

산화알루미늄 분말의 탄소열환원 및 직접 질화반응을 통한 질화알루미늄 나노분말의 합성

서경원^{a,b} · 이승용^b · 박종구^{b,*} · 김성현^a

고려대학교 화공생명공학부, 한국과학기술연구원 나노재료연구센터

Synthesis of Aluminum Nitride Nanopowders by Carbothermal Reduction of Aluminum Oxide and Subsequent In-situ Nitridization

Kyung Won Seo^{a, b}, Seong Yong Lee^b, Jong-Ku Park^{b,*} and Sunghyun Kim^a

^aDepartment of Chemical and Bio-Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

^bNano-materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 13, 2006; Accepted December 13 2006)

Abstract Aluminum nitride (AlN) nanopowders with low degree of agglomeration and uniform particle size were synthesized by carbothermal reduction of alumina and subsequent direct nitridization. Boehmite powder was homogeneously admixed with carbon black nanopowders by ball milling. The powder mixture was treated under ammonia atmosphere to synthesize AlN powder at low temperature. The effect of process variables such as boehmite/carbon black powder ratio, reaction temperature and reaction time on the synthesis of AlN nanopowder was investigated.

Keywords : Synthesis, Aluminum nitride, Nanopowders, Carbothermal reduction, Nitridization

1. 서 론

질화알루미늄(aluminum nitride, AlN)은 전기적으로 부도체이면서도 높은 열전도도를 갖고 있는 물질이다(200 W/mK). AlN의 이러한 물성은 빠르게 고집적화, 고출력화되고 있는 전자소자, 전자기기의 작동시 발생하는 열을 효과적으로 제거하는데 긴요하게 활용될 수 있다. 열 방출재료로 많이 쓰이는 열전도도가 높은 대부분의 물질은 금속이기 때문에 전기적인 절연이 필수적으로 필요한 번거로움이 있다. 반면에 전기 절연성이 좋은 세라믹 소재들은 열전도도가 낮아서 발생된 열을 효과적으로 제거하는데 한계가 있다. 열 방출소재를 실리콘 소자와 접합할 때나 사용 중 열이 발생할 때 두 소재 간의 열팽창계수 차이에 따라 접합계면에서 응력이 발생할 수 있다. AlN의 열팽창계수($4.6 \times 10^{-6}/K$)는 실리콘의 열팽창계

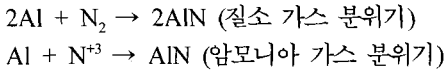
수($4.2 \times 10^{-6}/K$)와 비슷하여 접합계면에서의 열 응력이 문제되지 않는다¹⁾.

열방출 소재로 사용하는 AlN은 주로 분말 형태의 AlN을 원하는 형상으로 성형한 후 고온에서 소결하여 치밀화시킨 소결체이다. 따라서 AlN 소결소재의 열전달 특성은 최종 소결체의 물성에 따라 결정되는바, 치밀화 정도가 높아야 하고 열전달 특성에 나쁜 영향을 미치는 산소, 탄소 등의 성분이 적어야 한다. AlN 소결체에 요구되는 이러한 특성들은 소결공정의 제어뿐만 아니라 소결체 제조의 원료가 되는 AlN 분말 특성의 엄격한 제어를 필요로 한다. 열전달 특성이 우수한 AlN 소결체를 얻기 위해서는 순도가 높고 비교적 낮은 온도에서 치밀화될 수 있는 입자 크기가 작은 AlN 분말이 필요하다(통상의 AlN 소결체는 1700~2100°C에서 제조함). 즉 성형성과 소결성이 좋은 고순도의 AlN 미세분말을 합성하는 것이

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5492; E-mail : jkpark@kist.re.kr]

필요하다^{2,3)}.

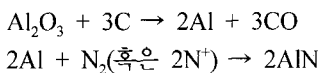
AlN 분말을 제조하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 첫째 방법은 금속상의 알루미늄을 직접 질화시키는 방법이다. 알루미늄 분말을 800°C 이상의 고온과 질소 혹은 암모니아 가스 분위기에서 아래의 식과 같이 반응시켜 직접 질화시키는 방법이다.



암모니아 가스는 고온에서 $2NH_3 \rightarrow 2N^{+3} + 6H^+ \rightarrow N_2 + 3H_2$ 의 반응을 거쳐 질소 gas와 수소 gas로 분해된다. 반응 도중 생성되는 질소 이온은 대단히 활성이 강한 상태이기 때문에 안정한 질소 가스(N_2)로는 얻을 수 없는 질화반응을 쉽게 일으킨다.

알루미늄의 용점은 660°C로 질화반응 온도보다 낮기 때문에 응집이 심한 AlN이 형성되기 쉽다. (반응 온도까지 가열하는 동안 분말 혹은 알루미늄 덩어리의 표면부터 질화반응이 진행되기 때문에 용해한 알루미늄을 질화시키는 것과는 다르다.) 응집된 형태로 합성된 AlN을 기계적으로 분쇄하여 미세한 AlN 분말을 제조한다^{4,6)}.

둘째 방법은 산화알루미늄인 알루미늄(Al_2O_3) 분말을 탄소분말과 혼합한 후 고온의 질소 분위기에서 가열하여 탄소열환원(carbothermal reduction)을 유도하고 환원된 알루미늄을 곧바로 질화(nitridization)시키는 방법이다.



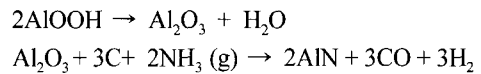
통상 탄소열환원 반응을 유도하기 위해서는 1200~1850°C 정도의 고온과 함께 3~48시간 범위의 다양한 처리시간이 소요된다. 간혹 탄소 공급원으로서 탄소분말 대신 탄화수소계 가스를 사용하기도 한다. 탄소열환원 반응 후 AlN 분말 내에 잔류하는 일부 탄소 성분은 대기 중 600~900°C에서 산화시켜 제거한다. 탄소 성분을 대기 중에서 가열하여 제거하는 동안 AlN 분말(주로 분말 표면)이 일부 산화될 수 있다. 이 방법으로는 대략 평균직경 2 μm 내외의 AlN 분말을 제조할 수 있다⁷⁻⁹⁾.

위의 두 방법 외에도 다양한 AlN 분말을 제조하는 방법이 있을 수 있지만 효율성(경제성)에 문제가 있다. 또한 위의 두 방법은 직경 2 μm 이하의 미세

한 AlN 분말, 특히 나노미터 크기(대략 100 nm 이하)의 AlN 나노분말을 제조하기에는 무리가 있다. 본 연구에서는 통상적인 탄소열환원법을 이용하여 AlN 나노분말을 제조하는데 필요한 공정조건에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

원료분말인 보헤마이트(boehmite($AlOOH$); Sasol North America Inc.) 분말과 카본블랙(Korea Carbon Black) 분말을 1:0.3~1:4.8의 비율(무게비)로 혼합하였다. 분말의 혼합은 아래의 식을 기초로 하였으며 여분의 카본블랙 분말을 투입하였다(표 1).



알루미늄과 볼과 무수알콜을 이용하여 혼합한 분말을 24~72시간 동안 습식으로 밀링(milling)하였다. 밀링한 혼합분말은 70~80°C의 대기 중에서 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 담아 알루미늄 튜브 속에 장입하고 900~1100°C 범위에서 1~3시간 동안 처리하였다. 처리 분위기로는 900°C 이하에서는 질소 가스(0.1 slm), 900°C 이상에서는 암모니아 가스(1~3 slm)를 이용하였다.

합성한 AlN 분말의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM; Technai G2, FEI)으로 관찰하였다. AlN 나노분말의 상(phase)은 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, Bruker D8 Advance)를 써서 분석하였다(40 KV, 40 mA; Cu Kα 타겟, Ni filter). 합성분말의 비표면적은 액체질소

표 1. 각 혼합비율에 있어서의 카본블랙 잉여량

Carbon black (보헤마이트 1에 대한 무게 비율)	Amount of excess carbon (%) (양론비(100)에 대한 상대 잉여량)
0.3	100
0.6	200
1.2	400
1.8	600
2.4	800
3.0	1000
4.8	1600

흡착을 이용한 BET법으로 측정하였다. 알루미늄으로부터 AlN 상으로의 상변태 정도를 정량화하기 위하여 X-선 회절곡선에서 바탕값(background)을 제거한 다음 AlN(100) 곡선과 γ -Al₂O₃(220) 곡선의 상대 회절강도 ($I_{AlN(100)}/I_{Al_2O_3(220)}$)를 비교하였다. (AlN 상의 분율이 늘어날수록 γ -Al₂O₃(220) 곡선의 강도는 낮아지며 $I_{AlN(100)}/I_{Al_2O_3(220)}$ 의 비는 급격히 증가한다. 질화반응이 완전히 끝난 경우는 γ -Al₂O₃(220) 곡선의 강도는 '0'이기 때문에 $I_{AlN(100)}/I_{Al_2O_3(220)}$ 의 비는 무한대로 발산한다.)

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 원료

보헤마이트와 카본블랙의 원료분말 및 분쇄한 혼

합분말의 형상을 그림 1에 제시하였다. 분쇄 전 보헤마이트 분말은 직경 50 μ m 이상의 큰 응집체를 형성하고 있었으며 카본블랙 분말은 평균직경이 20 nm 이었다. 24시간 밀링하는 동안 보헤마이트 분말은 직경 2 μ m 정도로 파쇄되었고, 카본블랙 분말과 균일하게 혼합되었다.

보헤마이트(AlOOH)는 탈수반응(dehydration, $2AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$)을 거쳐 알루미나 (Al₂O₃)로 변하고, 가열온도가 높아짐에 따라 알루미나의 상이 달라진다. 그림 2는 본 실험에서 사용한 보헤마이트 분말을 가열하면서 상이 변하는 거동을 관찰한 고온 X-선 회절분석(high temperature X-ray diffraction) 결과이다. 보헤마이트 분말은 저온(400~500°C)에서 다소 결정성이 나빠졌다가 1050°C 부근에서 분

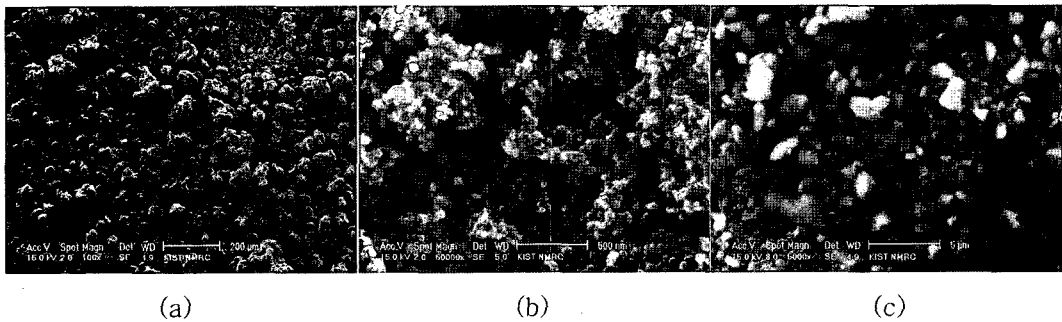


Fig. 1. SEM images of the reactant powders: (a) boehmite, (b) carbon black, (c) boehmite-carbon black powder mixture after 24h ball milling.

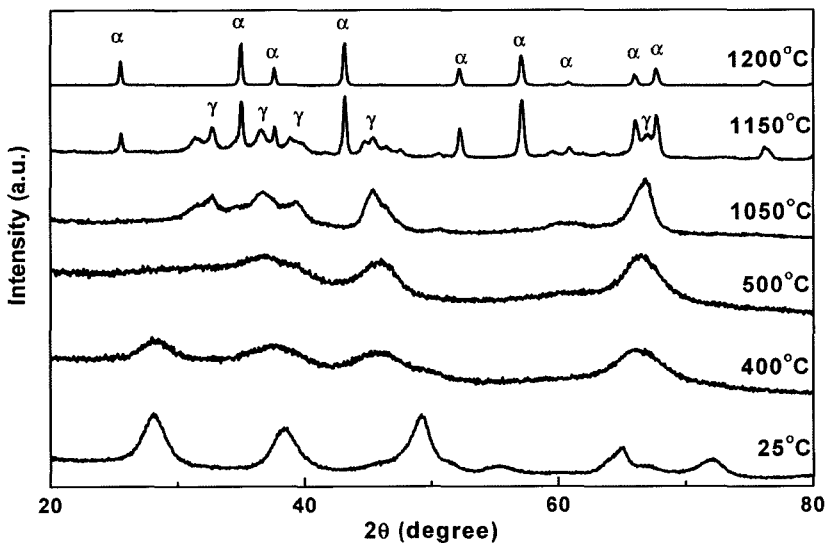


Fig. 2. Phase evolution during isochronal heating of boehmite powder in the air.

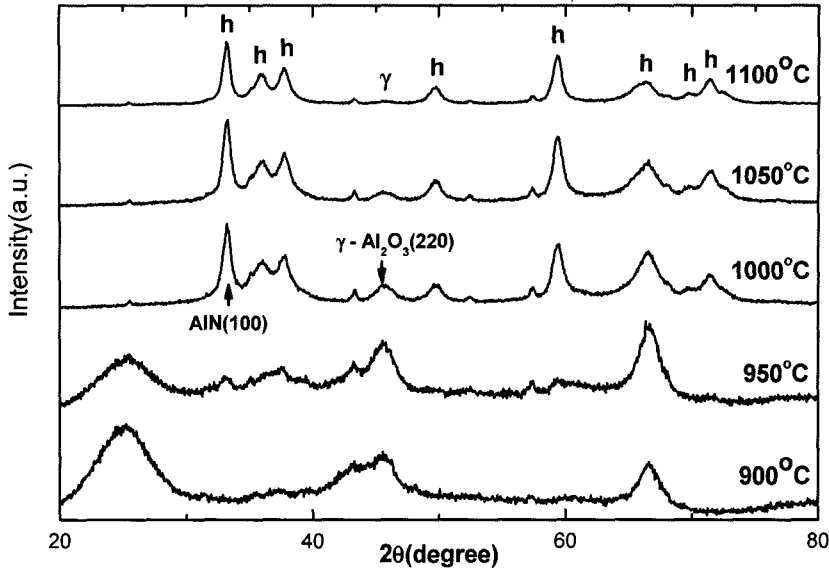


Fig. 3. Phase evolution in the powder mixture with 1600% excess carbon black treated at each temperature for 1h (specimen weight = 0.5 g; flow rate of NH_3 = 2 slm).

해되어 감마 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 형성하였다. 1150°C에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 알파 알루미늄($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)로 일부 변태하였고 1200°C에서 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 변태하였다.

3.2. AlN 생성온도

AlN 생성온도를 확인하기 위하여 보헤마이트와 카본블랙 분말의 혼합비율을 1:4.8, 즉 1600% 카본블랙 분말 초과조성으로 고정하였다. 72시간 동안 밀링한 혼합분말 0.5g을 암모니아 유량 2slm, 900~1100°C 범위에서 50°C 간격으로 온도를 변화시키면서 구성상이 변하는 것을 관찰하였다(그림 3). 950°C에서부터 육방정 AlN(hexagonal AlN)이 생성되기 시작하였으며 1100°C에서 질화반응이 완료되었다. 이 결과는 Yamakawa¹⁰⁾는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 이용한 Yamakawa¹⁰⁾, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 이용한 Suehiro⁸⁾의 AlN 합성결과(프로판가스와 암모니아 가스를 이용)에 비하여 약 100-200°C, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 카본블랙을 이용하여 질소 분위기에서 진행한 Wang¹¹⁾의 실험에 비해서는 700-800°C 정도 낮은 온도에서 합성된 것이다. 이렇게 합성온도가 낮아진 원인은 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 잉여 탄소량이 증가함에 따라 보헤마이트 입자 사이에 위치하는 탄소분말 입자들의 수가 증가함으로써 환원에 필요한 탄소 성분과의 접촉이 보다 원활해지고,

보헤마이트 입자 간의 간격이 멀어지게 됨으로써, 알루미늄으로의 환원 후 용융 상태인 알루미늄의 응집을 방지할 수 있게 된다. 따라서 반응에 참여하는 알루미늄 용융입자의 전체적인 비표면적을 유지시켜 낮은 온도에서도 반응이 빠르게 진행될 수 있게 한다. 다른 이유로는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 또는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 반응물로써 사용하는 경우보다 보헤마이트가 가수분해되면서 생성되는 알루미늄은 활성화된 표면을 갖기 때문에 환원반응에 보다 용이한 것을 생각할 수 있다.

그림 3의 X선 회절분석 곡선으로부터 각 처리온도에서의 AlN(100) 면과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(220)$ 면의 상대 회절강도를 정량화한 결과를 그림 4에 나타내었다. AlN 상은 950°C 이상의 온도에서 생성되기 시작하며 반응온도가 높아짐에 따라 합성속도가 빨라졌다. 반응온도 상승에 따라 합성속도가 빨라지는 것은 일반적인 반응속도론에 따른 설명(온도 효과) 외에 질소공급원으로 사용한 암모니아 가스의 분해반응에 기인하기 때문으로 해석할 수 있다. 암모니아 가스는 대략 900°C 이상에서 질소(N_2)와 수소(H_2) 가스로 분해되고 온도가 높아질수록 분해가 빨라진다. 따라서 온도가 높아질수록 질화반응에 필요한 질소이온(N^{3+})의 공급이 원활해져 질화반응이 촉진된다. 1100°C에서 $I_{\text{AlN}(100)}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3(220)}$ 의 비는 17.4였다. (정성

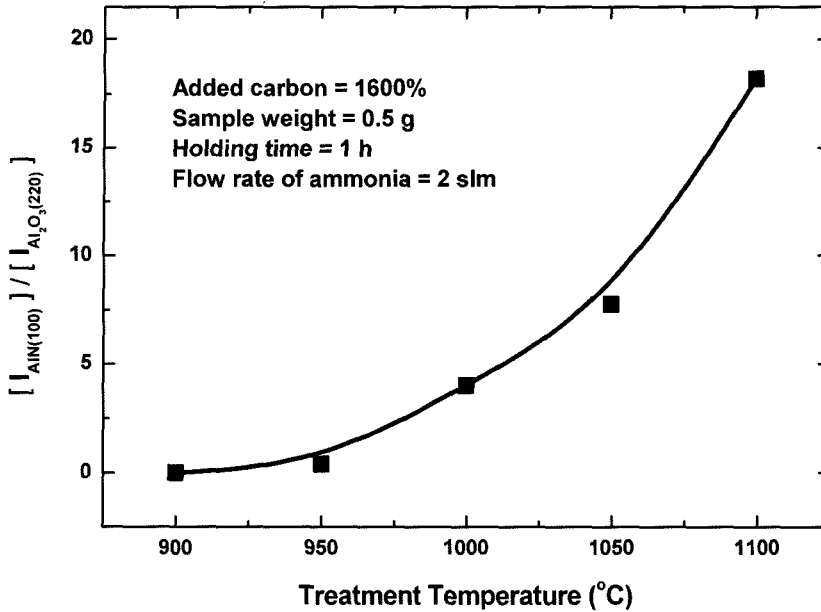


Fig. 4 Change of relative intensity of AlN (100) against $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (220) in the powder mixture with 1600% excess carbon black treated at each temperature for 1h (flow rate of NH_3 = 2 slm).

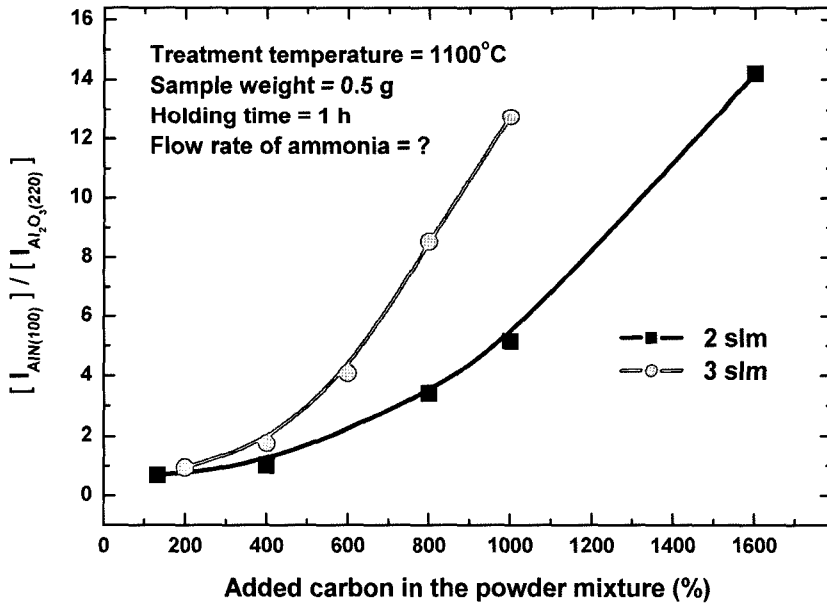


Fig. 5 Change of relative intensity of AlN (100) against $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (220) in the powder mixture with 200-1600% excess carbon black treated at 1100°C temperature for 1h.

적으로는 $I_{\text{AlN}(100)} / I_{\text{Al}_2\text{O}_3(220)}$ 의 값이 14 이상에서 반응이 거의 끝난 것으로 보였다. 따라서 본 연구에서는 $I_{\text{AlN}(100)} / I_{\text{Al}_2\text{O}_3(220)}$ 의 값이 14 이상인 경우 질화반응이 종료된 것으로 간주하였다.)

3.3. 혼합물의 조성 and 암모니아 유량의 영향

그림 5는 혼합분말 내 카본블랙 분말의 비율이 AlN 합성에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 보헤마이트와 카본블랙 분말의 혼합비율을 1:0.3~1:4.8

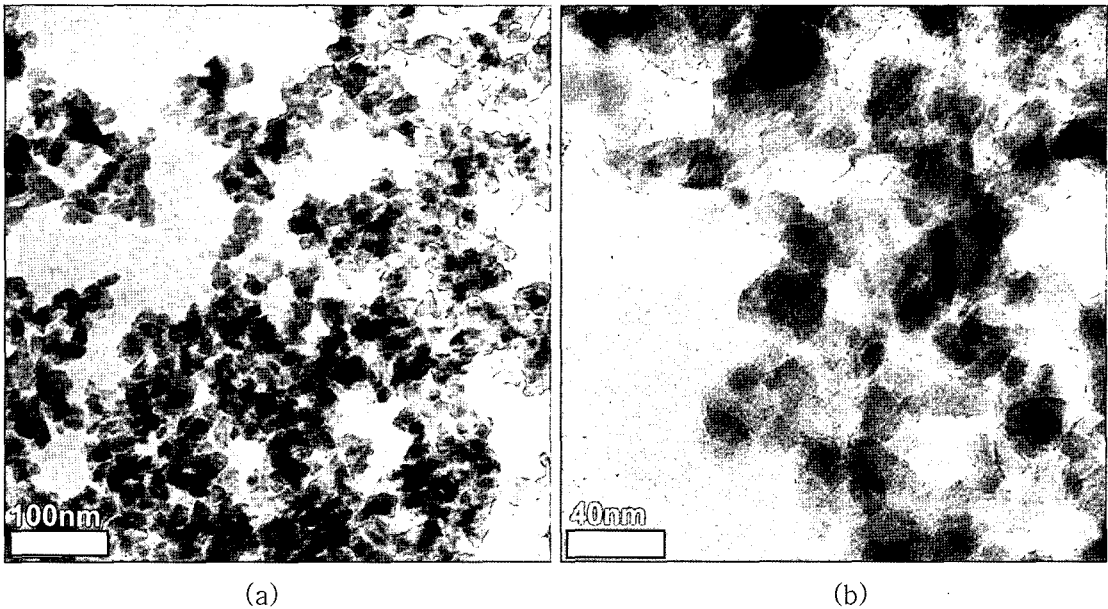


Fig. 6 TEM images of AlN powder: (a) low magnification and (b) high magnification.

범위에서 변화시켜 24시간 동안 밀링한 혼합분말 0.5g을 취하여 1100°C에서 1시간 동안 암모니아 유량 2~3 slm의 조건에서 처리하였다. 암모니아 유량을 2 slm으로 제어한 경우 1:4.8, 즉 1600% 카본블랙 조건에서 순수 AlN이 합성되었다. 암모니아 유량을 늘려 3 slm으로 제어한 경우에는 1:3, 즉 1000% 카본블랙 조건에서 순수 AlN이 합성되었다.

카본블랙 분말의 분율이 늘어날수록 AlN 합성속도가 증가하는 것은 앞서 설명한 바 있는 카본블랙 분말 함량이 늘어날수록 합성되는 온도가 낮아지는 것과 맥을 같이 하는 결과이다. 알루미늄 분말 사이를 채우고 있는 카본블랙 분말의 양이 늘어날수록 알루미늄 분말입자 간 거리가 멀어지기 때문에 환원된 알루미늄 액상 입자들은 합체되지 못한다. 서로 떨어져 있는 알루미늄 입자들을 높은 비표면적을 갖기 때문에 상대적으로 빠르게 질화된다. 특히 암모니아 유량이 3 slm인 경우 AlN으로의 반응이 훨씬 빠르게 진행되었다. 이는 같이 온도에서 같은 시간 동안 처리한 경우 암모니아 유량(공급량)이 많아질 경우 알루미늄의 질화에 필요한 활성이 강한 질소원(이온)의 양이 상대적으로 늘어남으로써 충분한 질화 반응이 진행되기 때문으로 생각된다.

그림 6은 1:4.8 혼합분말을 이용하여 암모니아 유량 2 slm의 조건으로 합성한 순수 AlN 나노분말의 형상을 관찰한 TEM 사진이다. AlN 분말입자는 약간 각진 모양을 갖고 있으며, 거의 일정한 크기(평균 직경 약 30 nm)를 갖고 있다. TEM 관찰에서 입자 형태로 잔류하는 탄소성분은 확인할 수 없었다. AlN 분말의 비표면적은 68.37 m²/g이었으며 이 값을 이용하여 계산한 분말입자의 직경은 약 28 nm이다. TEM으로 관찰한 분말입자 크기와 비표면적으로부터 계산한 분말입자의 크기가 거의 같은 것으로부터 본 연구에서 합성한 AlN 나노분말이 매우 낮은 응집도를 갖고 있음을 확인할 수 있다.

3.4. 혼합분말의 투입량과 반응시간의 영향

보헤마이트와 카본블랙의 혼합비율을 1:3, 즉 1000% 인여 탄소분말을 가진 혼합분말을 3g을 장입하고 1100°C, 암모니아 유량 3 slm의 조건에서 1-3 시간 동안 처리하였다. 1100°C에서 처리시간에 따른 반응성을 나타내기 위해 앞의 경우와 같은 조건으로 회절강도를 비교하여 반응성을 살펴보았다(그림 7). 0.5g을 장입한 경우 1시간 유지하는 동안 순수한 AlN이 합성되었으나(그래프 내 표시 참조), 혼합분말의 양을 3g으로 증가시킨 경우 3시간이 경과한 후

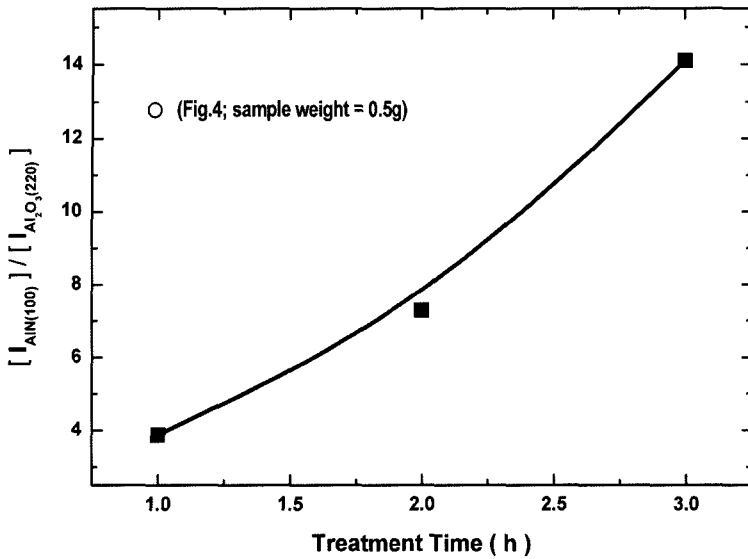


Fig. 7. Change of relative intensity of AlN (100) against γ -Al₂O₃ (220) in the powder mixture with 1000% excess carbon black treated at 1100°C temperature for 1-3h (specimen weight = 3 g; flow rate of NH₃ = 3 slm).

반응이 거의 종료되었음($I_{\text{AlN}(100)}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3(220)}$ 의 비가 14 이상)을 관찰할 수 있었다. 투입하는 혼합분말의 양이 증가함에 따라 반응에 필요한 질소이온의 양도 함께 증가하여야 하므로 반응이 종료되는 시간이 길어질 수 밖에 없기 때문으로 해석된다.

4. 결 론

알루미나 혹은 알루미늄 대신에 보헤마이트 분말을 카본블랙 분말과 함께 원료로 사용하고 암모니아 가스를 질소공급원으로 하여 탄소열환원에 이은 질화반응을 직접 유도하여 실험한 결과 기존의 결과보다 낮은 온도인 900-1100°C 영역에서 AlN 나노분말을 합성하였다. 원료인 혼합분말에서 잉여탄소의 양이 많을수록, 암모니아의 유량이 많을수록, 반응온도가 높을수록 AlN 생성반응이 빠르게 진행되었다. 합성한 AlN 나노분말은 직경이 약 20-30 nm이었으며 응집도가 낮았으며 크기가 균일하고, 약간 작진 모습을 갖고 있었다. 과잉으로 첨가한 카본블랙 분말은 알루미늄 용액 입자의 응집을 방지하여 균일한 AlN 합성반응을 유도하는데 대단히 중요한 역할을 하며 균일한 AlN 나노분말 입자 형성에 기여하는 것으로 해석하였다.

참고문헌

1. I.V. Nicolaescu, G.T. Ardos and R.E. Riman: J. Am. Ceram. Soc., **77**, 2265 (1994) 2265.
2. P.M. Lundquist, W.P. Lin and Z.Y. Xu: Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 1085.
3. Y. Baik and R.A.L. Droew: Key Eng. Mater., **122** (1996) 533.
4. Yu Qiu and Lian Gao: J. European Ceram. Soc., **23** (2003) 2015.
5. Qinghong Zhang and Lian Gao: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 415.
6. J.M. Haussonne, J. Lostec and J.P. Bertot: Am. Ceram. Soc. Bull., **72** (1993) 84.
7. J.C. Kuang, C.R. Zhang, X.G. Zhou, Q.C. Liu and C. Ye: Mater. Lett., **59** (2005) 2006.
8. T. Suehiro, N. Hirotsaki and K. Komeya: Nanotechnology, **14** (2003) 487.
9. J. Tatami, K. Komeya and T. Meguro: J. European Ceram. Soc., **26** (2006) 2413.
10. T. Yamakawa, J. Tatami, T. Wakihara, K. komeya and T. Meguro: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 171.
11. J. Wang, W.L. Wang, P.D. Ding, Y.X. Yang, L. Fang, J. Esteve and M.C. Polo: Diamond and Related Materials, **8** (1999) 1342.