

질소와 암모니아 분위기에서 알루미늄(III)의 호박산 및 아디프산 착물의 AlN으로의 변환

안상경 · 오창우 · 정우식
영남대학교 공업화학과
(1995년 12월 21일 접수)

Conversion of Succinate- and Adipate-Coordinated Al(III) Complexes to AlN in N₂ and NH₃ Atmospheres

Sang-Kyeung Ahn, Chang-Woo Oh and Woo-Sik Jung

Dept. of Indus. Chem., Yeungnam Univ.

(Received December 21, 1995)

요 약

전구물질로서 2염기카르복실산 배위자를 가진 알루미늄(III) 착물인 (adipato)(hydroxo) aluminium(III)과 (hydroxo)(succinato)aluminium(III) 착물을 이용하여 질화알루미늄 분말을 합성하였다. 별도의 환원용 탄소의 혼합이 없이 1200°C의 암모니아 분위기에서 그 착물들을 하소하여 AlN 분말을 얻었다. 1000°C 이상의 온도에서는 암모니아가 탄소와 반응하기 때문에 종래의 열탄소환원질화법에서와는 달리 잔류탄소의 제거과정이 요구되지 않는다. 또한, 1400°C의 질소의 흐름하에서 (adipato)(hydroxo)aluminium(III) 착물과 탄소의 혼합물을 하소함으로써 미세한 AlN 분말을 얻었다. 합성된 AlN 분말들은 매우 미세하였고, 그들의 형태는 두가지 전구물질 분말과 거의 같았다.

ABSTRACT

Aluminium nitride (AlN) powder was prepared by using aluminium (III) complexes with dibasic carboxylate ligands, (adipato)(hydroxo)aluminium(III) and (hydroxo)(succinato)aluminium(III), as a precursor. The AlN powder was obtained by calcining the complexes without mixing any carbon source under a flow of ammonia at 1200°C. Contrary to the conventional carbothermal reduction and nitridation, the process of decarbonization of the residual carbon was not required because of the reaction of ammonia with carbon at temperature >1000°C. Fine AlN powder was also prepared by calcining a mixture of an (adipato)(hydroxo)aluminium(III) complex and carbon under a flow of nitrogen at 1400°C. The AlN powders prepared were ultrafine, and their morphology was almost the same as that of powders of two precursors.

Key words: Aluminium nitride, Powder, Complex, Precursor, Calcination

1. 서 론

최근 반도체 소자의 소형화·고집적화에 따라 생성된 열의 분산문제가 그것의 조작성에 중요한 제한 요소가 되고 있다. 열을 분산시키는 방법 중의 하나가 열전도도가 높은 비금속 기판을 그 소자에 접합시키는 것이다. 이에 따라 열전도도가 높은 비금속 물질에 대한 연구가 활발히 행해지고 있다. 질화알루미늄(AlN)은 그것의 높은 열전도도와 다양한 특성으로 인해 최고의 차세대 기판재료 중의 하나로 인식되고 있다¹⁻⁴⁾.

반도체 기판 및 패키지 재료로서의 AlN 분말은 대단

히 엄격한 조건이 요구된다. 열전도도를 떨어뜨리는 주요인자는 산소와 금속 불순물의 함량이라고 알려져 있다^{1,3,5)}. 높은 열전도도를 가지는 AlN 기판을 제조하기 위해서는 AlN 분말의 잔류탄소의 함량은 1.2 wt% 이하, 잔류금속 Fe와 Si의 함량은 각각 50 ppm 및 100 ppm 이하 그리고 잔류탄소의 함량은 0.1 wt% 이하이어야 한다. 또한 완전한 밀도의 소결체를 얻기 위해서는 입자의 크기가 1 μm 이하이어야 하며 좁은 입도분포를 가져야 한다.

AlN 분말의 합성방법은 다양하게 보고되고 있지만, 공업적으로 사용되는 일반적인 방법은 금속 알루미늄과

질소 또는 암모니아를 이용한 직접질화법(direct nitridation)과^{2,5,6)} 알루미늄이나 탄소의 혼합물을 질소분위기에서 반응시키는 열탄소환원질화법(carbothermal reduction and nitridation)이다⁷⁻¹³⁾.

직접질화법을 이용하면 열탄소환원질화법보다 낮은 온도에서 AlN 분말의 합성이 가능하다. 그러나 직접질화법에서는 알루미늄 분말이 영기는 것을 막고, 질화반응이 발열반응이므로 생성된 열은 식히기 위해서 AlN 분말과의 혼합과정 및 성형과정이 필요하며 AlN으로의 완전한 질화도 어렵다. 또한 질화반응 후에도 분쇄과정을 거쳐야 하므로 합성된 분말의 입자가 크고 불순물 함량이 높은 것으로 알려져 있다^{12,13)}. 최근에는 금속 분말을 수직형 흑연로의 위에서 뿌려 수 초 내에 반응시키는 방법이 개발되었지만 여러번의 반복과정과 분쇄과정이 수반되고 최종 소결체의 특성도 좋지 않은 것으로 나타났다⁴⁾.

고순도의 미세한 분말을 얻기 위해서는 일반적으로 열탄소환원질화법이 사용되고 있으나 이 방법은 안정한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 환원시켜야 하므로 1600°C 이상의 고온이 요구되고 환원용 탄소와의 균질혼합이 문제점으로 지적된다. 또한, 반응시간을 줄이고 완전한 질화를 위해서는 과량의 탄소가 요구되며, 결과적으로 장시간의 잔류탄소 제거공정으로 인한 산소의 유입가능성이 증대된다.

최근에는 탄소와의 균질혼합을 위하여 알루미늄이나 탄소에 분산제를 넣어 슬러리로 만들어 불필하는 방법¹⁴⁾, 알루미늄 알콕사이드를 가수분해시켜 탄소 위에 Al(OH)₃로 침전시키는 방법¹⁰⁾, 콜로이드상의 알루미늄 유기물의 고분자 매트릭스에 포집시키는 방법⁸⁾, 알루미늄 알콕사이드의 가수분해와 고분자 매트릭스에의 포집을 동시에 하는 방법^{7,9)} 등이 보고되어 있다. 이들 방법은 종래의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 환원질화법보다 낮은 질화반응온도에서도 질화가 가능하지만 이들 방법에서의 전구물질들은 약 800°C에서 전처리하거나 디스크형으로 성형하여야 한다. 또한, 전구물질의 합성과정에서 초음파 분산, 원심분리, 파쇄 등의 복잡한 공정이 요구된다⁷⁻¹⁰⁾.

이전에 전구물질로 알루미늄(III) 호박산 착물을 이용하여 별도의 환원용 탄소가 요구되지 않는 AlN 분말의 합성법을 보고하였다^{14,15)}. 이 착물의 특징은 알루미늄 이온과 특히 친화도가 높은 유기화합물을 배위자로 선택함으로써 AlN 분말의 순도가 높고, 공기중에서 안정하며, 합성이 용이하다는 점이다. 또한 착물에 배워진 유기물질이 열분해되어 탄소원으로 작용함으로써 종래에 도달하기 어려웠던 균질혼합을 쉽게 이룰 수 있었으며

질화반응의 온도도 낮출 수 있었다.

본 연구에서는 전구물질로서 새로운 알루미늄(III) 착물을 합성하고, 이 착물의 열분해 특성, 질화 반응성, 생성된 분말의 특성 등을 전보에 보고된 착물의 결과와 비교·조사하였다. 또한 질소원으로서 질소기체 이외에 질소기체보다 반응성이 높을 것으로 기대되는 암모니아 기체를 이용함으로써 질소원의 차이에 따른 AlN 분말의 합성조건의 차이점을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. Al(III) 착물 및 AlN 분말의 합성

전보에 사용된 호박산(HOOC(CH₂)₂COOH)과 유사한 2염기카르복실산인 아디프산(HOOC(CH₂)₄COOH)을 배위자로 하여 (adipato)(hydroxo)aluminum(III) 착물(Al(OH)(C₆H₈O₄)) 이후 이 새로운 착물을 AA, 전보에 보고된 알루미늄(II)의 호박산 착물을 AS로 칭함)을 합성하였는데, 그 합성방법은 전보에 보고된 AS착물의 경우와 같다¹⁵⁾.

전구물질 AA착물과 3몰 비의 탄소(activated charcoal, Wako chemicals)를 알루미늄 도가니내에서 간단히 혼합하여 내경이 36 mm인 알루미늄 관에 넣어 분당 5°C의 승온속도로 승온하여 1000~1400°C에서 질화반응을 행하였다. 질소기체의 유량은 상온에서 분당 200 ml로 하였다. 시판되고 있는 질소기체에 존재할 수 있는 불순물인 산소 또는 수분을 900°C로 가열된 활성탄에 통과시켜 제거시켰다. 반응 후의 잔류탄소는 공기중에서 700°C, 1시간 동안 가열함으로써 제거하였다. 질소원으로 암모니아 기체를 사용한 경우에는 유량을 상온에서 분당 200 ml로 하고 질화반응은 1000~1400°C에서 행했으며 환원용 탄소의 혼합이나 잔류탄소의 제거공정은 없었다.

2.2. Al(III) 착물 및 AlN 분말의 특성 분석

전구물질 AA착물은 적외선 스펙트럼(JASCO FT/IR-5300), 원소 분석, 무게 증량법 등으로써 확인하였고, 불순물의 함량은 ICP분석에 의하여 결정되었다. AA착물의 열분해 특성을 조사하기 위하여 Polymer Laboratories사의 STA-1500 모델을 사용하여 TGA 곡선을 얻었다. 합성된 AlN 분말은 Rigaku DMX-2500 X-선 회절 분석기를 사용하여 확인하였으며, 분말의 미세구조는 투과전자현미경(Hitachi H-600 transmission electron microscope) 및 주사전자현미경(Hitachi S-4100 scanning electron microscope)을 사용하여 관찰하였다.

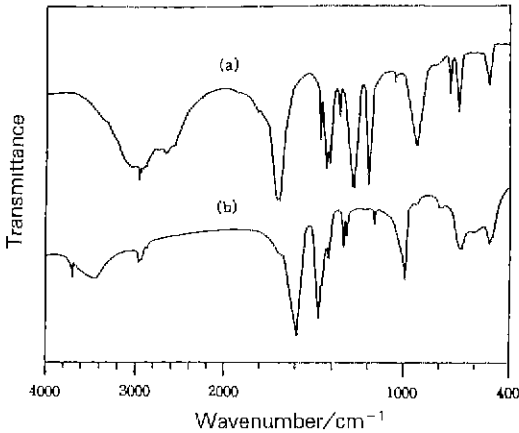


Fig. 1. IR spectra of adipic acid (a) and complex AA (b).

3. 결과 및 고찰

3.1. Al(OH)(C₆H₈O₄)의 특성

AA착물의 분자식은 적외선 스펙트럼(Fig. 1), 원소분석(Calcd : C, 38.3 : H, 4.8%. Found : C, 37.5 : H, 4.5%), 및 무게중량법(gravimetry) 등에 의하여 Al(OH)(C₆H₈O₄)로 결정되었다. Fig. 1(b)에서 3611과 3408 cm⁻¹의 흡수봉우리는 각각 배워된 수산화기와 흡착수의 O-H 신축진동에 기인한 것이다. Al(III) 이온에 배워되어 있는 아디프산 이온의 C=O 비대칭 신축진동주파수는 1592 cm⁻¹로 아디프산의 C=O 신축진동주파수(Fig. 1(a))보다 약 100 cm⁻¹ 정도 더 낮다. AA착물은 AS착물과 마찬가지로 X-선 회절분석에 의하여 비정질임이 확인되었다.

Fig. 2는 AA착물의 SEM 사진인데 미세한 구형입자가 뭉쳐 큰 구형입자를 이루고 있음을 알 수 있고, 입자의 크기는 약 50~80 nm이다. AS착물의 입자모양은 AA착물과 같았으며, 입자의 크기는 AA착물보다 약간 작은 것(30~50 nm)으로 나타났다.

AA 착물의 불순물인 Fe와 Si의 함량은 ICP 분석에 의하여 각각 10 ppm 이하와 30 ppm 이하로 나타났다. 부가적인 공정이 없고 별도의 환원용 탄소를 혼합하지 않을 경우 AA 착물의 순도가 형성된 AlN 분말의 순도를 좌우할 것이므로 고순도의 AlN 분말을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 질소와 공기 분위기에서 분당 10°C의 승온속도로 열중량 분석을 행한 결과이다. 전구물질 AA착물의 열분해 온도는 약 423°C이며, 이 온도는 AS착물의 그것보다 약 30°C 정도 더 낮은 것이다.

Fig. 3의 곡선에서 열분해가 완전히 이루어진 600°C

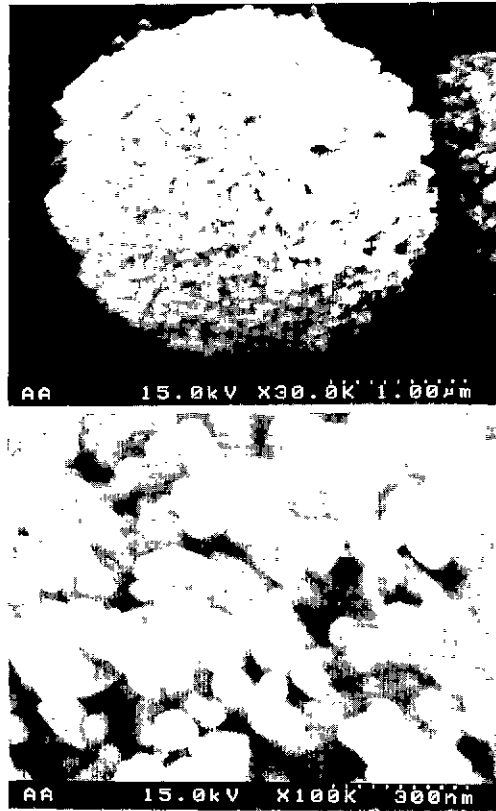


Fig. 2. SEM photographs of complex AA.

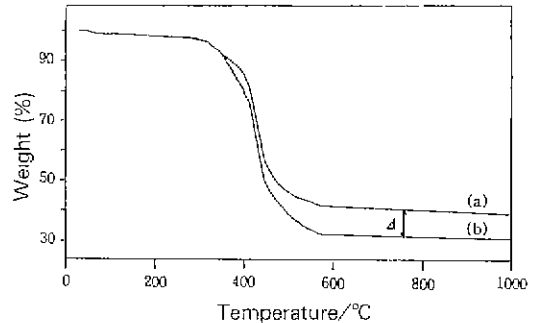
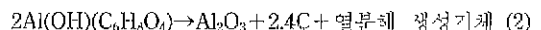
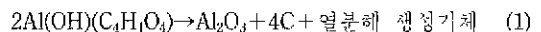
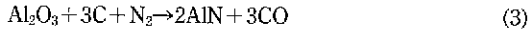


Fig. 3. TGA curves of complex AA in nitrogen (a) and air (b) atmosphere.

이상의 온도에서의 높이차(Δ)는 열분해에 의해 생성된 탄소의 양이다. 생성된 탄소의 양으로부터 이전에 보고된 AS 착물과 비교하여 다음과 같은 착물의 열분해 반응식을 적용할 수 있다¹⁵⁾ :



식 (1)과 (2)에서 보듯이 AA착물은 AS착물보다 탄소의 수가 2개 더 많음에도 불구하고, 열분해 후의 탄소의 양은 AA착물은 AS착물보다 더 적음을 알 수 있다. 열탄소환원질화법은 일반적으로 다음과 같은 반응식으로 표현된다 :



위의 세 식으로부터 AS착물을 질소분위기에서 질화를 시킬 경우에는 열분해에 의해 생성된 탄소의 양이 알루미늄을 환원시키기에 충분한 것에 비해, AA착물의 경우에는 별도의 환원용 탄소를 혼합하여야 함을 알 수 있다.

3.2. 질소분위기에서의 질화반응

AA착물을 별도의 환원용 탄소를 혼합하지 않고 질소분위기에서 1400°C, 5시간 동안 반응시킨 X-선 회절분석의 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. AlN과 α-Al₂O₃의 혼합물임을 알 수 있는데, 이것은 TGA의 결과에서 나

타난 바와 같이 AA착물의 경우에는 별도의 환원용 탄소의 혼합이 필요함을 암시한다. AA착물대 탄소의 몰비율 1 : 3 이하의 소량의 탄소와 AA착물을 반응도가니에서 간단히 혼합한 후 질화반응시키면 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 완전한 단일상의 AlN 분말이 얻어짐을 알 수 있다. AA착물과 탄소와의 혼합방법은 전구물질로 알루미늄나를 사용하는 열탄소환원질화법에서와 달리 완전한 질화반응에는 큰 영향이 없었다.

Fig. 4(c)는 별도의 탄소의 혼합이 없이 AS착물로부터 합성된 AlN 분말의 X-선 회절분석의 결과이다. AS착물의 경우에는 이미 보고한 바와 같이¹⁵⁾ 별도의 환원용 탄소의 혼합이 없어도 착물의 열분해로 생성된 자체탄소만으로도 환원질화가 충분함을 알 수 있다.

3.3. 암모니아분위기에서의 질화반응

암모니아 기체는 고온에서 다음 반응식과 같이 질소와 수소로 분해된다¹⁶⁾.



예비실험으로서 암모니아 기체의 분해정도를 알아보기 위해 1000~1400°C의 빈 반응로에 암모니아 기체를 분당 200 ml의 유량으로 통과시켜 생성되어 나온 기체의 적외선 스펙트럼을 관찰하였다. 상온에서 약 1000°C까지는 1626 cm⁻¹에서의 암모니아 기체의 흡수봉우리의 세기가 거의 변화가 없었다. 1200°C에서는 흡수봉우리의 세기가 약 30% 정도 감소하였으며, 1300°C 이상의 온도에서는 암모니아 기체의 흡수봉우리를 확인할 수 없었다. 그러므로 1300°C 이상의 온도에서의 암모니아 분위기에서의 질화반응은 질소와 수소의 혼합기체 분위기에서의 질화반응으로 생각할 수 있다. 질소원으로 암모니아 기체를 사용할 경우에는 질화반응온도는 약 1200°C가 최적의 반응온도라고 결론지어진다. 이 결과는 암모니아 기체와 실리카와의 반응¹⁷⁾, 암모니아 기체와 γ-Al₂O₃ 또는 Al(OH)₃와의 반응¹⁷⁻¹⁹⁾, AlCl₃과 암모니아 기체와의 기상반응²⁰⁾ 등이 약 1200°C에서 최고의 반응성을 나타내는 것과 잘 일치한다.

암모니아 분위기에서의 질화반응에서는 착물의 열분해에 의해 생성되는 탄소와 암모니아 기체와의 반응도가정할 수 있으므로 그 반응성을 조사하기 위하여 900~1400°C에서 생성된 기체의 적외선 스펙트럼을 분석하였다. 먼저 활성탄을 넣은 정제관(약 900°C)을 통과한 암모니아 기체의 경우 통과 전의 적외선 스펙트럼과 비교해 스펙트럼의 변화가 거의 없었으므로 정제관에서는 거의 반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 암모니아 기체에

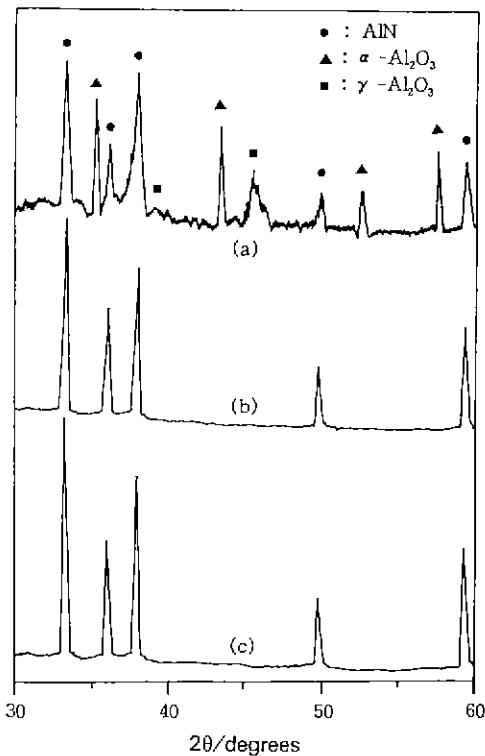


Fig. 4. XRD patterns of powders obtained by calcination of complex AA (a), a mixture of complex AA and carbon (b) and complex AS (c) at 1400°C for 5h.

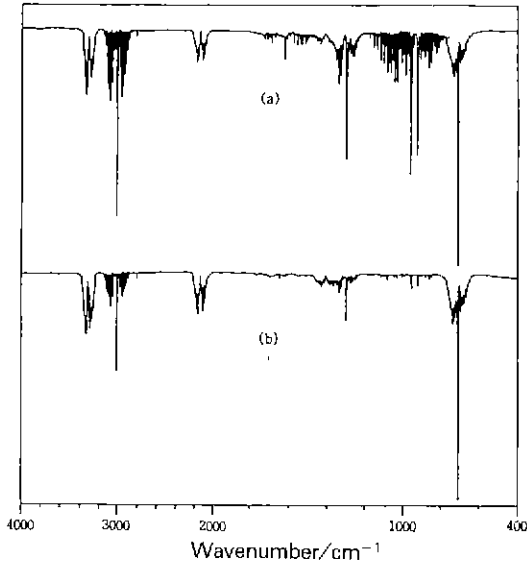


Fig. 5. IR spectra of gases evolved by the reaction of ammonia and activated carbon at 1000°C (a) and 1400°C (b).

존재할 수 있는 불순물인 산소 또는 수분과 탄소와의 반응에 의해 생성되는 CO/CO₂ 기체는 미량이므로 적외선 스펙트럼에서는 확인할 수 없었다.

활성탄을 담은 알루미늄 도가니를 반응로에 넣고 분당 200 ml의 유량으로 암모니아 기체를 흘리면서 실제 질화반응온도인 1000~1400°C에서 생성된 기체를 적외선 스펙트럼으로 분석하였다. Fig. 5(a)는 1000°C에서의 생성된 기체의 적외선 스펙트럼인데, 암모니아 기체(3335, 1626, 964, 930, 629 cm⁻¹) 이외에 CH₄(3017, 1304 cm⁻¹)와 HCN(3335, 3290, 2172, 2116, 714 cm⁻¹) 기체의 흡수봉우리가 나타나는 것으로 보아^{21,22} 1000°C 이상의 온도에서 암모니아와 탄소가 반응함을 알 수 있다.

1400°C에서는 암모니아 기체의 흡수 봉우리가 나타나지 않는데(Fig. 5(b)) 이것은 1300°C 이상의 온도에서는 암모니아가 모두 질소와 수소로 분해된다는 결과와 일치한다. 1400°C에서 나타난 CH₄와 HCN의 흡수 봉우리는 Hot Zone에서 벗어나 있는 탄소가 암모니아와 반응하여 생성된 것으로 생각된다.

암모니아 기체를 정제하지 않고 AS와 AA착물을 별도의 탄소의 혼합이 없이 1200°C에서 5시간 동안 질화시키면 AlN과 α-Al₂O₃의 혼합물이 생성됨을 X-선 회절 분석으로 확인할 수 있었다(Fig. 6(a)). Fig. 6(a)에서 보듯이 AlN과 α-Al₂O₃의 회절 피이크의 선폭이 매우 넓게 나타난다. AlN의 경우에는 낮은 온도에서 생성되면 넓은

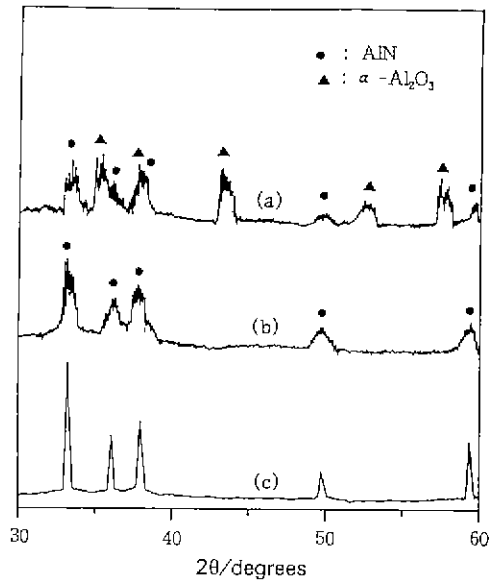


Fig. 6. XRD patterns of powders obtained by nitridation of (adipato)(hydroxo)aluminum(III) with crude (a) and purified (b) ammonia gas at 1200°C for 5h. For (c), the nitridation was followed by annealing under argon atmosphere at 1400°C for 5h.

선폭의 피이크가 흔히 관찰되지만, α-Al₂O₃의 경우에는 Fig. 6(a)와 같이 선폭이 넓은 피이크를 가진 분말의 합성에 관한 보고는 거의 없다. 넓은 선폭의 알루미늄의 회절피이크가 나타난 것은 열분해에 의해 생성된 알루미늄이 암모니아 기체에 의해 α-상으로의 전이가 억제되기 때문인 것으로 생각된다²³.

질소기체의 경우처럼 900°C의 활성탄을 통과시켜 암모니아 기체를 정제하여 사용하면 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 피이크의 선폭이 넓지만 단일상의 AlN 분말이 생성되었다. 질소원을 암모니아 기체로 하여 탄소의 혼합없이 AA착물을 질화반응시켜 100%의 AlN 분말이 얻어졌다는 것은 질소 기체를 사용한 질화반응(식 (3))과 달리 환원용 탄소가 반응에 관여하지 않음을 알 수 있다. 암모니아 분위기에서의 질화반응도 질소기체의 경우에서와 마찬가지로 반응기체의 순도가 매우 중요한 인자임을 알 수 있다.

암모니아 기체를 900°C의 활성탄에 통과시켜 정제하는 방법은 종래에 보고된 NaOH 입자와 BaO 분말에 통과시키는 방법²⁴, 건조된 암모니아 기체를 이용하는 방법²⁵, 금속 나트륨에 통과시키는 방법²⁶ 등과 비교하여 매우 효과적이고 간편하다.

Fig. 6(c)는 정제된 암모니아 분위기에서 AA착물을 1200°C, 5시간 동안 질화시킨 다음 아르곤 분위기에서 1400°C, 5시간 동안 어닐링한 분말의 X-선 회절 결과이다. Fig. 6(b)와 비교하여 보면 선폭이 매우 좁고 높아졌음을 알 수 있다. 이것은 1200°C에서는 AlN이 비정질 형태로 다량 존재하며 1400°C에서 완전한 결정구조로 변했기 때문으로 생각된다. 암모니아 분위기에서 AS착물을 질화시킨 결과는 AA착물의 경우와 같았다.

암모니아 분위기에서 질화반응을 시키면 종래의 열탄소환원질화법의 경우 문제가 되는 공기중에서의 별도의 잔류탄소 제거공정이 필요치 않는데, 그것은 앞서 지적한 바와 같이 착물의 열분해에 의해 생성되는 탄소는 질화반응온도에서 암모니아와 반응하기 때문이다. 그러므로 종래의 잔류탄소 제거공정에서 문제가 되는 합성된 AlN 분말의 산화로 인한 산소 유입 가능성을 줄일 수 있다.

현재까지 암모니아 분위기에서 질화시켜 완전한 단일상의 AlN 분말을 합성한 보고는 거의 없다¹⁷⁻¹⁹. AA나 AS착물을 사용할 경우 암모니아 분위기에서 Fig. 6(c)에서 보는 바와 같이 AlN 단일상이 합성될 수 있는 것은

착물의 열분해로 생성된 알루미늄 분말의 미세함과 고순도의 암모니아 기체의 사용 때문으로 생각된다. 암모니아 기체가 착물의 열분해로 생성된 탄소와 반응하여 생성된 HCN과 CH₄ 기체가 질화반응에 어떤 영향을 미치는지는 아직 명확하지 않으며 앞으로의 연구과제로 남아 있다.

AS와 AA착물을 1400°C의 암모니아 분위기에서 질화 반응시키면 AlN과 α -Al₂O₃의 혼합물이 생성된다. 이것은 앞서 지적한 바와 같이 착물의 열분해에 의해 생성된 탄소가 1200°C 이하에서 암모니아와 반응으로 소모됨으로서, 결과적으로 1400°C(이 온도에서 암모니아 기체는 열분해되어 질소와 수소로 존재함)에서의 환원질화에 사용될 탄소의 양이 부족됨으로 인한 결과로 생각된다.

AS와 AA착물에 충분한 양의 탄소를 혼합하여 1400°C의 암모니아 분위기에서 반응시켜 얻은 분말의 X-선 회절분석의 결과를 보면 1400°C의 질소분위기에서의 결과와 거의 같은 것으로 나타났다.

3.4. 합성한 AlN 분말의 특성

Fig. 7은 1400°C에서 5시간 동안 질소 분위기에서 AS와

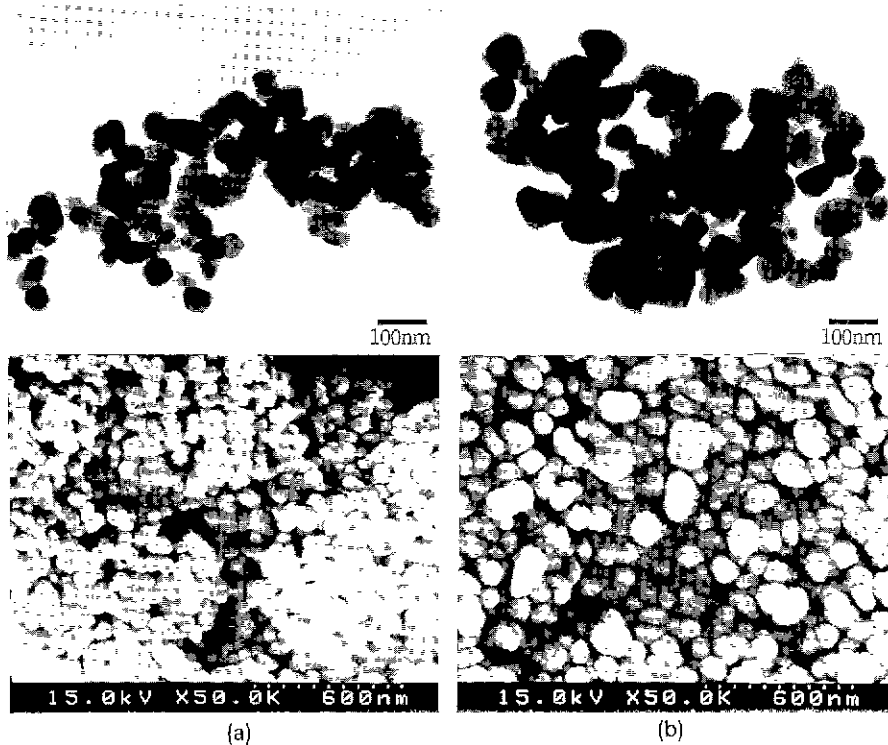


Fig. 7. TEM and SEM photographs of AlN powders obtained by nitridation of complex AS (a) and a mixture of complex AA and carbon (b) at 1400°C for 5h in nitrogen atmosphere.

AA착물을 질화반응시켜 합성한 AlN 분말의 TEM 및 SEM 사진이다. SEM 사진을 보면 합성된 AlN 입자가 서로 응집되어 있음을 알 수 있다. 그러나 AlN 분말을 에탄올 용액에서 30분 동안 초음파로 분산시켜 얻은 TEM 사진을 보면 개개의 입자가 잘 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이 조건에서 합성된 AlN 입자의 크기는 AS착물을 사용할 경우에는 약 30~50 nm이고, AA착물을 사용할 경우에는 약 50~80 nm이며 좁은 입도분포를 가짐을 알 수 있다. 이 AlN 입자의 크기는 전구물질인 AS와 AA착물의 입자의 크기(Fig. 2)와 각각 거의 같다. AA착물로부터 얻은 AlN 분말의 미세입자의 표면이 울퉁불퉁함을 볼 수 있는데 이러한 현상은 과잉의 탄소를 섞은 경우 전구물질의 종류나 질소원에 관계없이 관찰되는데, 이것은 탄소가 AlN 분말의 결정성장을 억제하기 때문으로 추정된다. 이 추정은 알루미늄나를 사용한 환원 질화에서 탄소가 AlN 분말의 응집을 억제하여 비표면적을 증대시킨다는 연구결과와 비슷하다²⁵⁾.

Fig. 8는 AA착물을 별도의 탄소원의 혼합없이 암모니아 분위기에서 1200°C, 5시간 동안 질화시켜 얻은 AlN 분말의 SEM 사진이다. AlN 분말의 입자크기와 모양이 전구물질인 AA착물의 것(Fig. 2)과 거의 같음을 알 수 있다. 알루미늄의 환원질화법에서도 합성된 AlN 입자의 형상이 전구물질인 알루미늄나 입자의 형상과 거의 같다²⁶⁾. AA착물로부터 1200°C에서 합성된 AlN 입자의 크기는 약 20~30 nm이며 1400°C(50~100 nm)에서보다 작음을 알 수 있다. 그러므로 질화반응의 온도가 높을수록 생성된 입자의 크기가 증대됨을 알 수 있다. 이 결과는 전보에 보고된 AS착물의 결과나 다른 문헌상의 보고와 일치한다¹⁸⁾.

암모니아 분위기에서 1200°C, 5시간 동안 질화시킨 후 1400°C의 아르곤 분위기에서 어닐링한 분말의 입자의 크기는 어닐링하기 전의 분말의 입자의 크기와 거의 같았다. 또한 암모니아 분위기에서 1200°C, 60시간 동안 질화반응시킨 경우에도 입자성장을 거의 관찰할 수 없었다. 그러므로 AlN 분말의 입자성장은 질화반응이 진행되는 동안에서만 일이나며, 또한 입자성장은 질화반응온도가 높을수록 빨라진다고 결론지을 수 있다.

Fig. 8의 아래쪽 사진에서 섬유상 또는 가는 막대와 같은 모양의 AlN 분말을 볼 수 있다. 이러한 분말형태는 1200°C의 암모니아 분위기에서 드물게 나타나는데, 금속 알루미늄과 질소와의 반응인 직접질화반응의 경우 1200°C 이하의 온도에서 생성된 AlN 분말의 것과 거의 같음을 알 수 있다²⁷⁾. 그러므로 이와 같은 형태의 분말이 생성된 원인은 액체상의 알루미늄과 암모니아와의 반응

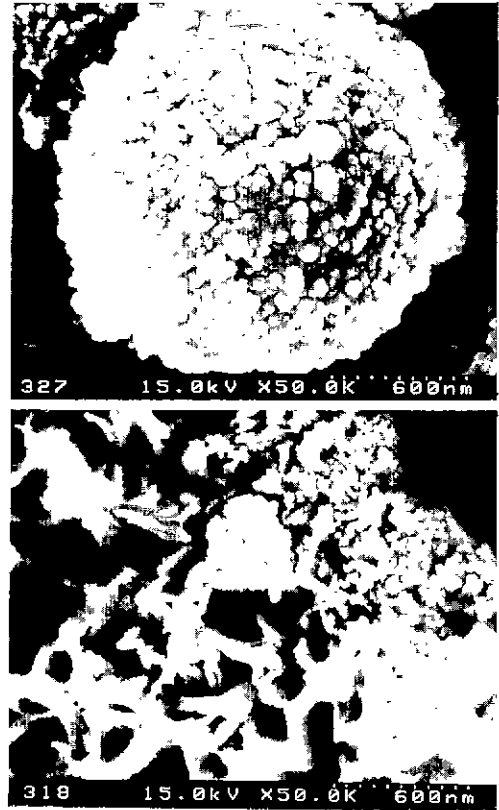


Fig. 8. SEM photographs of AlN powders obtained by nitridation of complex AA at 1200°C for 5h in ammonia atmosphere

또는 기체상의 알루미늄과 암모니아와의 반응으로 인한 것으로 생각할 수 있다. 알루미늄의 열탄소환원질화법에서의 반응메카니즘은 현재까지 명확히 밝혀져 있지 않으나, 직접질화법에서와 비슷하게 알루미늄이 먼저 알루미늄과 산소로 래리된 후 알루미늄과 질소가 반응한다는 반응메카니즘과²⁶⁾ 알루미늄이 탄소와 반응하여 알루미늄 증기가 생성되고 그 증기가 질소와 반응한다는 반응메카니즘²⁸⁾ 등이 제안되고 있다. Fig 8의 결과는 열탄소환원질화법에서의 반응 메카니즘을 규명하는데 있어 중요한 자료가 될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 전구물질인 AA착물은 전보에 보고된 AS착물보다 탄소함량이 더 많으나 질소분위기에서 열분해되어 생성된 탄소의 양은 AA착물 1몰당 1.2몰로서 AS착물에 비해 0.8몰이 더 적다. AA착물에 소량의 환원용 탄소를 혼합

하면 1400°C의 질소 분위기에서 하소시켜 완전한 AlN 단일상을 얻을 수 있다.

2. AA와 AS착물을 별도의 탄소의 혼합없이 1200°C의 암모니아 분위기에서 하소시켜 AlN 단일상을 합성했다. 지금까지 암모니아 분위기에서 완전한 AlN 단일상을 합성한 보고는 거의 없는데, AA와 AS착물의 경우에 완전한 AlN 단일상이 합성된 것은 착물들의 열분해로 생성된 알루미늄의 입자가 매우 미세하고 고순도의 암모니아를 사용한 결과로 생각된다.

3. 암모니아는 탄소와 반응하므로 암모니아 분위기에 서의 질화반응의 경우에는 부가적인 잔류탄소의 제거과 정이 요구되지 않아 그 과정에서 수반될 수 있는 AlN 분말에서의 산소 유입의 가능성을 줄일 수 있다.

4. 합성된 AlN 분말의 형태는 전기물질인 AS나 AA 착물의 그것과 거의 같았다. AA착물을 1400°C의 질소 분위기에서 하소시켜 합성한 AlN 분말의 입자크기는 약 50~80 nm이며 AS착물의 경우보다 약간 더 크다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야의 연구비와 1994년도 영남대학교 연구조교 인건비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. L.M. Sheppard, "Aluminum Nitride: A Versatile but Challenging Material," *Ceram. Bull.*, **69**(11), 1801-1812 (1990).
2. A.W. Weimer, G.A. Cochran, G.A. Eisman, J.P. Henley, B.D. Hook, L.K. Mills, T.A. Guiton, A.K. Knudson, N. R. Nicholas, J.E. Volmering and W.G. Moore, "Rapid Process for Manufacturing Aluminum Nitride Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1), 3-18 (1994).
3. 한경섭, "알루미늄 나이트라이드 재료의 물성," *요업재료의 과학과 기술*, **9**(2), 165-174 (1994).
4. 김원주, 김도경, 김종희, "AlN 세라믹스의 열전도도," *요업재료의 과학과 기술*, **9**(6), 621-629 (1994).
5. H. Scholz and P. Greil, "Synthesis of High Purity AlN by Nitridation of Li-Doped Al-Melt," *J. Euro Ceram. Soc.*, **6**, 237-242 (1990).
6. 이경재, 장영섭, 김석운, 김용석, "자전 고온 합성법에 의한 질화 알루미늄 휘스커의 제조," *요업학회지*, **32**(8), 931-937 (1995).
7. B.I. Lee and M.A. Einarsrud, "Low-Temperature Synthesis of Aluminum Nitride via Liquid-Liquid Mix Carbothermal Reduction," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1389-1391 (1990).
8. L.D. Silverman, "Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(4), 418-419 (1988).
9. D.R. Stanley, J.D. Birchall, J.N.K. Hyland, L. Thomas and K. Hodgetts, "Carbothermal Synthesis of Binary (MX) and Ternary (M¹, M²X) Carbides, Nitrides and Boride from Polymeric Precursors," *J. Mater. Chem.*, **2**(2), 149-156 (1992).
10. M. Mitomo and Y. Yoshioka, "Preparation of Si₃N₄ and AlN Powders from Alkoxide-Derived Oxides by Carbothermal Reduction and Nitridation," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(3A), 253-256 (1987).
11. M.P. Corral, R. Moreno, J. Requena, J.S. Moya and R. Martinez, "Colloidal Dispersion of Alumina-Carbon Homogeneous Mixtures for Carbothermal Synthesis of AlN," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **8**, 229-232 (1991).
12. 이홍림, 송태호, "Al₂(SO₄)₃·18H₂O로부터 AlN 분말의 합성: I. 침전법," *요업학회지*, **28**(6), 465-470 (1991).
13. C.M. Whang, W.J. Jeong and S.W. Choi, "Synthesis of Aluminum Nitride Powder from Aluminum Hydroxide by Carbothermal Reduction-Nitridation," *요업학회지*, **31**(8), 893-901 (1994).
14. 안상경, 정우식, 김득중, "알루미늄(III) 착물로부터의 질화알루미늄 분말의 합성," *대한화학회지*, **37**(1), 165-167 (1993).
15. W.S. Jung and S.K. Ahn, "Preparation of Aluminum Nitride Powder from a (Hydroxo)(succinato)aluminum(III) Complex," *J. Mater. Chem.*, **4** (6), 949-953 (1994).
16. I.C. Huseby, "Synthesis and Characterization of a High-Purity AlN Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 217-220 (1983).
17. J. Sappei, D. Goeuriot, F. Thevenot, P. L'Haridon, J. Guyader, and Y. Laurent, "Nitridation of α -Alumina with Ammonia" *Ceram. Inter.*, **17**, 137-142 (1991).
18. M. Hoch and K. Nair, "Preparation and Characterization of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides: I. AlN and Si₃N₄," *Ceram. Bull.*, **58**(2), 187-190 (1979).
19. J. Sappei, D. Goeuriot, F. Thevenot, Y. Laurent, J. Guyader and P. L'Haridon, "Alumina- α -Aluminum Oxynitride Composites from Alumina Nitrided by Ammonia," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **8**, 257-262 (1991).
20. I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito and S. Yasukawa, "Synthesis of Fine AlN Powder by Vapour-Phase Reaction," *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 66-68 (1988).
21. C.R. Keedy, "The Rotational-Vibrational Spectra of HCN and DCN," *J. Chem. Edu.*, **69**, A296-A298 (1992).
22. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules," Van Nostrand Reinhold, Princeton, NJ, 1945.
23. Y. Saeki, S.H. Park, A. Yajima and M. Akiyama, "For-

- mation Process of Aluminium Nitride by the Vapor-Phase Reaction of Aluminium Trichloride with Ammonia," *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **57**, 2673-2674 (1984).
24. T. Wade, J. Park, E.G. Garza, C.B. Ross, D.M. Smith and R.M. Grooks, "Electrochemical Synthesis of Ceramic Materials. 2. Synthesis of AlN and AlN Polymer Precursor: Chemistry and Materials Characterization," *J. Am. Chem Soc.*, **114**, 9457-9464 (1992).
25. R. Bachelard and P. Joubert, "Aluminum Nitride by Carbothermal Nitridation," pp. 247-251 in *Ceramic Material Research*, Ed. by R.J. Brook, 1989.
26. P. Leport and M. Billy, "Mechanism of AlN Formation through the Carbothermal Reduction of Al_2O_3 in a Flowing N_2 Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(9), 2295-2299 (1993).