

탄소환원질화법을 이용한 AlN Whisker의 합성 I. 불화물 첨가의 영향

양성구* · 강종봉[†]

경남대학교 신소재공학부

*경남대학교 공동기기센터(대학원 재료공학과)

(2003년 10월 17일 접수; 2004년 1월 26일 승인)

Synthesis of Aluminum Nitride Whisker by Carbothermal Reaction I. Effect of Fluoride Addition

Seong-Koo Yang* and Jong-Bong Kang[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*The Center for Instrumental Analysis in Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted January 26, 2004)

초 록

탄소환원질화법에 의해 합성된 질화알루미늄의 물성은 출발물질의 종류, 액상·기상 반응물질의 양, 분위기 그리고 합성온도에 따라서 많은 차이를 나타내었다. 질화알루미늄 합성을 위하여 Al원으로는 α -Al₂O₃를 사용하였고 환원제로는 카본 블랙을 사용하였으며, 기상반응을 유도하기 위하여 AlF₃를 사용하여 고순도 질소분위기에서 실험을 행하였다. 또한 액상반응 시 미세구조상의 변화를 확인하기 위하여 금속 알루미늄을 첨가하여 실험을 행하였다. 질화알루미늄이 생성과 침상형 휘스커상의 형상은 1600°C의 온도에서 가장 잘 나타났으며 열처리 온도의 상승은 오히려 휘스커상의 형성을 방해하고 있음을 보여주었다. 침상형 휘스커의 합성에 가장 큰 영향을 주는 것은 기상반응을 일으키는 AlF₃ 첨가이며, AlF₃의 첨가량이 증가함에 따라 침상형 휘스커상을 확인하였다. 액상반응을 위한 금속 알루미늄 첨가는 전체의 15 wt%까지는 침상형 휘스커가 증가하고 있음을 나타내었으나 15 wt% 이상으로 첨가하는 경우 오히려 휘스커가 감소하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

The properties of AlN made by carbothermal reaction depend on the starting materials, quantity of liquid, the liquid-vapor phase reaction, the N₂ flow rate, and the reaction temperature. AlN whisker was synthesized by the VLS and VS methods. Solid α -Al₂O₃(AES-11) was carbothermally reduced with carbon black in a high-purity N₂ atmosphere with AlF₃ to cause whisker grown and additional aluminum liquid to increase whisker yield. Aluminum nitride was perfectly formed at reaction temperatures of 1600°C. At reaction temperature higher than 1600°C the aluminum nitride was completely formed, while the composition remains unaffected. Needle-shaped whiskers formed best at 1600°C while higher temperatures disrupted whisker formation. Adding 0 to 15 wt% aluminum to the synthesis favorably affects the microstructure for formation of needle-shaped AlN whisker. Additions over 15 wt% degraded formation of AlN whisker.

Key words : Aluminum nitride, Carbothermal reaction, Needle-shaped whisker

1. 서 론

1950년대 후반에 파인 세라믹스의 하나인 비산화물계 세라믹스가 주목받게 되면서 질화알루미늄도 새로운 세라믹스 재료의 하나로 등장하게 되었다.¹⁾ 질화알루미늄은 전기절연성이 높고, 열전도성이 크며, 열팽창이 상온부터 200°C까지 단결정의 실리콘과 거의 동등한 특성을 보유하고 있다는 특성으로 인하여 초경공구의 첨가제, 비산화

물계의 소결조제로 응용되어져 왔다. 또한 IC 기관의 고집적화, 고출력화 등의 요구에 의하여 방열성이 높은 재료가 요구되어짐으로 반도체의 기관재료로 응용되기 시작하였다.

전자기관재료로서의 질화알루미늄은 높은 열전도율을 가지고 있으며 이러한 높은 열전도율을 보유하기 위해서는 구성원자가 비슷하거나, 원자량이 적고, 원자간 결합력이 강하고, 결정구조가 간단하여야 한다. 이러한 조건을 상응하는 재료로는 Diamond, CBN, SiC, AlN 등을 들 수 있다. 반도체 package에 실용화하기 위하여서는 Diamond, CBN의 경우는 합성의 어려움, 높은 제조단가의 문제점을 해결하여야 한다. 또 SiC는 고주파 특성이 좋지 않고, BeO

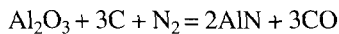
[†]Corresponding author : Jong-Bong Kang

E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2698 Fax : +82-55-248-5033

의 경우는 독성이 있다는 단점을 가지고 있다. 따라서 고절연성, 고열전도성, 가격 면에서 질화알루미늄이 가장 적당한 기관재료이다. 질화알루미늄의 또 다른 주요한 용도로서는 차량타재용 thyristor, 고전력용 스위치, 고주파 전력증폭장치, 비분산 분위기용 내화골재, 금속용융용 도가니 보호판 소결용 기구 등을 들 수 있다.²⁻⁶⁾ 고분자 패키지 재료의 열전도도를 증가시키기 위해서 질화알루미늄 휘스커를 강화제로 사용하여 복합재료를 제조하려는 연구도 시도되고 있다.⁷⁾

탄소환원 질화법(carbothermal reduction and nitrification)에 의하여 합성되는 질화알루미늄은 다음의 반응식을 따른다.



Al_2O_3 분말과 탄소를 혼합하여 질소분위기의 고온(1400~1700°C)에서 환원시켜 질화알루미늄 분말을 얻는 것으로 미 반응의 탄소는 600~700°C의 공기 중에서 재열처리에 의해서 제거한다. 이 방법은 대량생산에 용이하며 얻어지는 분말들의 응집성이 작고 균일한 입도 분포를 얻을 수 있다.⁸⁾ 높은 열전도도의 질화알루미늄 소결체를 얻기 위해서는 일반적으로 고순도의 성형성 및 소결성이 우수한 분말이 필요한데⁹⁾ 이러한 관점에서 볼 때 환원 질화법에 의해 얻어진 분말이 직접 질화법에 의한 것보다 우수한 특성을 갖는다.^{9,10)} 그러나 잔류 탄소의 제거를 위한 열처리 공정이 필요하므로 생산단가는 직접 질화법보다 높은 편이다.

본 연구에서는 휘스커상의 질화알루미늄을 합성하기 위한 최적의 조건을 찾기 위하여 알루미늄의 소스와 첨가제 그리고 반응온도 및 시간을 달리하여 합성하고, 기상·고상 반응의 차이에 따른 휘스커상의 질화알루미늄의 생성 정도를 확인하였다.

2. 실험방법

질화알루미늄의 합성과 휘스커상의 생성을 위한 실험은 Fig. 1과 같이 행하였다. 시편제조를 위해 사용한 출발원료는 Al_2O_3 (0.5 μm , AES11, Sumitomo, Japan), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Japan Showadenko H-42, 평균입경 1 μm), AlOOH (25 μm , Condea, Germany)를 사용하였으며, 카본 블랙(0.1 μm , 제철화학, 한국)을 환원제로 사용하였다. 출발물질의 혼합은 에트리션 밀(attrition mill)에 지르코니아 2 mm 볼을 사용하여 500 rpm 1시간동안 혼합하여 평균입도가 0.2 μm (PSA, LS 230, Coulter Corporation, U.S.A.)가 되도록 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 180°C 온도에서 분무건조기를 사용하여 구형의 과립을 형성하면서 건조하였다. 혼합 분말의 산소와 탄소의 mole비(O/C)를 1/2로 하였으며, 이는 정량적으로 정확한 탄소의 양보다 과량으로 첨가되었을 경우

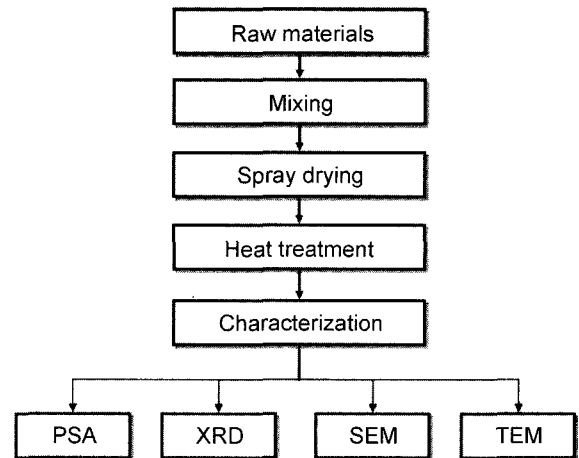


Fig. 1. Flow chart of experiment.

탄소환원반응원활할 것으로 기대하였다. 박스형 고온 전기로(1,800°C, Lindberg, U.S.A.)를 밀폐하고 가스 in/out이 가능하도록 개조하였다. N_2 gas(flow rate: 0.7, 1.0 ml/min) 분위기로 1600, 1650, 1700°C로 온도 구간으로 하여 질화알루미늄 합성의 차이를 관찰하였다. 재열처리(600°C, 2 h holding, 5°C/min)를 통하여 잔류 탄소는 제거하였다.

AlF_3 (Duksan Pure Chemical Co., Ltd.), CaF_2 (Duksan Pure Chemical Co., Ltd.), NH_4F (Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)의 3종류의 불화물을 이용하여 기상반응을 유도하고, 동시에 액상반응을 유발하기 위하여 알루미늄 금속 5, 10, 15, 20 wt%의 비율로 첨가하였으며, AlF_3 의 양은 20 wt%로 고정하였다. 휘스커상의 합성의 온도는 1500, 1550, 1600, 1650, 1700°C로 달리하였으며, 유지시간은 5 시간으로 고정하였다. 또한, 합성 시간에 따른 차이를 확인하기 위하여 온도는 1600°C로 고정하고 유지시간을 1, 5, 8시간으로 달리하면서 차이를 관찰하였다.

합성된 질화알루미늄의 정성분석은 XRD(X'pert APD system, Philips, Netherlands)를 사용하여 확인하였고, 생성된 침상형 휘스커상의 미세구조 분석을 위하여 SEM(ABT-32, Topcon, Japan)을 사용하였다. 침상형의 휘스커 부분을 EDS분석을 통하여 질화알루미늄의 여부를 확인하였다. 생성된 침상형 질화알루미늄의 휘스커를 확인하기 위해 TEM(Tecnai-20, Philips, Netherlands)을 사용하였다. 특히, TEM으로는 하나의 침상형 결정을 대상으로 회절 패턴 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질화알루미늄의 합성

Fig. 2는 1600°C에서 가스의 유량에 따른 결정상의 변화를 확인하였다. N_2 gas는 1.0 ml/min 이상의 양을 흘려주었을 경우, Al원인 Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH 와 카본 블

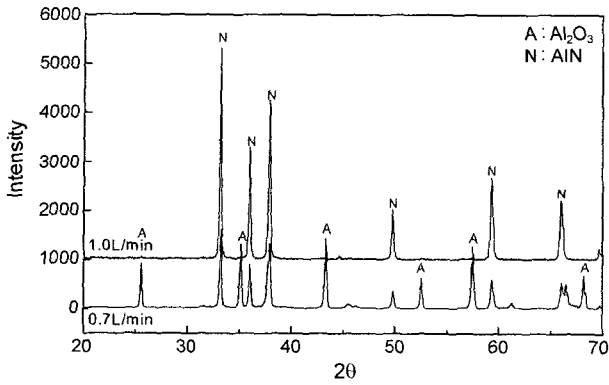


Fig. 2. XRD patterns of AlN synthesis with different N₂ flow rate at 1600°C.

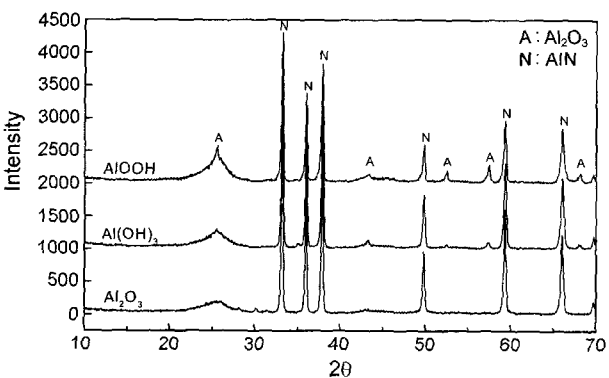


Fig. 3. XRD patterns of AlN heat-treatment at 1600°C different start materials.

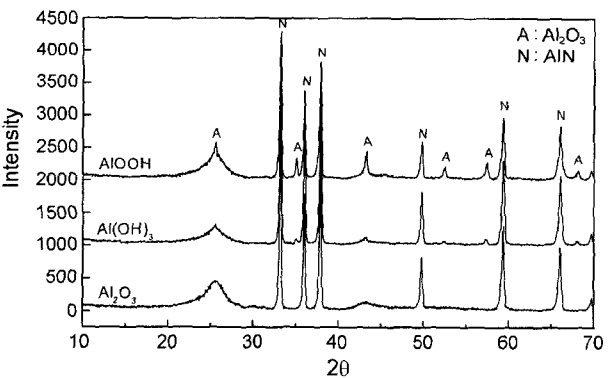


Fig. 4. XRD patterns of AlN heat-treatment at 1650°C different start materials.

랙의 질화반응에 의하여 질화알루미늄이 합성되었으며, 0.7°C/min의 경우 질소 양의 부족으로 카본 블랙의 산화반응이 발생되었음을 XRD를 통하여 확인할 수 있었다. 열처리 온도에 따른 시료들의 정성분석결과를 Figs. 3, 4, 5에 나타내었으며 1600°C, Al₂O₃에서 가장 합성이 잘된 것을 확인하였다. Fig. 6은 첨가제를 넣지 않고, 산화물의 환원반응을 확인하기 위해 예비실험을 행하였다. 첨가되는 불화물이 없는 경우 휘스커를 확인할 수 없었으나 결

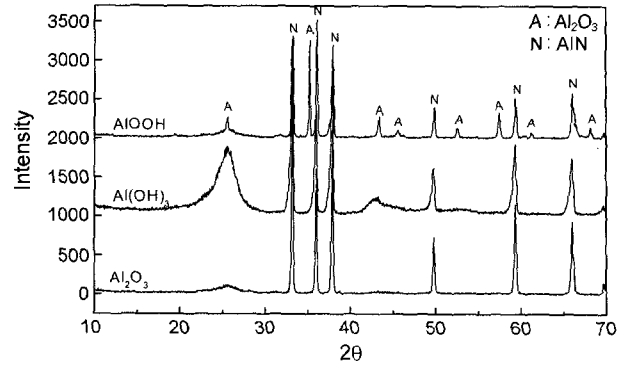


Fig. 5. XRD patterns of AlN heat-treatment at 1700°C different start materials.

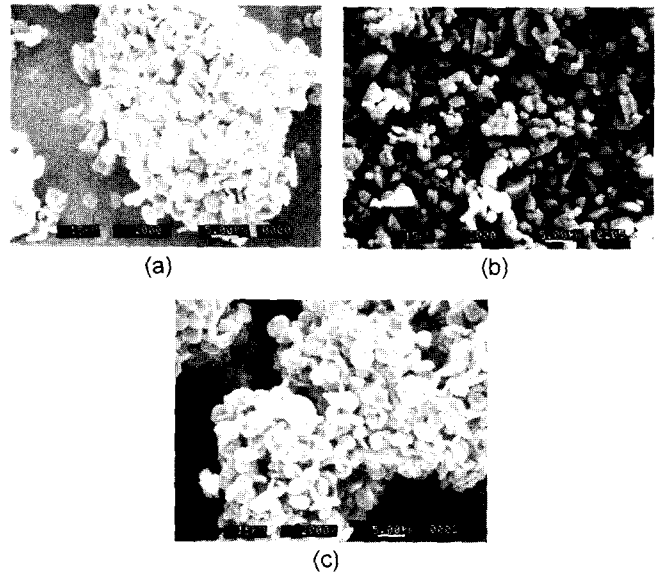


Fig. 6. SEM images of AlN after heat-treatment at 1600°C without additives (a) Al₂O₃, (b) Al(OH)₃, and (c) AlOOH.

정상은 AlN으로 합성되었음을 알 수 있었다.

합성된 질화알루미늄의 잔류탄소의 제거를 위하여 재열처리(600°C, 2 h Holding, 5°C/min)를 하였다. 각각 열처리 전에는 XRD의 정성분석에서 탄소의 잔류에 의한 비정질의 피크가 높게 나타내고 있었으나 재열처리 후에는 비정질의 피크가 존재하지 않는 것을 알 수 있다. Fig. 7에서는 잔존하는 탄소를 탈지한 후 XRD pattern을 확인하였다.

3.2. 첨가제에 따른 휘스커상의 질화알루미늄 합성

Fig. 8은 AlF₃, CaF₂ 그리고 NH₄F를 각각 40 wt% 첨가하여 미세구조를 확인하였다. AlF₃을 첨가제로 사용한 경우에만, 침상형의 질화알루미늄 휘스커들이 성장한 모습을 관찰할 수 있었고, 비록 불화물이지만 CaF₂, NH₄F는 불순물로 작용해 휘스커 합성을 방해하였다. AlF₃의 첨가

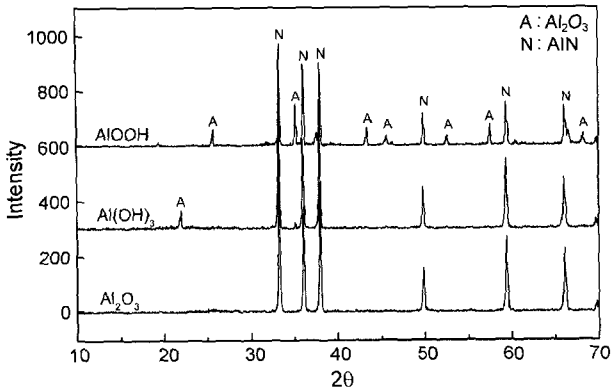


Fig. 7. XRD patterns of remove carbon heat treatment at 600°C.

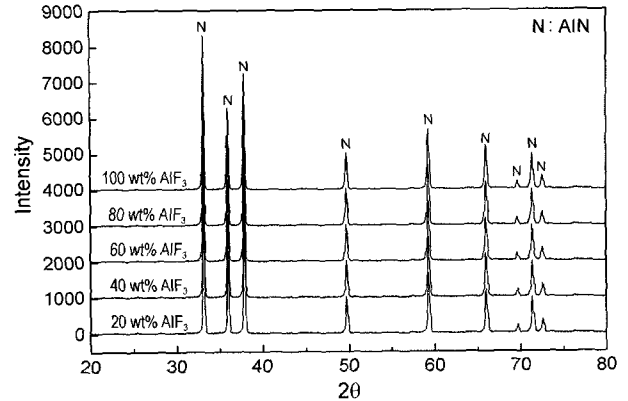


Fig. 9. Different weight percent addition of AlF₃.

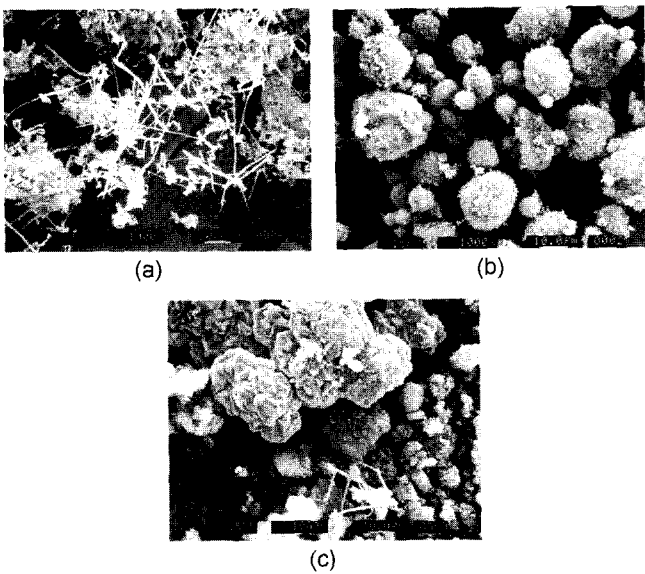


Fig. 8. SEM images of AlN with 40 wt% fluoride (a) AlF₃, (b) NH₄F, and (c) CaF₂.

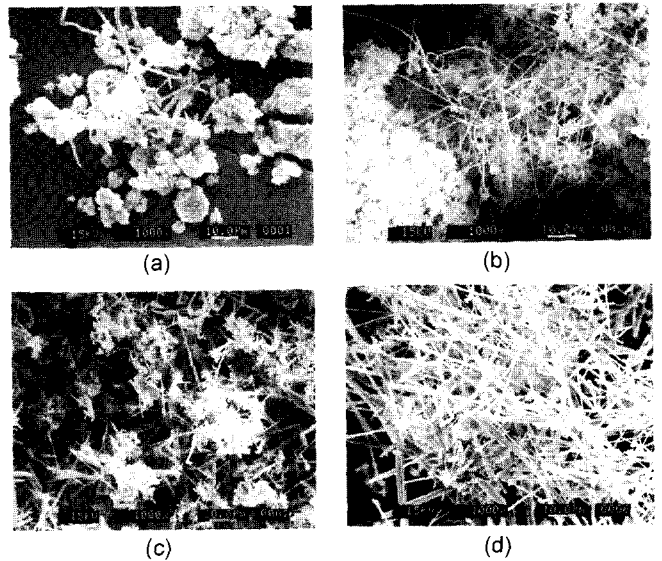


Fig. 10. SEM images of AlN whiskers according to different weight percent of AlF₃ (a) 20 wt% AlF₃, (b) 40 wt% AlF₃, (c) 60 wt% AlF₃, and (d) 80 wt% AlF₃.

량의 변화에 따른 정성분석과 미세구조의 결과를 Figs. 9와 10에 나타내었다. 그 결과 AlF₃의 양이 증가할수록 침상형의 휘스커가 나타나는 정도가 증가하였으며, Fig. 6은 AlF₃을 첨가하지 않았을 때는 휘스커상을 전혀 관찰할 수 없음을 보여주었다. 이는 휘스커의 생성이 기상·고상 반응을 통하여 진행되어지는데 seed 역할을 하는 고상이 존재하지 않기 때문으로 사료된다. 그러나 총량의 95 wt%까지 AlF₃를 증가시켰으나 완전한 침상형의 휘스커를 얻지 못하였는데 이는 지속적인 N₂ gas의 유입에 따라 생성되는 기상들이 분압의 차이에 의해 외부로 흘러나가는 것으로 결론짓고 기상의 모자라는 부분을 보충하기 위하여 액상반응을 더하여 주었다. 조성에 따른 XRD 정성분석 결과는 Fig. 9에 그리고 SEM을 통한 미세구조의 차이는 Fig. 10에 나타내었다.

액상반응을 유도하기 위하여 금속 알루미늄 분말을 사

용하였다. 금속 알루미늄은 660°C에서 액화하므로 전체적인 분위기는 기상·액상·고상 반응이 가능하다. AlF₃는 20 wt%로 일정하게 하고 금속 알루미늄의 양을 5, 10, 15, 20 wt%로 달리하여 차이를 비교하였다. XRD 정성분석 결과는 Fig. 11에 SEM에 의한 미세구조는 Fig. 12에 나타내었다. 금속 알루미늄의 양은 증가시키에 따라 침상형의 휘스커가 더 높은 빈도로 나타나는 것을 확인하였으며 20 wt%를 첨가하였을 경우는 침상형의 휘스커가 감소하고 있음을 관찰하였다. 이는 액상의 양이 과다하게 존재하여 응집에 의하여 휘스커의 성장을 방해하고 있는 것으로 추측된다.

3.3. 온도와 시간에 따른 휘스커상의 질화알루미늄 합성

Figs. 13, 14는 각 조성으로 조합한 시료를 1500, 1550, 1600, 1650, 1700°C의 5가지의 소결온도에서 합성한 시료

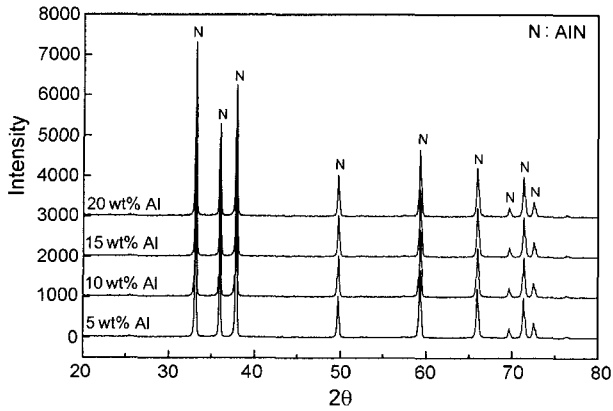


Fig. 11. XRD patterns of AlN whiskers according to different weight percent addition of aluminum.

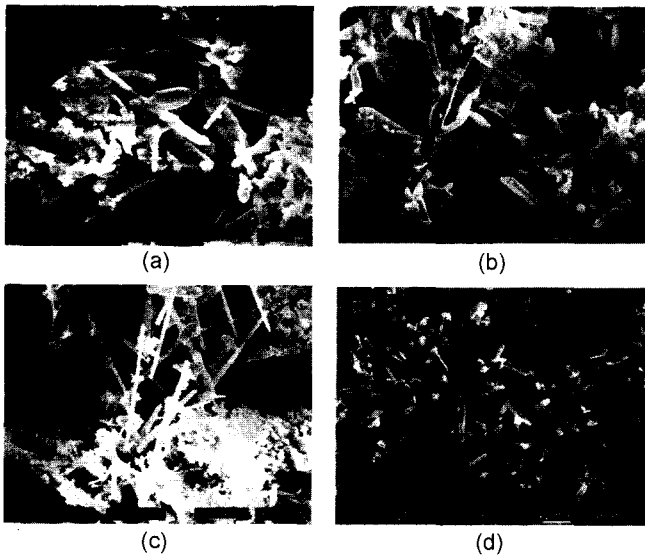


Fig. 12. SEM images of AlN whiskers according to weight percent of aluminum (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, and (d) 20 wt%.

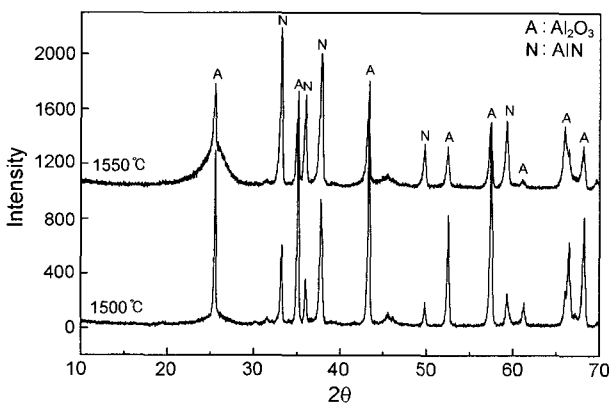


Fig. 13. XRD patterns of AlN prepared at different temperatures.

의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 이 중에서 잔존하는 알루미늄이 없고 침상형의 AlN 휘스커가 가장 잘 발생되는 1600°C에서 1, 5, 8시간 유지하면서 열처리하여 생성된 생성물의 정성분석 및 미세구조 분석을 행하였다.

또한 Fig. 15의 SEM 결과는 질화알루미늄은 1500°C에서 합성되기 시작하여 1600°C까지 질화알루미늄의 휘스커가 점차적으로 증가하였으나, 1650°C 이상의 온도에서는 오히려 침상형의 질화알루미늄의 휘스커가 감소하고

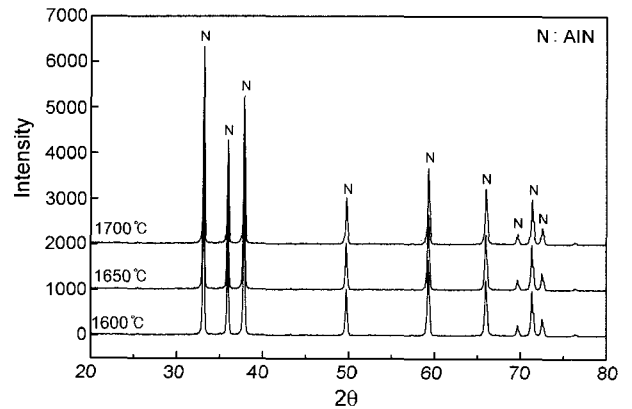


Fig. 14. XRD patterns of AlN prepared at different temperatures.

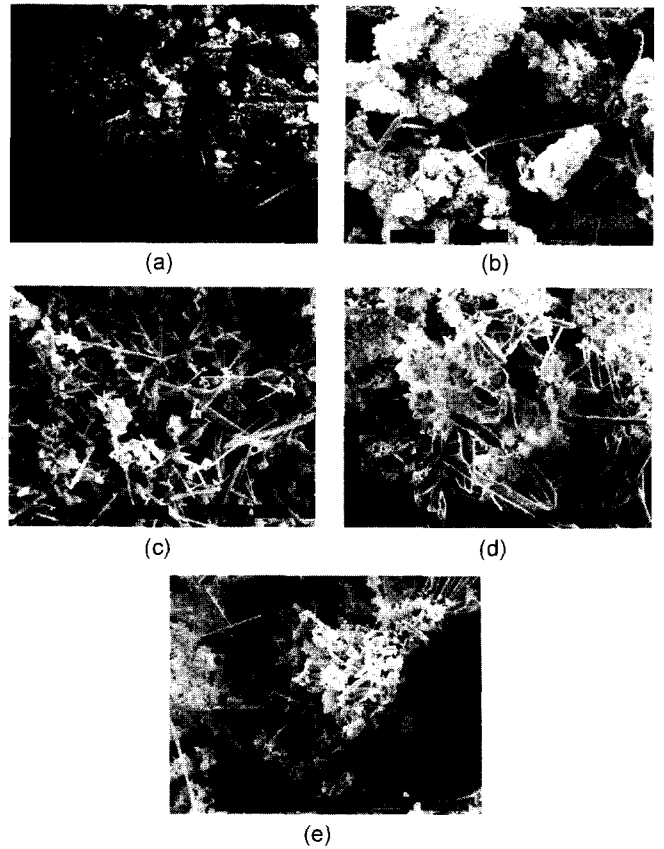


Fig. 15. SEM images of AlN whiskers prepared at (a) 1500°C, (b) 1550°C, (c) 1600°C, (d) 1650°C, and (e) 1700°C.

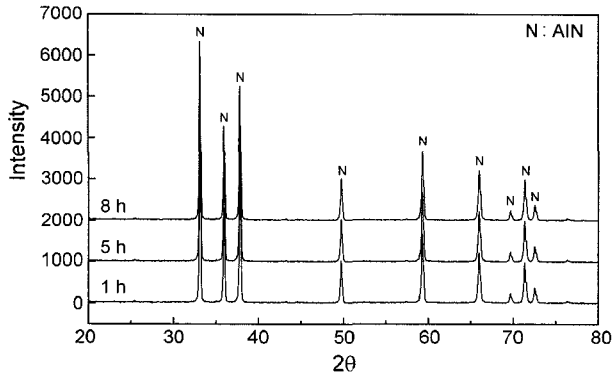


Fig. 16. XRD patterns of AlN whiskers at various holding time.

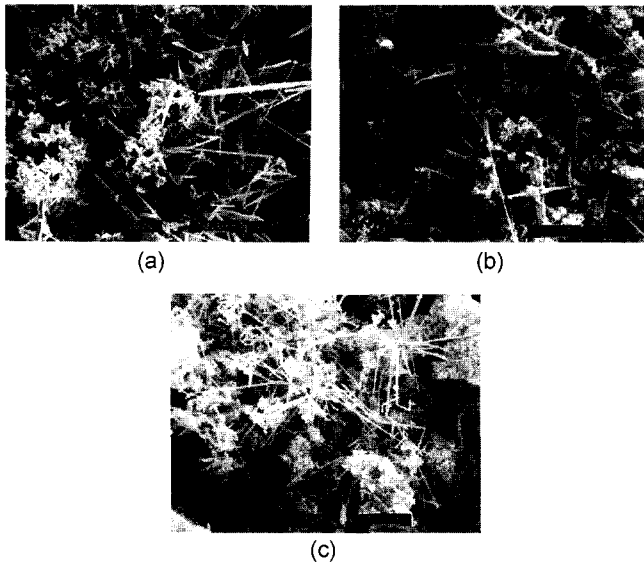


Fig. 17. SEM images of AlN whiskers with various holding time at 1600°C (a) 1 h, (b) 5 h, and (c) 8 h.

있음을 관찰하였다. 이것은 고온에서는 기상반응에 의해 생성된 휘스커가 성장하지 못하는 것으로 판단된다.

Fig. 16은 유지시간에 따른 결정상의 분석을 나타내었으며, 1600°C에서 질화알루미늄을 1, 5, 8시간동안 합성하였을 때 유지시간 5시간의 경우 침상형의 휘스커가 가장 잘 나타나고 있음을 알 수 있었으며(Fig. 17), 그 다음이 1시간과 8시간의 순서였다. 이러한 결과는 고온에서 충분한 유지시간을 통하여 반응이 완전하게 발생되어진다는 것을 의미하며, 5시간 이상으로 더욱 길어지면 고온에서 입간응집현상(소결현상)이 발생에 따라 오히려 기상반응을 방해받게 되고, 이는 침상형 질화알루미늄 휘스커의 발생을 억제한 것으로 생각된다.

3.4. 생성된 질화알루미늄의 EDS분석

Fig. 18에서 합성된 침상형 질화알루미늄의 EDS 분석(Au coating)을 통하여 침상형 부분의 구성 원소가 알루미늄과 질소만으로 구성되었음을 알 수 있다.

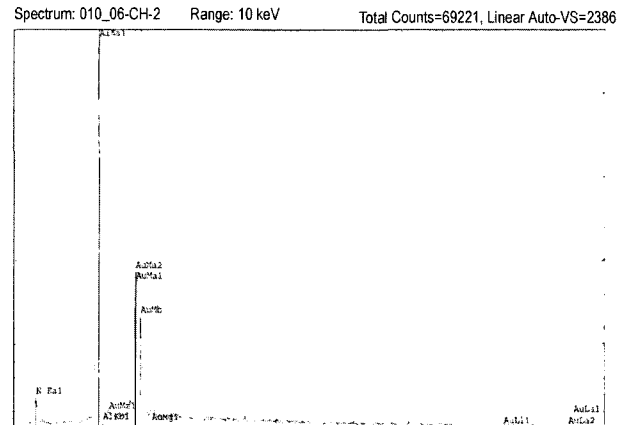


Fig. 18. EDS of aluminum nitride whisker.

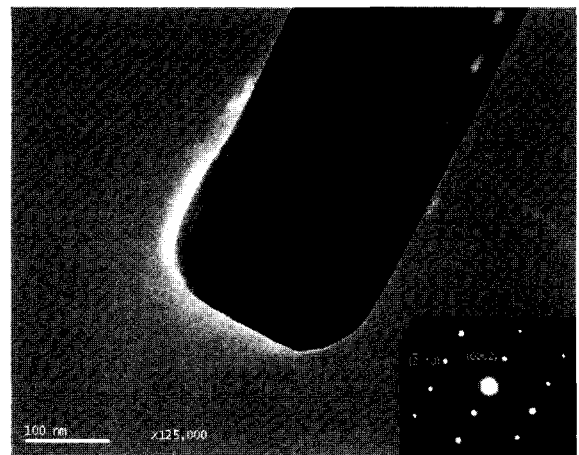


Fig. 19. TEM microphotograph of AlN whisker.

3.5. 생성된 질화알루미늄의 휘스커상 확인

생성된 질화알루미늄의 휘스커상 확인을 위해 TEM을 사용하여 회절패턴을 획득하였다. Fig. 19에서 회절패턴은 오브젝트렌즈에서 동일한 결정면이 한 점으로 포커싱되어 배향된 결정면을 나타내는 단결정의 스팟 패턴 형태를 보이고 있으며, 이는 다결정의 링패턴과 구별되어 생성된 침상형 질화알루미늄이 단결정임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

탄소 환원 질화법에 의하여 고상·기상과 고상·액상·기상의 반응을 이용하여 질화알루미늄의 휘스커상을 합성하였다.

탄소 환원 질화법에 의한 질화알루미늄은 1600°C에서 가장 합성이 잘되었으며 출발 물질을 AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 로 달리하였을 경우 안정상인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 합성이 가장 잘 되었다. 휘스커상을 얻기 위하여 NH_4F , CaF_2 , AlF_3 로 불화물을 달리하여 시험한 결과 AlF_3 를 사용하였을 경

우만이 휘스커상의 미세구조를 얻을 수 있었으며, AlF_3 의 증가에 따라 미세구조에서 휘스커상의 생성은 증가함을 확인할 수 있었다. 액상반응물질인 금속 aluminum을 첨가하였을 때 총 분말량의 15 wt%까지 미세구조에서 휘스커상의 형성에 도움을 주었으나 그 이상에서는 응집에 의한 휘스커상의 감소를 가져왔다. 휘스커상의 미세구조는 $1600^\circ C$ 5시간의 유지시간에서 가장 잘 나타났으며, 휘스커상은 $1500^\circ C$ 에서 발견되기 시작하여 $1700^\circ C$ 에서는 응집에 따른 휘스커상의 감소가 확인되었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 경남대학교 학술연구 조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. K. Lee, "Ceramics Material(in Kor.)," 327-29, Bando, 1996.
2. J. C. Schuster, "The Ternary System Ti-Al-N," 6th World Conference on Ti. 1633, 1988.
3. W. D. Munz, "Titanium Aluminum Nitride Films," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A4** [6] Nov/Dec, 2717 (1986).
4. O. Knotek, "Industrial Deposition of Binary, Ternary and Quaternary Nitrides of Ti, Zr, Al," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A5** [4] Jul/Aug, 2173 (1987).
5. The Korean Institute of Metals and Materials, Powder Metallurgy 1981.
6. H. Suguk, Y. Tomokiyo, Y. Suyama, and H. Saitok, "Preparation of Ultrafine Mullite Powder from Metal Alkoxides," *Yogyo Kyukaishi*, **93** [9] 577-80 (1985).
7. "Annual Minerals Review : Aluminum Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73** [6] 77 (1994).
8. L. M. Sheppard, "Aluminum Nitride: A Versatile but Challenging Material," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** [11] 1801-12 (1990).
9. N. Kuramoto, *et al.*, "Development of Translucent Aluminum Nitride Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** [4] 883-87 (1989).
10. A. V. Virkar, *et al.*, "Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [11] 2031-42 (1989).