

직류 열플라즈마를 이용한 질화알루미늄 초미세분말의 합성

안 현, 허 민, 홍상희

서울대학교 원자핵공학과

Synthesis of Ultrafine Powders for Aluminum Nitride by DC Thermal Plasma

H. Ahn, M. Hur, and S. H. Hong

Dept. of Nuclear Engineering, Seoul National University Seoul 151-742, Korea

Abstract

Ultrafine powders(UFPs) of aluminum nitride(AlN) have been synthesized by chemical reactions in the nitrogen atmosphere and the gaseous aluminum evaporated from Al powders in thermal plasmas produced by a DC plasma torch. A synthesis system consisting of a plasma torch, a finely-controllable powder feeder, a reaction chamber, and a quenching-collection chamber have been designed and manufactured, and a filter for gathering AlN UFPs produced by the quenching process subsequent to the synthesis is set up. The synthesis process is interpreted by numerical analyses of the plasma-particle interaction and the chemical equilibrium state, respectively, and a fully-saturated fractional factorial test is used to find the optimum process conditions. The degrees and ultrafiness of synthesis are evaluated by means of SEM, TEM, XRD, and ESCA analyses. AlN UFPs synthesized in the optimum process conditions have polygonal shapes of the size of 5-100 nm, and their purities differ depending on collecting positions and filter types, and the maximum purity obtained is 72 wt% at the filter.

1. 서 론

질화알루미늄(AlN) 세라믹 재료는 특히 고열 전도성 및 우수한 절연성($>10^{14} \Omega\text{cm}$)과 표면파 전파특성을 가지고 있고, BeO와 유사한 열전도도 (3.5 W/cmK)로 인해서 독성이 있는 BeO를 대체할 수 있으며 실리콘과 비슷한 열팽창계수($4.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)를 가지고 있어서 고주파용 탄성 표면파 소자, 반도체용 절연재, IC용 방열기판재, 광학 소자등에의 응용이 기대되고 있다. 더불어 AlN의 고

온 내식성, 내열성 및 내산 내마모 특성으로 인해 고온 용융로 및 window등의 기능성 세라믹으로서의 응용분야도 넓다. 그러나 AlN은 가장 큰 단점으로서 소결에 어려움이 있으며 이 문제를 해결하기 위해 원료분말의 초미세화에 대한 공정기술개발이 다양하게 진행되어 오고 있다. 초미세분말은 직경이 수십~수백 nm 단위의 분말로서 3차원적인 극한 상태이며 이 경우 분말의 체적특성이 감소하고 단위 질량당 표면적이 매우 커서(수십~수백 m^2/g) 표면특성에 의한 특이한 물성 변화를 나타낸다. 이상

적인 초미세분말이 갖춰야할 조건은 등방성의 단일한 결정상으로 고순도이며 좁은 입도분포를 갖는 μm 이하의 응집되어 있지 않은 미립자이어야 한다.

AlN 분말의 기존 합성법으로는 대표적으로 알루미늄이나의 carbothermal 환원 반응^{1, 2)}과 알루미늄 금속의 직접 질화법^{3, 4)}이 있다. 그러나 이 방법은 합성된 AlN 덩어리를 분말화하기 위하여 grinding, ball milling, screening 등과 같은 여러 단계의 후처리 과정에서 불순물이 다수 혼입되어 순도가 낮아지며 또한 분쇄에 의해서는 $1\mu\text{m}$ 보다 작은 크기의 미세화에 한계가 있어서⁵⁾ 소결 온도의 상승을 가져온다. 이러한 문제점은 합성 분말의 초미세화로 해결될 수 있으며, 동시에 고순도의 초미세분말을 얻기 위해서 최근 개발된 열플라즈마를 이용한 합성방법⁶⁻¹¹⁾ 대량생산의 가능성과 완전연소에 의한 불순물의 혼입 방지 및 후처리 과정의 생략과 적절한 냉각속도에 의한 분말의 입도분포 조절능력 등을 지니고 있어 고순도의 초미세분말 제조를 가능하게 한다.

신소재로서의 초미세분말 개발측면에서 열플라즈마가 갖는 대표적 특징은 다음과 같다. 첫째, 열플라즈마는 전력 및 각종 공정조건의 조절에 의해 플라즈마 불꽃의 온도, 속도 등 실험조건의 제어가 용이하다. 둘째, 열플라즈마는 무거운 이온과 중성 입자들이 전자들과 열평형을 이루고 있어 고온으로서 열용량이 크고 열전달속도가 매우 빠르기 때문에 피열 물체의 급속 가열이 가능한 열원이다. 셋째, 열플라즈마는 전리기체로서 전자, 이온, 원자와 함께 많은 반응기(radical)들이 플라즈마 내에 존재하여 화학반응으로서 유리한 특성을 지닌다. 넷째, 공정분위기 제어와 완전연소가 가능하여 오염을 방지할 수 있다.

본 연구에서는 플라즈마 용사에 주로 이용되는 비이송식 직류 토치(non-transferred dc torch)¹²⁾에서 얻은 열플라즈마를 이용하여 알루미늄 입자를 기화시켜 생성된 기상입자와 반응기체인 질소를 해리시켜 생성된 질소 원자와의 화학반응으로 AlN

분말을 합성한다. 합성공정의 대체적인 실험조건을 예측하기 위해 열플라즈마의 온도 및 속도 분포와 플라즈마 내에서 알루미늄입자의 거동을 이론적으로 수치 모사하였고, 플라즈마 내의 급격한 온도분포에 따른 질소-알루미늄계에서의 화학적 평형에 대한 이론적 예측은 기존 전산코드¹³⁾를 이용하였다. 합성된 분말은 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM)에 의한 형상 및 입도 분석과 X-선 회절분석(XRD)에 의한 성분 및 정량 분석, ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)에 의한 성분분석등을 수행하였다. 실험방법에 있어서는 실험 횟수를 최소화하면서 각 공정변수에 대한 최적 조건을 찾기 위해 본 연구에서는 완전임계 부분요인시험법을¹⁴⁾ 이용하였고 이러한 분석 결과에 의해 AlN 초미세분말 합성을 위한 토치운전, 분말 및 기체공급에 관한 최적 공정조건이 결정되었다.

2. 실험 방법

2.1 장치 구성

플라즈마 화학합성법에 의한 AlN 초미분 제조의 개념도는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 플라즈마 토치에서 발생시킨 고온, 고속의 알곤-질소 혼합 열플라즈마를 반응함내로 분사하여 플라즈마의 중심으로 입사된 알루미늄 분말을 기화시키고 반응기체로 주입된 질소기체를 추가로 해

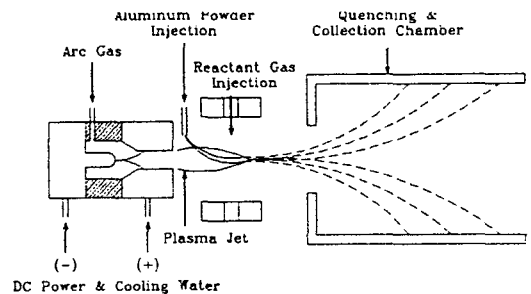


Fig. 1. Schematic diagram of a dc thermal plasma synthesis

리시커 AlN 화학반응 분위기를 조성한다. 반응함 내부에서 화학반응을 일으켜 합성된 AlN은 분자 상태로 기상 핵생성을 일으키고 다시 성장과정을 통해 입자의 크기가 점차로 증가되어 1 μ m 이하의 상태로 급냉 포집함내에서 응결시켜 초미세분말을 형성시킨다.

본 연구에서 사용한 직류 열플라즈마 토치는 40 kW급의 플라즈마 용사 피막제조용과 같은 형태로 Fig. 2와 같이 자체 제작하여 사용하였다. AlN 합성에 필요한 질소는 알곤과 함께 아크기체로 공급되며, 알루미늄과의 반응기체는 물론 냉각기체와 분말이송기체도 모두 질소를 사용함으로써 최대한의 질소반응기체 분위기를 조성하여 기화된 알루미늄과 화학반응할 수 있도록 설계한 반응함을 Fig. 3과 같이 설계, 제작하였다. 이 반응함은 토치와의 조립이 용이하며 이송식의 반응기체 주입형태가 가능한 원통 모양으로 설계제작되었고, 고온의 불꽃과 화학적 활성분위기에 직접 노출되므로 내식성과 내열성 및 저온 강도를 지니고 있는 스테인레스 스틸(SUS 304)을 사용하였으며 열전도 특성이 좋은 동으로 냉각수가 흐르는 water jacket을 두었다.

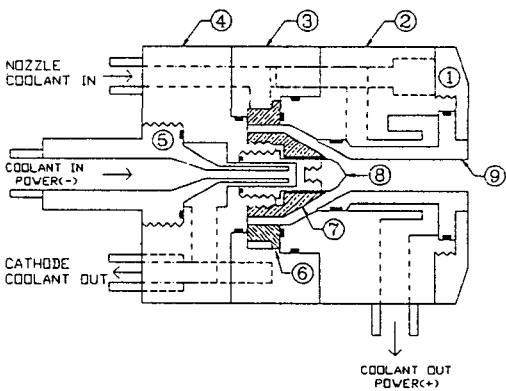


Fig. 2. Cross-sectional view of a non-transferred dc plasma torch ① (torch exit cover, ② anode section, ③ insulation section, ④ cathode section, ⑤ cathode coolant tube, ⑥ arc gas injection ring, ⑦ stream shaping ceramic, ⑧ cathode, ⑨ nozzle)

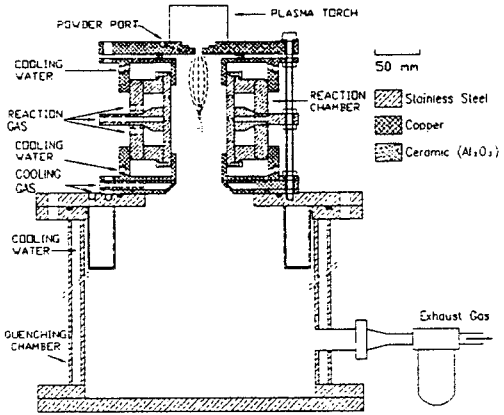


Fig. 3. Reaction and quenching chambers for thermal plasma synthesis of ultrafine powders

급냉 포집함은 높이 50cm, 직경 29cm의 원통모양으로 스테인레스 스틸의 이중벽 구조로 water jacket을 두어 냉각하도록 제작하였으며 반응함보다 부피를 크게 하여 단열팽창에 의한 급냉효과도 얻을 수 있도록 하였다. 배기계는 실험장치내에서 합성된 미세분말을 수거할 수 있도록 세라믹 필터로 구성하여 환경오염방지와 실험환경유지를 동시에 고려하였다. 합성실험은 대기압하에서 실시하였고 반응기체 및 냉각수 제어와 분말공급계의 조종을 위해 제어반을 설치하였다. 제어반에는 실험중의 급냉포집함 내의 온도와 토치 및 반응함의 냉각수 온도를 표시하여 실험의 안정성을 기하였으며 원료분말은 가공상 한계로 노즐 중심에서 반경방향으로 5mm인 곳에서 플라즈마 중심축에 대해 60°~70°로 주입하였고 반응과정을 관찰하기 위한 시창구를 설치하였다.

합성실험에 의해 양질의 합성분말을 얻기 위해서 반드시 필요한 조건은 원료분말의 완전기화이다. 이러한 목적을 충족하기 위하여 공급되는 원료분말은 입도가 작고 균일하여야 하며 분말공급의 측면에서는 소량공급(2g/min이하)과 정밀조정이 가능하여야 하고 합성분말의 고순도화를 위해서 순도가 높은 원료분말을 사용하여야 한다. 본 연구에서는 입도 평균 25 μ m, 순도 99%의 Plasma-Technik

사의 알루미늄 분말을 사용하였다. 또한 소량의 분말을 균일하게 공급하기 위하여 나사봉 회전 형식의 소량 공급용 분말 공급기를 Fig. 4와 같이 설계, 제작하였다. 분말공급기의 최소 분말 주입량은 0.2g/min로서 분말이송기체유량, 분말 용기내 가압량 및 주입봉 회전속도등 제변수의 변화에 따른 동작 특성 실험을 수행하여 입사 목표 주입량을 조절하였다.

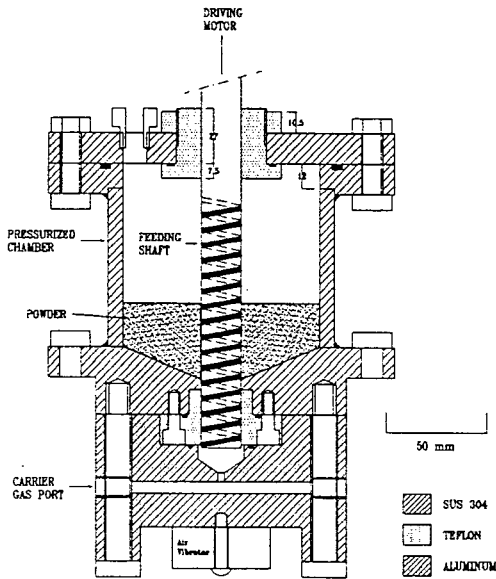


Fig. 4. Cross-sectional view of a finely-controllable powder feeder

2.2 합성과정 예측을 위한 수치해석

2.2.1 직류 열플라즈마의 수치모사

직류 열플라즈마의 온도와 속도분포의 수치모사는 본 연구실에서 개발한 코드¹²⁾를 사용하였다. 플라즈마가 정상상태와 국소적 열평형 상태이며 광학적으로 소하고 이상기체 상태방정식을 만족하는 비압축성 유체로 가정한 후, Fig. 5와 같이 아크방전이 일어나는 양극과 음극 사이의 토치 내부 영역과 노즐을 통해 대기중으로 분출되어 나오는 플라즈마제트영역인 토치 외부 영역으로 축대칭 2차원

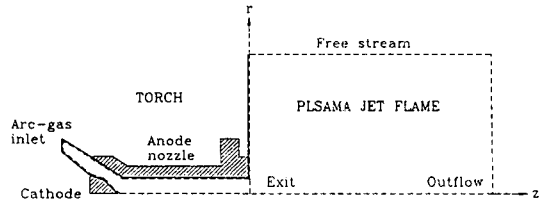


Fig. 5. Computational domain of thermal plasma jet

(r, z)의 수치계산 모형을 설정하여 질량 보존식, 운동량 보존식, 에너지 보존식과 난류현상을 묘사하는 $k-\epsilon$ 보존식등의 유체방정식의 계산을 수행하였다. 유체 해석 알고리즘은 SIMPLER¹⁵⁾ (Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations Revised)를 이용하였고 제어체적법(control volume method)을 통하여 차분화된 선형방정식은 MSI¹⁶⁾ (Modified Strongly Implicit) 방법을 이용하여 여러 공정값의 변화에 따른 플라즈마의 온도 및 속도분포를 구하였다.

Fig. 6은 입력전력을 고정시킨 상태에서 알곤과 질소의 혼합비를 바꿀 때 노즐 출구점에서의 온도 분포를 나타낸다. 알곤은 해리를 거치지 않고 직

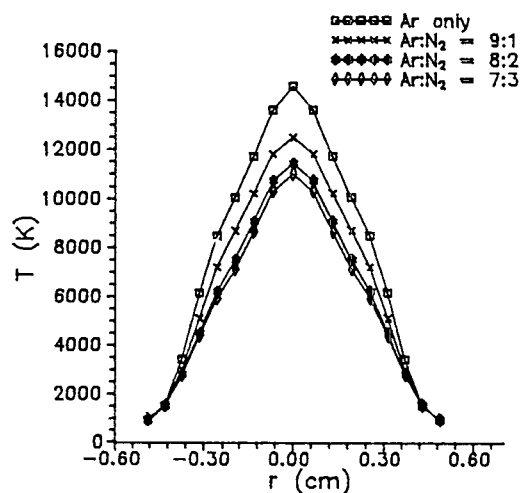


Fig. 6. Radial temperature distributions at the nozzle exit for different mixing ratios of Ar and N₂ gases when the gun power is fixed at 30kW

접 이온화가 되는 반면, 질소는 해리과정을 거친 후 이온화가 되므로 질소의 열함유량이 알곤보다 많아 N₂의 비율이 높아질수록 열플라즈마는 열량을 많이 가지는 반면 온도는 감소하게 된다.

Fig. 7은 알곤과 질소의 혼합비를 3:1로 고정시킨 후 입력전력을 변화시켰을 때의 온도와 속도분포를 나타내며, 입력전력의 상승에 따라 열플라즈마는 더 높은 중심온도와 최대속도를 가지게 된다.

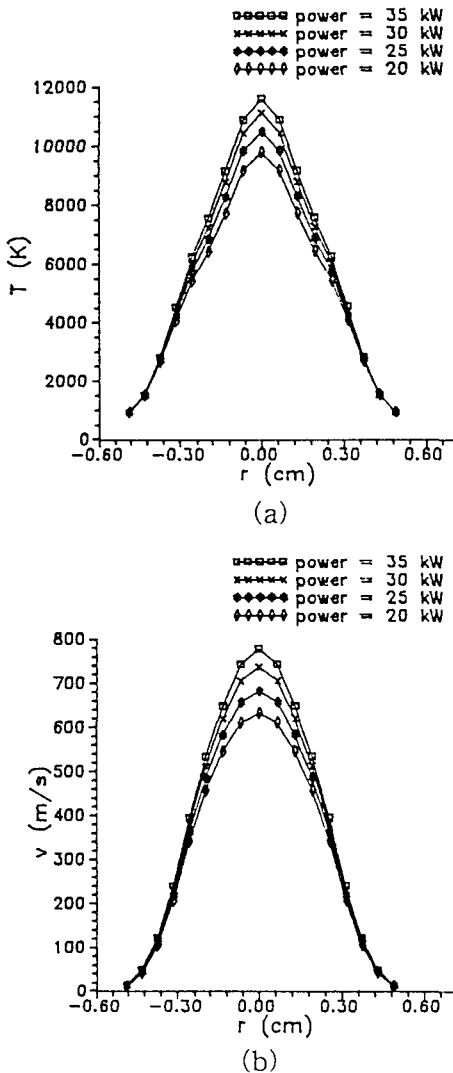


Fig. 7. Radial distributions of (a) temperature and (b) velocity at the nozzle exit for different gun powers (Ar:N₂=3:1)

2. 2. 2 플라즈마-입자간 상호작용의 수치해석

플라즈마와 입자간 상호작용의 수치해석은 플라즈마와 열플라즈마 속에 주입된 입자사이의 열 및 운동량 전달과 입자로부터의 복사열손실등을 계산하여 입자의 궤적과 잔류시간 및 입자 직경의 변화를 수치모사하고 궁극적으로는 입자의 완전기화조건을 예측하는 것을 목표로 한다. 수치해석의 가정으로서는 알루미늄입자의 열전도도가 플라즈마의 열전도도보다 월등히 크기 때문에 입자내부에서의 온도분포가 동일하다는 가정과 입자 주입량이 매우 소량이어서 플라즈마에 미치는 영향을 무시할 수 있으므로 입자 하나의 모사를 통해 전체 입자를 모사할 수 있다는 가정을 사용하였고 플라즈마 환경에서의 열전달 문제에서는 각종 변수들의 값을 온도에 대한 적분 평균값¹⁷⁾으로 사용하였다. Fig. 5의 플라즈마 제트불꽃 수치계산 영역에 실험조건을 적용하여 분말주입이 플라즈마 토치의 중심으로부터 3.5에서 7mm까지의 범위에서 입사하는 상태로 수치모사를 수행하였다.

주입된 알루미늄 입자는 플라즈마로부터 받는 항력(drag force)과 중력에 의해 발생한 관성력(inertia force)에 의해 플라즈마 속에서의 운동을 하게 되고, 이 과정에서 플라즈마와 알루미늄 입자사이의 열전달이 일어나 알루미늄 입자는 고체 상태에서 액체상태로, 액체상태에서 기체상태로 상변이를 일으키게 된다. 또한 알루미늄 입자는 고온 영역인 플라즈마 불꽃으로 입사되는 영역까지는 플라즈마의 영향을 적게 받고 있으나 일단 고온 영역으로 입사가 되면 급격한 온도변화와 속도변화를 일으키며, 알루미늄 입자가 기화가 되기 시작하면서 입자의 크기가 작아질수록 입자의 속도는 더욱 증가한다.

Fig. 8은 분사 열플라즈마내에서 입자의 궤적을 추적한 그림인데 (a)의 경우는 입자가 분말 주입구의 가장 안쪽($r=3.5$ mm)에서 입사된 경우이고, (b)의 경우는 분말 주입구의 가장 바깥쪽($r=7.0$ mm)에서 입사된 경우이다. 플라즈마 불꽃의 중심부

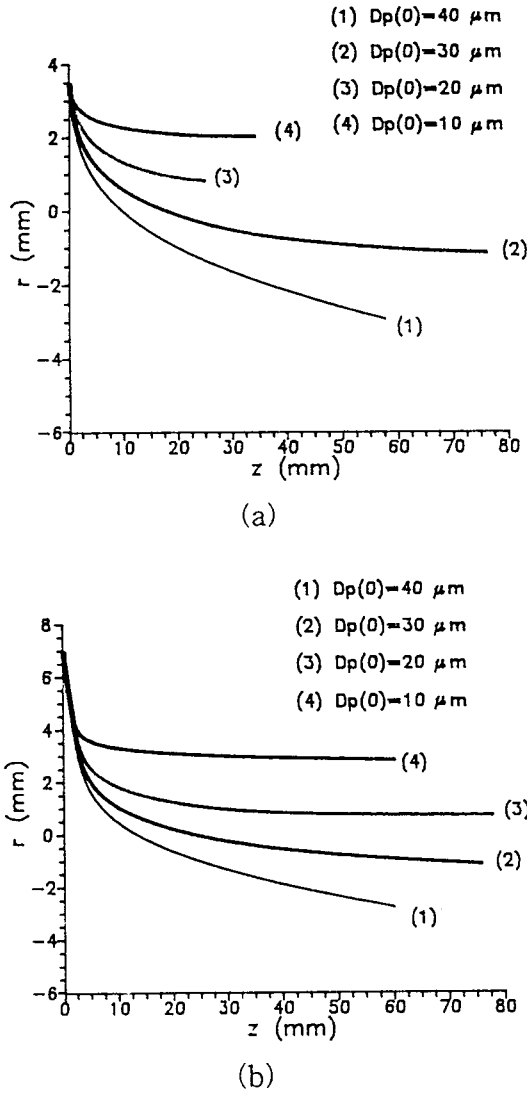


Fig. 8. Trajectories of aluminum particles of different diameters D_p injected into the plasma jet at the radial positions, (a) $r=3.5\text{mm}$, and (b) $r=7\text{mm}$

근에서는 플라즈마 반경방향의 속도가 매우 작기 때문에 적정 크기 입자의 경우 ($20 \mu\text{m}$ 내외) 플라즈마 불꽃의 중심축을 따라가는 것을 알 수 있다. 입자가 분말 주입구의 바깥쪽에서 주입된 경우 입자의 크기가 매우 작을 경우는 ($10 \mu\text{m}$ 이하) 플라즈마의 중심에 오기도 전에 입자의 초기속도의 영향이

사라져 플라즈마의 중심으로 오지 못하고 저은 영역만을 지나게 된다.

Fig. 9 (a)의 경우는 입력전력이 같고 (30kW), 아르곤과 질소의 혼합 비율이 바뀔에 따른 플라즈마 불꽃내에서 알루미늄 입자의 크기 변화를 나타내었으며 플라즈마 속에 질소의 비율이 높아질수록 플

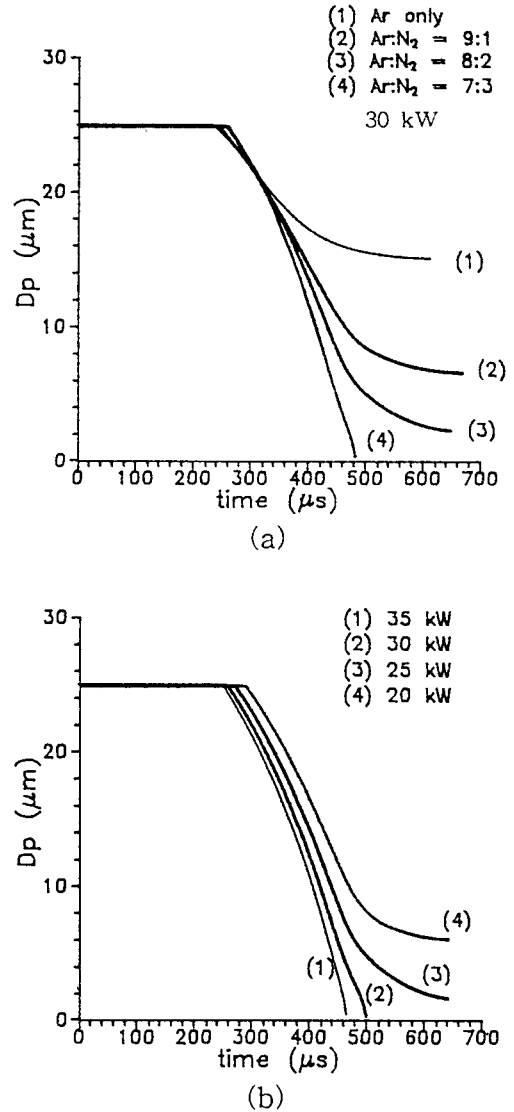


Fig. 9. Evolutions of moving particle diameters with time in plasma flame (a) for different mixing ratios of Ar and N_2 , and (b) for different gun powers

라즈마는 낮은 온도 분포를 가지지만 열전도도가 급속히 커지고 열함유량이 많아지므로, 입자의 크기는 질소의 혼합비율이 높아질수록 활발한 기화에 의해 더 작아짐을 볼 수 있다.

Fig. 9 (b)의 경우는 알곤과 질소의 혼합비율이 3:1(알곤 30 lpm, 질소 10 lpm)인 경우 입력전력에 따른 플라즈마 불꽃내에서 알루미늄 입자의 크기 변화를 나타낸 그림인데 입력전력이 높아지면 플라즈마의 온도가 높아져 입자의 완전기화를 위해 장점을 가지나 플라즈마의 속도가 빨라지므로 플라즈마내에서 입자의 잔류 시간이 짧아져 단점이 되기도 한다. 수치모사한 결과에 의하면 입력전력에 따라서 대체적으로 입자의 완전기화가 더 잘됨을 알 수 있으나 입력전력의 영향은 질소의 비율을 높이는 경우보다는 작게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 10은 입사위치에 따른 플라즈마 불꽃내에서 여러 크기의 입자직경의 변화를 나타낸 그림으로 입자를 분말 주입구 안쪽에서 입사했을 경우가 분말 주입구 바깥쪽에서 입사했을 경우보다 플라즈마 불꽃에서의 잔류시간이 짧아지나 고온인 영역으로의 이동이 훨씬 빨라지므로 입자가 더욱 많이 기화됨을 알 수 있다. 이로부터 분말주입구가 최대한

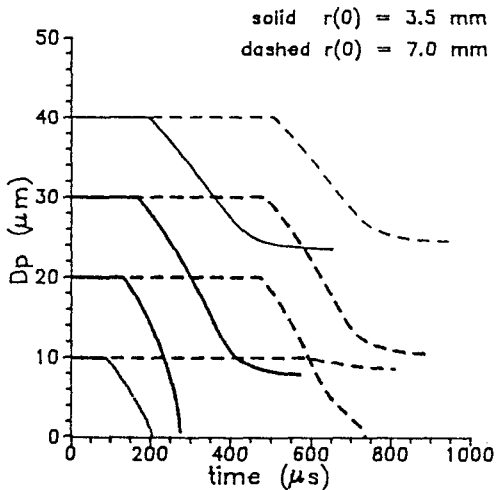


Fig. 10. Evolutions of moving particle diameters with time in plasma flame for different initial particle sizes and injection points

플라즈마중심과 가깝게 제작되어야 하고 입자직경이 30 μ m 이상이 되면 완전기화에 어려움이 있음을 알 수 있었다.

2. 2. 3 화학적 평형 수치 모사

합성과정을 이해하고 온도에 따른 합성반응의 결과와 화학적 평형상태에서의 평형조성을 예측하기 위해 합성계에 존재하는 여러 가지 물질의 Gibbs 자유에너지를 이용하는 SOLGASMIX-PV code¹³⁾로부터 질소와 알루미늄, 질화알루미늄이 존재하는 계에서 화학적 평형상태의 조성비를 계산하여 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과에 의하면 질화알루미늄은 기체상태의 알루미늄 입자와 분자상태의 질소에 의해서 2700 K 부근에서 합성되고 ($Al(g) + 1/2N_2(g) \rightarrow AlN(s)$), 이 때 합성된 질화알루미늄의 핵생성이 이루어지기 위해서는 충분한 정도의 과포화도가 유지되어야 한다. 이를 위해서는 알루미늄 입자의 완전기화가 반드시 요구되며 일단 핵생성이 이루어진 질화알루미늄 입자는 또다른 핵생성에 의해 형성된 질화알루미늄 입자와 결합해서 분말이 형성된다. 플라즈마에 의한 분말합성의 경우에 있어서는 입자가 플라즈마내에 존재하는 잔류 시간이 매우 짧기 때문에(수 ms) 합성된 분말은 입경이 수십에서 수백 nm인 초미세분말이 된다.

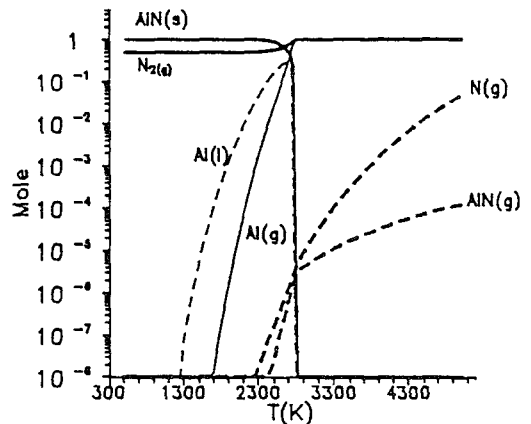


Fig. 11. Chemical equilibrium concentration in mole at different temperatures estimated by a numerical analysis ($Al:N_2=1:1$)

따라서, 플라즈마 불꽃이 2500~2700 K 부근의 온도 분포를 가급적 넓게 유지하도록 하고, 이 영역에서의 원활한 기상반응을 위해서는 질소의 양이 충분히 존재하는 조건을 만들어 주는 것이 필요하다.

2.3 최적 합성 공정조건 결정

AlN 합성실험은 관련되는 공정변수가 다양하고 서로 연관되어 민감하게 변화하기 때문에 실

험 횟수를 최소화하면서 각 변수의 상호 연관성을 고려한 통계적 공정 분석법인 완전임계 부분요인 시험법을 본 실험에 도입하였다^{12, 14)}. 7가지의 공정변수를 선택하여 각 공정변수의 실제 공정 실험값 중 2개를 각각 기준지표(+)와 비교지표(-)로 삼아 8회의 합성실험을 수행할 수 있고, 각 공정변수별로 예상되는 공정값 변화영역을 4등급으로 나누어 지표로 정하면 이들의 조합으로 3조의 완전임계 부분요인 실험계획표를

Table 1. Experimental table for the plasma synthesis of AlN in the factorial test

Experiment set	Processing parameter	Input Power (kW)	Primary gas(Ar) (lpm)	Secondary gas(N ₂) (lpm)	Carrier gas(N ₂) (lpm)	Reactant gas(N ₂) (lpm)	Quenching gas(N ₂) (lpm)	Powder feed rate (g/min)
	Specimen number							
1	1	30(+)	25(+)	10(+)	12(+)	10(+)	10(+)	0.5(+)
	2	30(+)	20(-)	7(-)	12(+)	15(-)	30(-)	0.5(+)
	3	30(+)	25(+)	10(+)	15(-)	15(-)	30(-)	1.0(-)
	4	30(+)	20(-)	7(-)	15(-)	10(+)	10(+)	1.0(-)
	5	20(-)	20(-)	10(+)	12(+)	10(+)	30(-)	1.0(-)
	6	20(-)	25(+)	7(-)	12(+)	15(-)	10(+)	1.0(-)
	7	20(-)	20(-)	10(+)	15(-)	15(-)	10(+)	0.5(+)
	8	20(-)	25(+)	7(-)	15(-)	10(+)	30(-)	0.5(+)
2	9	30(+)	25(+)	10(+)	12(+)	10(+)	10(+)	0.5(+)
	10	30(+)	30(-)	13(-)	12(+)	5(-)	20(-)	0.5(+)
	11	30(+)	25(+)	10(+)	9(-)	5(-)	20(-)	0.75(-)
	12	30(+)	30(-)	13(-)	9(-)	10(+)	10(+)	0.75(-)
	13	25(-)	30(-)	10(+)	12(+)	10(+)	20(-)	0.75(-)
	14	25(-)	25(+)	13(-)	12(+)	5(-)	10(+)	0.75(-)
	15	25(-)	30(-)	10(+)	9(-)	5(-)	10(+)	0.5(+)
	16	25(-)	25(+)	13(-)	9(-)	10(+)	20(-)	0.5(+)
3	17	30(+)	25(+)	10(+)	12(+)	10(+)	10(+)	0.5(+)
	18	30(+)	35(-)	16(-)	12(+)	0(-)	0(-)	0.5(+)
	19	30(+)	25(+)	10(+)	6(-)	0(-)	0(-)	0.25(-)
	20	30(+)	35(-)	16(-)	6(-)	10(+)	10(+)	0.25(-)
	21	35(-)	35(-)	10(+)	12(+)	10(+)	0(-)	0.25(-)
	22	35(-)	25(+)	16(-)	12(+)	0(-)	10(+)	0.25(-)
	23	35(-)	35(-)	10(+)	6(-)	0(-)	10(+)	0.5(+)
	24	35(-)	25(+)	16(-)	6(-)	10(+)	0(-)	0.5(+)

Table 1과 같이 작성할 수 있다. 이 직교배열표에 따라 수행한 24회의 합성실험에서 결과적으로 얻은 시료분말을 분석 평가하여 최적공정값을 결정할 수 있음을 보여주고 있다. 실험계획표에 따라 각 조에서 얻은 8가지의 시료분말 각각의 합성순도를 평가한 후, 한 공정 변수에 대해서 ‘+’와 ‘-’ 지표에 해당하는 평가치를 각각 더하여 합산한 결과로 더 많은 쪽의 상대적인 우월비를 찾아낸다. 이와 같이 각 공정변수의 공정값에 대한 우월비를 찾아 비교분석하여 최적지표에 해당하는 최적공정값을 결정할 수 있다.

각 공정 변수별로 나뉘어진 지표 중에서 앞선 실험을 통한 경험과 수치모사를 통하여 얻은 변수값을 고려하여 가장 적절한 공정값이라고 예상되는 값을 기준지표(+)로 정하고 이 값에서 아래 위로 일정간격으로 공정값을 주어 비교지표(-)로 하였다. 본 실험에서 채택한 플라즈마 관련 공정변수로는 전원공급량과 1차 및 2차 아크기체공급량을 선택하였고, 분말공급 관련 공정변수로는 분말공급량과 분말이송기체유량으로 하고, 반응합

대로 주입되는 반응기체유량과 냉각기체유량이 중요한 공정변수로 설정되었다. 이외에도 반응합 벽면의 냉각률등이 변수로 포함될 수 있으나 위에서 언급한 공정변수에 비하여 영향이 적은 것으로 알려져 제외하였다.

2.4 합성공정 실험

설계제작된 각 실험장치를 조합한 AIN 초미세 분말 합성 실험의 전체적인 구성도는 Fig. 12와 같다. 최적 합성공정 조건을 결정하기 위하여 위의 7가지 공정변수와 각각의 4개 지표값에 대해 총 24회의 실험만으로 최적조건을 구할 수 있도록 Table 1과 같은 직교배열표의 실험을 수행하였으며 실험의 공정성을 유지하기 위해 플라즈마 토치의 마모상태등 여타 실험조건 변화에 대한 영향이 없도록 실험의 순서를 무작위로 수행하였다. 최적 공정조건이 결정된 후에 이 공정변수들로 최종 확인 실험을 수행하였다. 실험은 대략적으로 플라즈마 발생 및 원료분말과 반응기체 주입의 합성실험 단계와 분말채취와 재조립의 분말수거단계로 크게

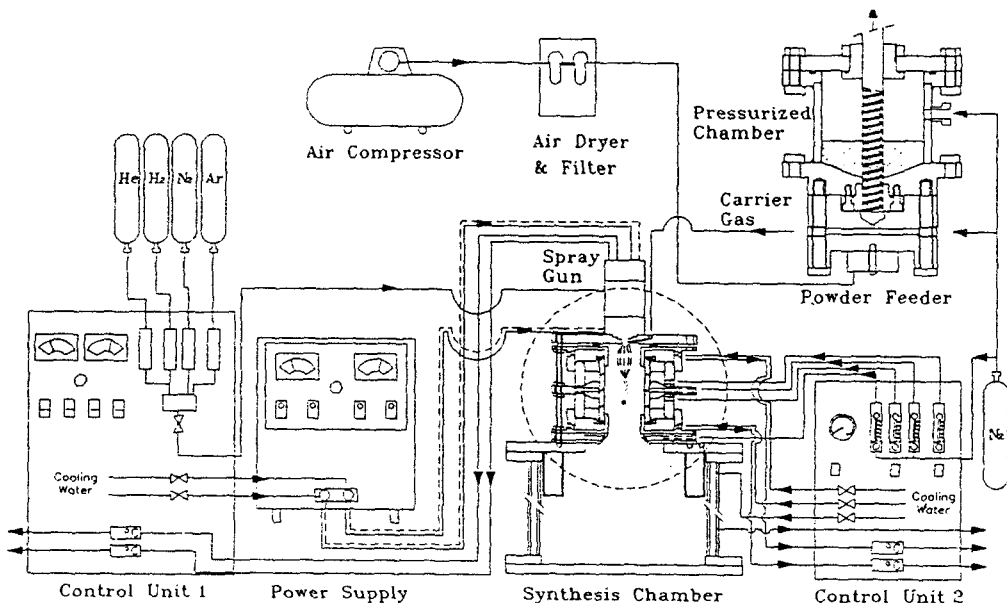


Fig. 12. Layout of a AIN ultrafine powder synthesis system

나뉘며 합성실험은 보편적으로 약 15분간 지속되었다. 합성실험중에 시창구를 통하여 관측된 반응함내의 분위기는 실험조건에 따라서 흰색 또는 청색을 띠는데 흰색일 때 더욱 좋은 실험결과를 얻을 수 있었다. 실험결과로서의 합성분말은 반응함 하부, 급냉 포집함 내벽 및 filter부에서 수거하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

합성실험에 의해 합성된 분말은 실험장치내의 벽면 및 요철부위에 집중적으로 분포되어 있으며 수거하는 위치에 따라서 합성분말의 순도와 입자의 크기 및 입도 분포의 차이를 보이고 있다. 따라서 수거한 모든 분말은 형상분석을 위해 SEM과 TEM의 분석을 실시하였고, 합성율을 계산하고 AlN과 알루미늄 원료분말 이외에 다른 이물질이 존재하는지를 파악하기 위한 성분분석을 위하여 XRD 및 ESCA 분석을 실시하였다. 각 합성공정에서 수거한 분말에 대해 XRD 분석결과를 이용한 정량분석을 통해 얻어진 AlN의 질량비에 의한 합성순도를 각 시료분말의 평가치로 삼고 각 공정변수의 공정값에 대한 우월비를 찾아 최적 공정조건을 결정하였고 공정변수값들의 변화에 따른 합성율의 변화를 고찰하였다.

3.1 최적 공정조건과 공정변수값에 따른 특성변화

시료분말의 여러 분석방법중에서 정량화할 수 있는 분석결과로서 합성분말중의 AlN의 순도를 이

용하여 최적공정조건을 결정하였다. 2.3절의 최적 합성 공정조건 결정을 위한 직교배열표상의 4가지 지표중에서 기준지표의 평가치를 "1"로 두고 각 공정변수값 변화의 영향을 비교지표의 우월비로 표현하여 Fig. 13과 같은 우월비 그래프로 도식화함으로써 최적공정값을 결정하였으며 결과적으로 얻은 최적공정조건을 Table 2에 나타내었다. Fig. 13에 의해 AlN 합성도에 대한 공정변수의 영향을 살펴보면 전원입력의 증가와 급냉기체유량의 증가에 따라 합성율은 증가하였으며 분말이송기체 유량, 반응기체 유량, 아크기체중 알콘과 질소 유량의 경우는 적정 유량율이 존재함을 알 수 있었다.

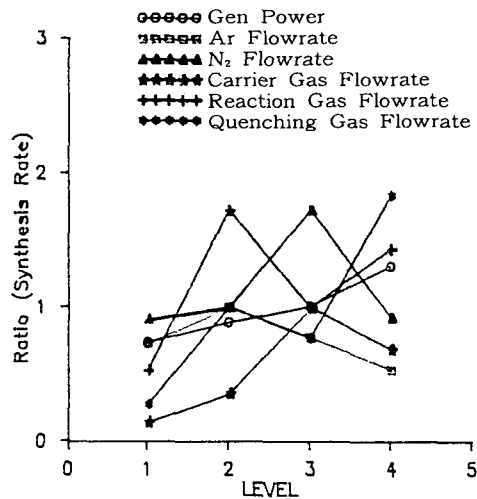


Fig. 13. Favored ratios of the levels of processing parameters evaluated by the synthesis rate of AlN ultrafine powder in the factorial test

Table 2. Optimum parameter values for the AlN synthesis processing

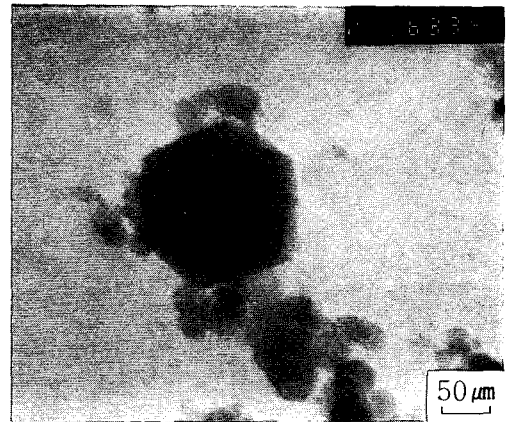
Processing parameter	Input Power (kW)	Primary gas(Ar) flowrate (lpm)	Secondary gas(N ₂) flowrate (lpm)	Carrier gas (N ₂) flow rate (lpm)	Reactant gas (N ₂) flow rate (lpm)	Quenching gas(N ₂) flow rate (lpm)	Powder feedrate (g/min)
Parameter Value	30	25	13	12	5	30	0.5

전원입력의 증가는 플라즈마내로 입사된 원료분말의 완전기화와 반응가스인 질소의 해리 측면에서 장점이 있으나 플라즈마내에서 입자의 잔류시간이 짧아져 단점이 되기도 한다. 실험적으로는 최고 전원입력의 한계가 있으며 35 kW 이상의 입력에서는 반응함 및 장치 전반의 냉각문제가 심각해진다. 본 실험에서는 전원입력의 증가에 따라 합성분말의 순도가 증가하지만 35 kW에서는 실험시간의 단축에 의해 수거된 분말량이 적어서 각종 분석에 충분치 못하기 때문에 비교지표 설정에 있어 한계값을 결정하였다. 각 합성장치의 형태에 따라 다른 특성을 가지고 있으나 급냉기체 유량의 증가에 대해서는 보편적으로 순도를 증가시키는 영향을 보이고 있다. 그러나 배기계에서의 filter 및 장치내의 밀봉 측면에서 기체유량의 증가에 따라 장치내부의 압력이 상승하여 비교지표 설정에 한계값을 결정하였다. 분말이송기체 유량은 이론적으로 플라즈마와 분사입자간의 열 및 운동량 방정식을 계산하여 분말의 주입위치와 입사각도에 대하여 입사된 분말의 완전기화가 가능한 유량을 결정하였으며 실험적으로도 다른 공정변수의 조건을 고정시키고 확인실험을 수행하여 적정 유량을 확인하였다. 또한 반응기체로 주입되는 질소의 효과는 화학합성의 반응원으로서의 장점과 플라즈마를 급속냉각시키는 단점을 동시에 갖고 있기 때문에 24회의 합성실험을 수행하여 적정 유량을 결정하였다. 플라즈마 토치의 안정된 아크영역내에서 아크기체의 유량은 제한되고 특히 2차기체인 질소의 유량은 아크의 안정화에 의해 심하게 제약받는다. 그러나 제한된 범위내에서 질소 유량은 클수록 유리하며 합성실험의 안정성때문에 13 lpm에서 최적조건이 결정되었고 알곤 유량의 경우도 25 lpm에서 최적조건이 결정되었다.

3. 2 SEM 및 TEM에 의한 형상분석

급냉 포집함의 내벽에서 채취한 분말은 전반적으로 회색을 띠고 있으며 보풀거리며 응집되어 있는

형태를 보인다. 수거된 분말의 형상 및 입자의 크기는 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다. 관측 결과는 Fig. 14에 나타냈으며 다수의 다각형 AlN 입자가 5-100nm의 크기로 존재하였고 이는 XRD 분석결과와 형태상 일치하는 hexagonal AlN으로 판명되었다. 또한 관측된 AlN입자들 중에는 알루미늄 입자와 일치되는 결정방향을 따라 AlN입자가 알루미늄 입자에 결합되어 있는 Al-AlN 복합구조형태도 관찰되었으며 이는 기존의 Al-AlN 복합구조 합성이론¹⁸⁾과 일치하는 결과이다. 또한 구형의 알루미늄 입자(수 μm 이하)도 다수 관측되



(a)



(b)

Fig. 14. TEM micrographs of (a) AlN ultrafine powders with polygonal shape, and (b) Al-AlN composite particles

는데 이는 일부 원료분말이 플라즈마 중심부로 입사되지 못하여 완전 기화되지 못한 결과로 예상되며 2.2절에서의 수치해석 결과와도 일치한다. 수거 위치에 따른 분말의 특성은 예측한 바와 같이 합성 위치에서 멀어질수록 전체적인 입자의 크기가 작아지는 경향을 나타내었다.

형상분석의 결과 육각형의 AlN 초미세 입자와 구형의 알루미늄 입자 및 Al-AlN 복합구조의 입자가 모두 관측되었으나 결정성장의 차이에 의한 입경의 차이가 큰 이유는 플라즈마에 의해 분말입자 및 반응원들이 고속으로 유동하기 때문에 공간적으로 합성반응이 균일하지 않기 때문인 것으로 판단되며 이는 실제의 실험과정이 화학적 평형에서 상당히 벗어나 있음을 나타낸다.

3.3 XRD 및 ESCA에 의한 성분분석

X선 회절분석에 의해서 합성된 분말의 성분 분석을 수행한 결과 JCPDS data를 이용하여 수거한 분말이 알루미늄과 hexagonal AlN의 혼합물임을 판별하였다. 포집 위치에 따른 X선 회절분석의 결과는 Fig. 15와 같다. 합성분말의 회절선을 JCPDS data의 순수 물질의 회절선과 비교한 결과 특정한 결정방향의 우선배향성이 나타나지 않으므로 생성된 AlN 분말과 알루미늄 분말이 모두 등방성의 입자로 존재함을 알 수 있다. 또한 생성된 AlN 분말은 초미세 입자로서 알루미늄 입자의 회절선의 형태와 비교하여 폭이 더욱 퍼져 있음을 알 수 있다. X선 회절분석에서 조사된 X선이 미세한 입자에 대해서는 더욱 넓은 각도에서 회절선을 얻는다는 사실로부터 AlN 분말 입자들이 알루미늄 분말 입자보다 미세함이 입증되었으며 이는 형상분석의 결과와도 일치하고 있다. 또한 분말의 수거 위치에 따라 AlN의 알루미늄에 대한 상대적인 혼합비가 변화하며 합성위치로부터 멀리 떨어진 filter에서 가장 높은 AlN의 혼합비를 얻을 수 있었다. 이는 미세한 분말일수록 기체의 흐름에 따라 멀리 이동함을 보여준다.

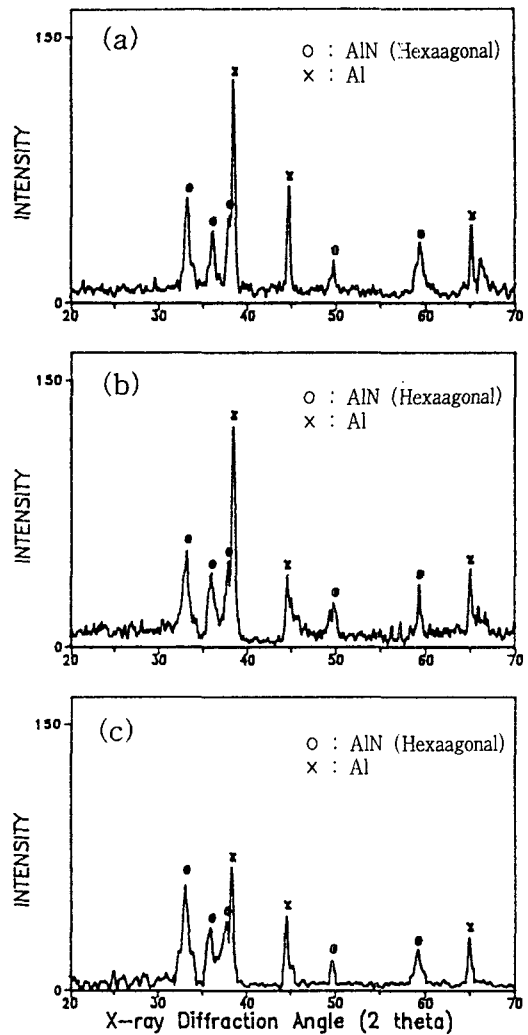


Fig. 15. XRD patterns of synthesized AlN ultrafine powders collected at three different positions: (gun power : 30kW, Al powder feedrate: 0.5 g/min) (a) the bottom of reaction chamber, (b) the cylindrical wall of quenching chamber, (c) the filter in the exhaust channel

이중 혼합물이라는 가정하에, AlN 회절선의 강도는 AlN의 농도에 의존한다는 사실에 기초하여, 순수한 알루미늄 회절선과의 비교에 의해 AlN의 농도를 계산하는 외부표준법을 이용하여 AlN의 정량 분석을 수행하였다. 정량분석 결과, 최적 조

건의 합성실험후 시료분말중의 합성된 AlN 질량비는 수거위치에 따라 다르며 순도는 배기관에서 72%, 급냉 포집함 내벽에서 42%, 반응함 내부에서 47%로 계산되었다. 합성분말의 순도는 실험조건에 따라 급격히 변화하며, 합성된 AlN 초미세분말의 합성율을 비교함으로써 Table 1과 같은 직교배열표상의 실험에 대하여 합성의 최적 조건을 결정하였다.

Fig. 16에 나타낸 ESCA분석의 결과로부터 합성된 분말은 알루미늄과 질소 원자로 구성되어 있음이 판명되었으나 알루미늄과 질소간의 결합형태는 ESCA 분석기기 분해능의 한계에 의해 정확히 파악할 수 없었다. 그러나 ESCA와 X선 회절분석 결과를 종합하여 합성분말이 알루미늄과 hexagonal AlN의 혼합물임을 확인하였다. ESCA 분석결과 탄소 peak의 존재는 측정기기의 background peak임을 밝혀준다.

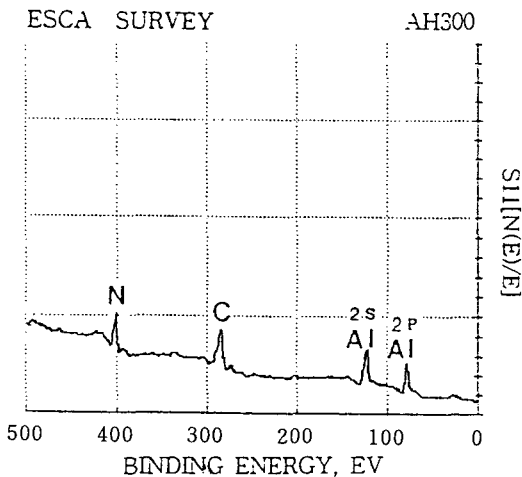


Fig. 16. Elemental analysis of synthesized AlN ultrafine powders by ESCA (C peak comes from the background of the instrument)

4. 결 론

이 연구에서는 직류 열플라즈마 토치를 이용하여 초미세분말 합성시스템을 설계, 제작한 후 AlN 초

미세분말 합성실험 및 분석을 수행하여 AlN 초미분 제조에 있어서 플라즈마 화학합성법의 가능성을 확인하고 AlN 초미세분말의 최적합성 공정조건을 찾았다.

전체적인 실험장치의 구성요소로서 직류 열플라즈마 토치, 반응함 및 급냉포집함, 분말공급기 및 제어반등을 자체적으로 설계, 제작하였으며 합성과정의 원론적인 이해와 개략적인 실험조건에의 예측을 위해서 SOLGASMIX-PV code로써 화학 평형의 모형을 모사하여 온도변화에 따른 각 물질의 조성을 예측하고, 플라즈마 유체모형과 플라즈마와 입자간의 상호작용을 수치모사하여 실제의 실험조건에 대하여 알루미늄의 기화위치 및 적정 주입 분말의 크기등을 예측하였다.

플라즈마 유체모형과 플라즈마-입자 상호작용 모형의 수치해석 결과에 의하면 토치 입력전력 20-35 kW 정도에서도 열플라즈마 최대온도가 10000-12000 K로 반경과 축방향으로 급격히 변하고 있으나 알루미늄분말 입자의 비행경로에 따라 충분히 기화시킬 수 있음을 확인하였고, 플라즈마 온도상승과 더불어 분사속도도 빨라지므로 분말입자의 불꽃내 체류시간이 짧아져 온도상승이 반드시 분말입자의 완전기화를 보장하지는 않음을 알 수 있었다. 아울러 Ar에 대한 N₂의 아크기체 혼합비를 높이면 플라즈마 온도는 떨어지나 열함유량은 증가하여 오히려 분말입자의 완전기화에 유리하지만 혼합비를 너무 증가시키면 분사 플라즈마 불꽃이 불안정해짐으로 적정 혼합비를 선택하였다. 또한 주입분말 입자의 크기와 입사위치 및 초기 입사 속도에 따라 열플라즈마내에서 입자의 비행궤적이 달라지므로 불꽃의 축을 따라 높은 온도영역을 지나면서 완전기화가 되도록 하려면 직경 20 μm 내외의 분말이 바로 토치 출구의 분사 플라즈마 불꽃 경계에서 충분한 초기속도로 입사되어야 하며 토치 입력전력은 30 kW 이상이 되어야 함을 예측할 수 있었다.

화학적 평형 수치모사 결과에 따르면 2700 K 부

근에서 기상반응으로 AlN이 합성되기 시작하여 핵생성이 이루어지고 성장하여 초미세분말이 형성되므로, 2500-2700 K 부근의 온도영역이 넓은 플라즈마 불꽃생성이 요구되고 이 영역에서의 활발한 기상반응을 위해 반응질소의 양이 충분하게 공급되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

다양한 실험조건에 영향을 최소한의 실험으로 파악하기 위한 통계적 실험방법으로서 완전임계 부분요인 시험법을 사용하였으며 합성실험에 의해 수거된 합성분말의 분석결과중 하나인 AlN의 순도를 평가기준으로 각 공정변수의 영향과 최적 공정조건을 결정하였다. 이 통계적 공정시험법을 통해서 공정변수들이 AlN합성에 미치는 영향을 살펴보면 수치모사를 통해서 예견하였던 합성과정의 정성적 해석과 최적공정값의 범위가 대체로 일치하였으며, 토치입력과 급냉기체 유량의 증가에 따라 합성율은 증가하고 분말이송기체, 반응기체, 질소 아크기체 유량은 높은 합성율을 위해 적정 유량율이 존재함을 찾아내었다.

수거한 합성분말의 평가방법으로 SEM 및 TEM에 의한 형상분석과 XRD 및 ESCA에 의한 성분분석을 실시하였으며 형상분석결과 직경 5~100 nm 크기(10~60 ml/g)의 hexagonal AlN이 다각형상으로 관찰되었으며 Al-AlN 복합구조 형태의 입자도 존재하였다. 성분분석의 종합평가에 의해서 등방성의 hexagonal AlN이 합성되었음을 확인하였고 분말 수거위치에 따라 합성분말의 순도와 입자의 크기가 변화함을 알 수 있었다. 최종적으로 최대 순도 72%의 AlN 합성율을 획득하였으나 분말 주입문제 및 냉각시스템의 개선이후에는 더욱 순도를 높일 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표한다.

참 고 문 헌

1. P. Lefort and M. Billy : J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 2295
2. K. Komeya, E. Mitsuhashi, and T. Meguro : J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 101 (1993) 377
3. I. C. Huseby : J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) 217
4. K. Komeya, N. Matsukaze, and T. Meguro : J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 101 (1993) 1319
5. N. Hashimoto and H. Yoden : J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 438
6. G. P. Vissokov and L. B. Brakalov : J. Mater. Sci., 18 (1983) 2011
7. M. Uda, S. Ohno, and H. Okuyama : J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 95 (1987) 76
8. A. Shah and K. Etemadi : 8th Int. Symp. Plasma Chem., Tokyo, (1987) 2071
9. K. Ishizaki, T. egashira, K. Tanaka, and P. B. Celis : J. Mater. Sci., 24 (1989) 3553
10. K. Baba, N. Shohata, and M. Yonezawa : Appl. Phys. Lett., 54 (1989) 2309
11. H. Ageorges, S. Mery, K. Chang, J. M. Baronnet, J. K. Williams, and C. Chapman : Plasma Chem. and Plasma Processing, 13 (1993) 613
12. 홍상희 외 17인 : 고온 플라즈마 세라믹 용사장치의 설계 및 제조 기술 개발, 상공부 공업기반기술 개발과제 중간 및 결과보고서, 서울대학교 (1991, 1992, 1993)
13. T. M. Besmann : SOLGASMIX-PV, a computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL/TM-5775, April (1977)
14. 박성현 : 현대 실험 계획법, 민영사, 서울 (1980)

15. S. V. Patankar : Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere, Washington, D. C., (1980)
16. D. A. Anderson : Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer, Hemisphere, Washington, D. C., (1984)
17. E. Bourdin, and P. Fauchais : Int. J. Heat and Mass Transfer, 26 (1983) 567
18. A. Inoue, B. G. Kim, K. Nosaki, T. Yamaguchi, and T. Masumoto : J. Appl. Phys., 71 (1992) 4025