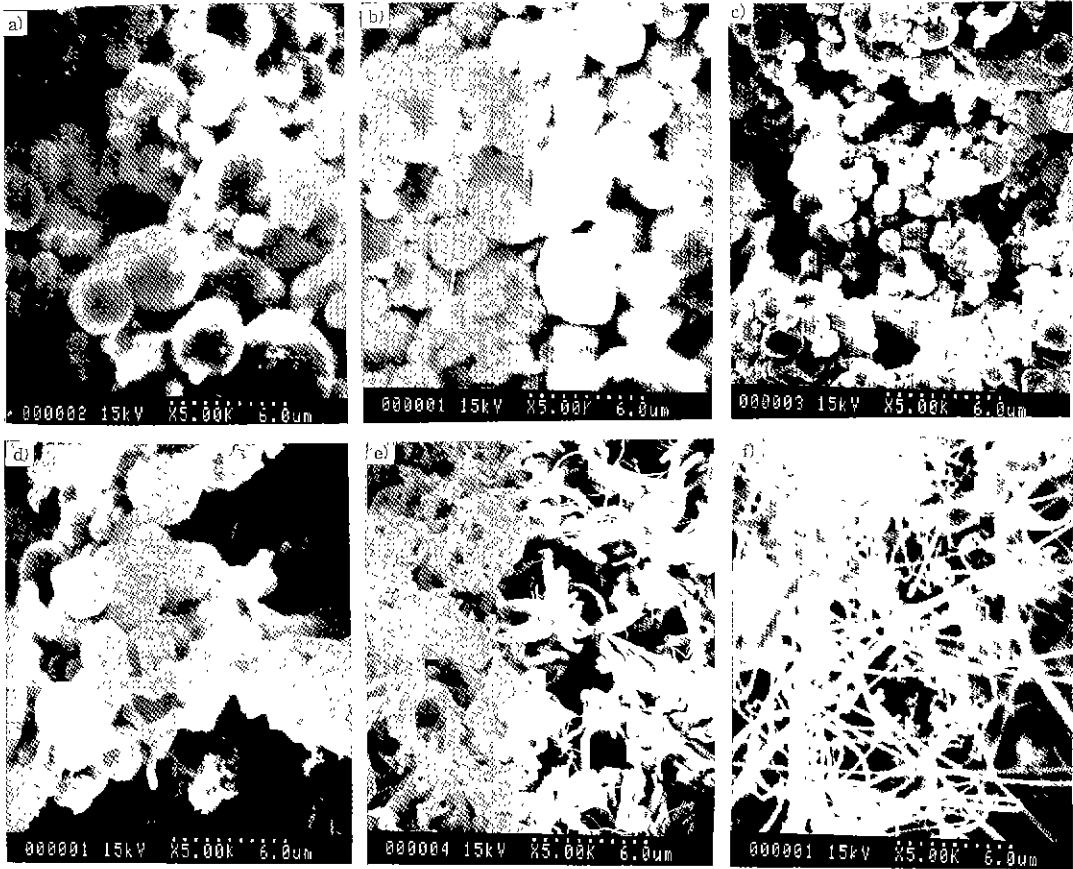


Fig. 7. SEM micrographs of samples heated to (a) 400, (b) 500, (c) 600, (d) 650, (e) 670 and (f) 900°C.

이용하여 초음파로 분리된 휘스커를 채취하여 관찰했다. 비록 관찰된 사진에서 입계가 정확하게 구별되지는 않지만 SADP의 ring 패턴으로 보아 다결정 질화 알루미늄 화이버임을 알 수 있었다(Fig. 6a, c). 한편, 대부분의 휘스커 형상의 질화 알루미늄은 Fig. 6(b), d)에서 볼 수 있듯이 단결정 휘스커로 확인되었다.

3.2. 질화 알루미늄 휘스커 형성

SHS 반응 동안 질화 알루미늄 휘스커의 반응 경로를 연구하기 위해서, 질소 분위기에서 알루미늄 분말 성형체를 상온에서 여러 온도까지 가열한 후 냉각시켜 그의 미세 조직을 관찰하였다. 이때 가열 온도는 400, 500, 600, 650, 670, 700, 800, 900°C이었고, Fig. 7에 SEM으로 관찰된 미세구조를 나타내었다. 400°C까지 가열된 알루미늄 분말의 표면에서 약간의 균열이 형성된 것이 보이나 대부분은 원래의 구형 형태로, 그대로 유지되고 있었다. 500°C까지 가열된 알루미늄 분말의 표면에는 미세하게 형성된 질화 알루미늄 입자들이 관찰되었고,

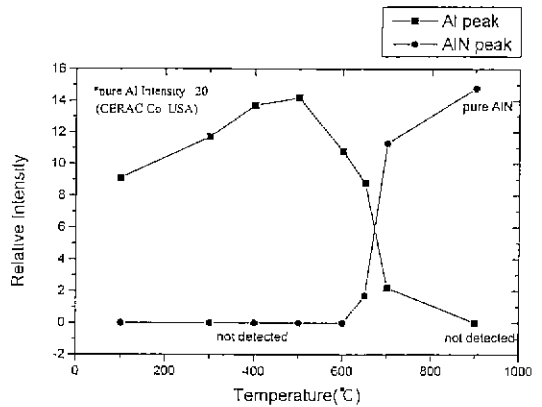


Fig. 8. XRD profile of temperature dependence.

600°C에서는 질화 알루미늄의 입자 크기와 그 양이 증가되었다. 650°C에서는 질화 알루미늄 입자의 양은 증가되고 부분적으로 용융된 알루미늄이 관찰되었다 비록 시편이 알루미늄 용융점 이하의 온도로 가열될 지라도

질화 알루미늄이 형성되면서 발생하는 열은 알루미늄을 부분적으로 용융시킬 수 있을 것이다. 670°C로 가열된 경우, 원래 알루미늄 분말 형상은 완전히 사라지고, 분말이 가지형상으로 갈라지는 것을 볼 수 있다. 온도가 900°C까지 증가하게 되면, 가지상으로 갈라진 것이 더욱

미세화 되어 휘스키 형상의 질화 알루미늄이 시편의 대부분을 이루게 된다. 각 가열 온도까지 가열된 시료를 XRD 피크를 상대 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보면 600°C 이하까지는 질화 알루미늄의 생성이 거의 없으나, 650°C 및 700°C에서는 상당히 발생하고, 900

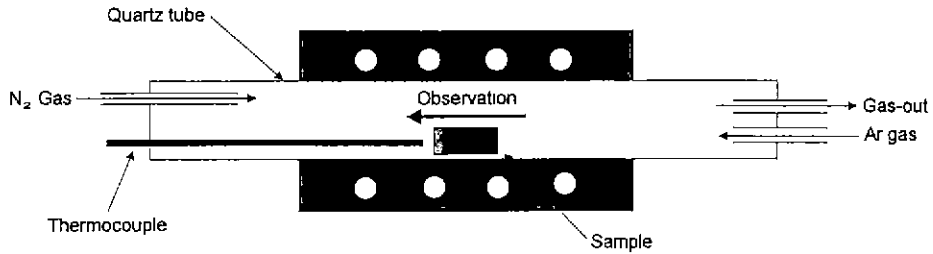


Fig. 9. Schematic of quenching furnace.

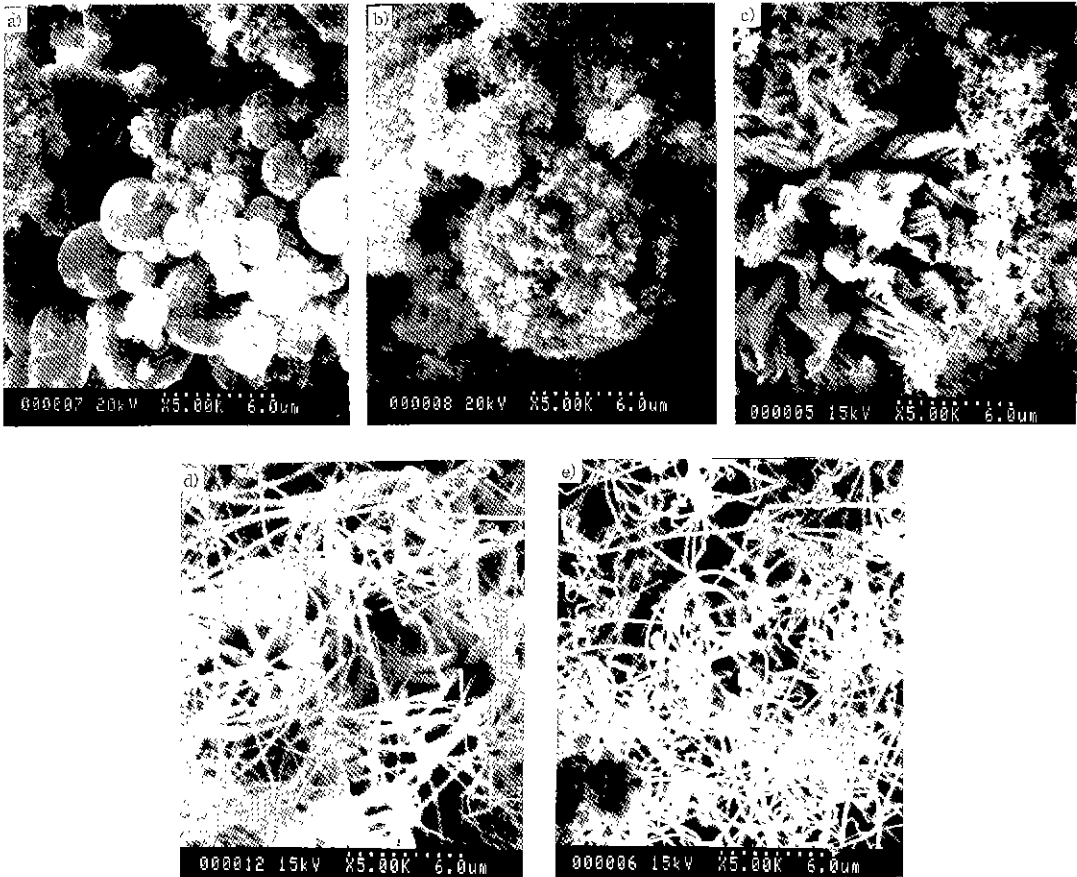


Fig. 10. AlN morphology of the sample quenched from the nitridation reaction at 900°C. The reaction was quenched by purging nitrogen gas with argon gas. The AlN morphology changes gradually from powder shape (a) at the outer surface of the sample to whicker shape as the location moves to the center of the sample from (b) to (e).

℃에서는 완전히 질화 알루미늄으로 변환되었음을 알 수 있다.

이루어지는 것으로 관찰되었다.

3.3. SHS 반응 동안의 급냉 실험

SHS는 반응 온도가 높아 매우 빠른 반응이 진행되므로, 생성물이 형성되는 메커니즘을 규명하기가 쉽지 않다. 반응 과정을 연구하는 방법 중의 한 가지는 반응 급냉 실험이다. 즉, 시료를 투명 석영관 속에 위치시키고 절화되는 온도까지 가열한 후, SHS 반응이 어느 정도 진행되면 질소의 공급을 중단하고 아르곤 가스를 다량 주입함으로써 절화된 반응이 멈추게 하는 것이다. 급냉 실험에 사용된 반응 장치의 모식도는 Fig. 9와 같고, 반응이 멈춘 시편의 미세 구조를 미반응된 부분에서부터 반응이 일어난 부분까지 관찰하여 Fig. 10에 나타내었다. 반응이 개시되기 직전 부분인 a)는 미반응된 구형의 알루미늄 분말과 표면 질화(surface nitridation)로 인한 균열이 보인다. b)는 알루미늄 분말의 완전한 표면 질화로 인해서 표면은 질화 알루미늄의 알갱이로 가득 덮혀 있는 형태를 나타내고 있다. c)는 표면 질화가 끝나고, 알루미늄 분말 내부로 침투한 질소에 의하여 체적 질화(bulk nitridation)가 일어나는 단계이다. d)는 체적 질화 후 형성된 것으로 보이는 휘스커 형태의 질화 알루미늄이 있다. e)는 질화 반응에 의해 성장된 질화 알루미늄 휘스커가 완전히 형성되었다. SHS 반응에 의한 질화 알루미늄 휘스커의 합성은, 앞의 결과에서도 알 수 있듯이, 그의 기구가 기존의 VLS 또는 VS법과는 상이한 것을 볼 수 있다. 즉 알루미늄 분말이 가지형상으로 분해된 후, 반응이 지속됨에 따라서 가지형상 부분이 길어지고 가늘어져서 휘스커가 생성되는 것이다. 가지상형이 형성되는 기구와 가지의 미세화 기구에 대하여는 현재 연구가 진행중이다.

4. 결 론

질화 알루미늄 분말과 휘스커가 SHS 방법에 의하여 합성되었다. SHS는 660℃ 부근에서 절화되어 수분 동안 반응이 지속되었다. 900℃까지 가열된 시편에서는 대부분이 질화 알루미늄이 합성되었다. 시료의 표면에서는 분말 형태의 질화 알루미늄이 관찰되었고, 내부에서는 주로 휘스커가 관찰되었다. 형성된 질화 알루미늄 휘스커는 대부분이 단결정 휘스커였고 일부는 다결정 화이머였다. SHS 반응에 의한 휘스커의 형성은 분말이 가지상으로 분해되고 이것이 미세화되는 과정에 의하여

REFERENCES

1. Alan W. Weimer and William G. Moore, "Rapid Processing for Manufacturing Aluminum Nitride Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1), 3-8 (1994).
2. "USACA: Pushing for AlN Commercialization," *Ceram. Bull.*, **69**, 11 (1990).
3. "Annual Minerals Review: Aluminum Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**(6), 77 (1994).
4. "Principles of Electronic Packaging," edited by Donald P. Seraphim, Ronald C. Lasky and Che-Yu Li, McGraw-Hill, p.355.
5. H. Hacker, *et al.*, "Polymeric Materials for Electronic Packaging and Interconnection," ACS Symposium Series 407, p.414.
6. D.P. Button, B.A. Yost, J.D. Bolt, R.H. French, M.J. Kletter, W.Y. Hsu, H.M. Zhang, R.E. Giedd and D.G. Onn, to be published in *Advances in Ceramic (IC-CSP)*, Denver, 1987.
7. "Binary Alloy Phase Diagrams," edited by Thaddeus B. Massalski *et al.*, vol.1, p.135.
8. J.M. Haussonne, *et al.*, "A New Synthesis Process for AlN," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(5), 84 (1993).
9. R. Bachelard and P. Joubert, "Aluminum Nitride by Carbothermal Nitridation," *Mater. Sci. and Eng.*, **A109**, 247-251 (1989).
10. I. Kimura, *et al.*, "Synthesis of Fine AlN Powder by a Floating Nitridation Technique Using an N₂/NH₃ Gas Mixture," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 303-304 (1989).
11. I. Kimura, *et al.*, "Synthesis of Fine AlN Powder by Vapor-Phase Reaction," *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 66-68 (1988).
12. L. Wang, H. Wada and L.F. Allard, "Synthesis and Characterization of SiC Whiskers," *J. Mater. Res.*, **7**(1), Jan (1992).
13. A. Chrysanthou, P. Grieveson and A. Jha, "Formation of Silicon Carbide Whiskers and Their Microstructure," *J. Mater. Sci.*, **26**, 3463-3476 (1991).
14. 岩崎弘通, 金子泰成, "セラミックス合成入門," p. 58.
15. Pablo G. Caceres and Herbert K. Schmid, "Morphology and Crystallography of Aluminum Nitride Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 977-8399 (1994)
16. S.D. Dunmead, J.B. Holt and D.D. Kingman, "Simultaneous Combustion Synthesis and Densification of AlN": Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials, edited by Z.A. Munir and J.B. Holt, VCH 1990.