Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 15, No. 6, 2008

화학기상공정을 이용한 나노질화알루미늄 분말 합성

피재환* · 박종철 · 김유진 · 황광택 · 김수룡
요업(세라믹)기술원 산업도자팀

Synthesis of Nano-size Aluminum Nitride Powders by Chemical Vapor Process

Jae-Hwan Pee*, Jong-Chul Park, YooJin Kim, Kwang-Taek Hwang and SoRyong Kim
Advanced Ceramic Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology,
30 Gyeongchung Rd. Sindun-myeon, Icheon-si, Gyeonggi-do, 467-843, Korea
(Received October 27, 2008; Accepted December 3, 2008)

Abstract Aluminum nitride (AlN) powders were prepared by the chemical vapor synthesis (CVS) process in the $AlCl_3$-NH_3-N_2 system. Aluminum chloride ($AlCl_3$) as the starting material was gasified in the heating chamber of 300°C. Aluminum chloride gas transported to the furnace in NH_3-N_2 atmosphere at the gas flow rate of 200-400 ml/min. For samples synthesized between 700 and 1200°C, the XRD peaks corresponding to AlN were comparatively sharp and also showed an improvement of crystallinity with increasing the reaction temperature. In additions, the average particle size of the AlN powders decreased from 250 to 40 nm, as the reaction temperature increased.

Keywords : AlN, Nitridation, Chemical vapor synthesis, $AlCl_3$-NH_3-N_2 system

1. 서 론

질화알루미늄(AlN, Aluminum nitride)은 높은 열전도성, 실리콘과 유사한 열팽창계수, 높은 전기 절연성의 특징을 갖는 기능성 세라믹스이다. 반도체 칩의 고직접화에 따른 방열 특성, 반도체 제조 전용 부재로서의 성능 고도화 등을 배경으로 반도체 분야에서 AlN의 수요가 성장하고 있다. 이에 따라 질화알루미늄의 열전도성 개선과 미립화에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1].

질화알루미늄의 일반적인 합성방법은 크게 세 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 산화알루미늄(Al_2O_3)을 출발 물질로 하고 탄소(Carbon)을 첨가한 분말을 1800°C의 질소분위기에서 질화시키는 탄소열환원반응(Carbothermal reduction reaction)법이다[2]. 이 방법은 열처리 후에도 탄소가 잔존하여 이것을 제거하기 위한 추가적인 열처리 공정이 필요하게 된다. 출발물질인 산화알루미늄의 입자크기와 순도에 따라 최종 질화물의 입도, 순도, 열전도도는 크게 영향을 받는다.

두 번째 방법은 알루미늄 금속과 질화알루미늄을 혼합한 분말을 고압질소분위기에서 고온으로 자전합성하는 고온 자전합성법(SHS, Self-propagating high-temperature synthesis)이 있다[3]. 3000°C 이상의 고온반응에 의해 합성된 후 질화알루미늄은 괴(lump) 형태로 얻어진다. 이렇게 얻어진 괴는 소결체 덩어리이기 때문에 분쇄하는 과정에서 분쇄 미디어인 알루미나 볼 등이 마모되면서 불순물로 혼입되어 분말의 순도를 낮춘다. 또한 고온에서 빠르게 반응이 일어나기 때문에 합성되는 온도 및 합성속도의 제어가 어렵다. 합성속도 제어가 힘들기 때문에 입자가 이상성장하고 이에 따라 분말의 미세화가 어렵다. 고온자

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1426; E-mail : pee@kicet.re.kr]

전합성법에서는 표면에서 내부로 질화되기 때문에 질화반응이 빠르게 일어날 경우 알루미늄 금속 층이 생성되어 질소 가스의 내부 침투를 방해하고 균일한 질화반응을 어렵게 한다. 이에 따라 최종 질화물의 내부에는 미반응 알루미늄 금속이 잔존하는 경우가 있다. 이러한 불균일한 입자크기 및 불순물들은 최종 질화물 분말의 물성과 특성 감소에 큰 영향을 준다[4].

세 번째 방법은 출발물질인 염화알루미늄을 기상으로 만들어 이를 질소 및 암모니아 가스 분위기에서 질화하는 기상합성법이다[5-6]. 출발물질을 기상으로 상변화시킨 후 질화열처리하기 때문에 미립분말의 합성이 가능하다. 그러나 기존의 연구들은 질화된 미립분말을 증착포집 방식으로 획득하기 때문에 분말 획득에 어려움이 있다. 또한 합성반응 중 염화암모늄(NH_4Cl)이 부산물로 생성되기 때문에 이를 제거하기 위한 추가 열처리 공정이 필요하다.

비산화물계인 질화물은 고온, 고압의 공정이 필요한 난소결재이다. 기존의 산화물 소결에서는 고비표면적을 가진 미립 분말의 경우 소결이 촉진되는 것으로 알려져 있다. 입자들의 비표면적을 감소시켜 표면에너지를 저하시킴으로서 소결반응이 촉진되는 것이다. 이와 마찬가지로 질화물도 미립분말로 제조하면 소결특성을 향상시킬 수 있다. 또한 방열부품 및 소재들의 소형화, 박막화 경향에 따라 소재의 미립화 요구는 계속되고 있다.

또한 기존의 질화알루미늄 합성법들은 잔존하는 탄소, 알루미늄 금속, 산화알루미늄 등으로 인해 최종 질화물들의 순도를 떨어뜨린다. 이는 질화물 소결체의 열전도도를 감소시키는 주요한 요인들이다. 그렇기 때문에 불순물의 혼입이 적은 합성방법인 기상합성법을 이용하여 고순도의 질화알루미늄을 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다. 게다가 질화 반응 후 생성되는 염화암모늄을 제거하기 위하여 필요한 추가 열처리 공정은 미립화된 질화물 입자를 산화시키거나 미세화된 입자를 다시 성장시키기 때문에 개선이 필요하다.

이에 본 연구에서는 질화물 입자의 크기를 조절하는데 중점을 두고 화학기상합성법을 활용하여 질화알루미늄 분말을 합성하였다. 여기에는 질화 반응시간 및 질화분위기 조절에 따른 최종 질화물의 특성 변화를 파악하고자 하였다. 질화된 미립분말의 획득 방법은 필터포집 방식으로 하였고 질화반응 중에 생성되는 부산물인 염화암모늄을 제거하는 방법을 달리하여 이에 따른 최종 질화물의 변화에 대해 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

그림 1은 기상반응장치의 개략도이다. 기상반응장치는 크게 염화알루미늄을 기상으로 만들기 위한 가열 챔버(heating chamber), 질화 열처리를 위한 튜브로(tube furnace), 질화 후 분말 수득을 위한 필터 수득부(filter collecting unit), 석영 튜브내 진공도 유지를 위한 진공펌프(vacuum pump system)로 나뉜다. 튜브는 석영(quartz, 길이=900 mm, diameter=70 mm)관으로 튜브 내에서 직접적으로 질화반응이 일어나게 된다.

초기 출발물질인 시판용 염화알루미늄($AlCl_3$, Fluka, 98.0%)을 이용하여 질화알루미늄을 합성하였다. 염화알루미늄 30 g을 가열 챔버에 넣고 튜브로를 밀봉한다. 밀봉된 석영 튜브 내부(그림 1(d))는 진공 펌프를 이용하여 실온에서 2-3회 진공처리 후 질소 및 암모니아 가스를 100 ml/min 투입하여 튜브로 내부를 충전하였다. 목표온도에 도달 후 튜브 내부를 -200 mbar로 유지하여 가열 챔버에서 발생한 염화알루미늄 기상이 그림 1(d) 석영 튜브를 통과하면서 질화되도록 하였다. 그림 1(f) 필터 수득부에서는 질화된 미립 분말들이 포집되도록 하였다. 염화알루미늄의 승화점은 183°C로 기상을 충분히 형성하기 위해 염화알루미늄을 넣은 그림 1(c) 가열 챔버를 300°C로 가열하였다. 가열 챔버 내에서 기상으로 변화된 염화알루미늄을 질소(N_2, 99.999%) 가스를 이용하여 로까지 이송한다. 이송 시 질소가스의 유속

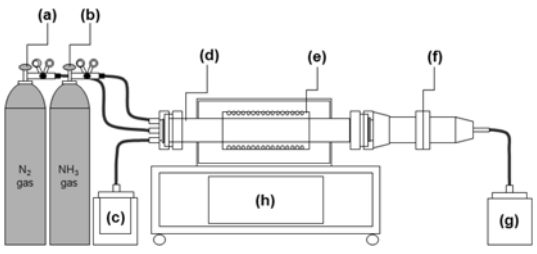

Fig. 1. Schematic diagram of the chemical vapor synthesis reactor: (a) N_2 gas, (b) NH_3 gas, (c) heating chamber, (d) quartz tube, (e) heat reactor, (f) filter collecting unit and (g) vacuum pump system.

은 200 ml/min로 하였다. 이송된 염화알루미늄 기상을 질화 열처리하는데 질소 가스와 암모니아 가스(NH_3, 99.8%)를 사용하였다. 질화 열처리 단계에서 질소 가스의 투입량은 600 ml/min로 고정하였다. 가스투입량 조절에 따른 질화알루미늄의 질화도 변화를 확인하기 위하여 암모니아 가스의 투입량은 200 ml/min, 400 ml/min 2단계로 나누어 실험을 진행하였다. 또한 온도 변화에 따른 최적 질화온도를 확인하기 위해 700-1200°C까지 100°C 단위로 나누어 실험하였다. 최고온도까지 10°C/min의 속도로 승온하였고 분위기 가스는 상온에서 700°C까지는 질소가스 200 ml/min, 암모니아 가스 10 ml/min를 투입하였다. 이후부터는 질화조건에 맞추어 투입량을 조절하였다.

질화된 분말의 결정구조 확인을 위해 X선 회절분석(X-Ray Diffraction; XRD, D/max 2500/PC, Rigaku, Japan)을 이용하였다. 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microsope; FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM, 2000EX, JEOL, Japan)을 이용하여 분말의 미세구조, 형태 및 크기를 관찰하였다. 시차주사열량계(TG-DSC, SDT Q600 V8.1 Build 99, TA Instruments, USA)를 이용하여 합성된 분말의 열적 거동에 대해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

700-1200°C에서 질화처리되어 포집된 분말들의 X선 회절분석한 결과에서 700°C의 질화처리된 분말에서만 염화암모늄만이 확인되었다. 800°C 이상에서 질화처리된 분말들에선는 염화암모늄(NH_4Cl)과 질화알루미늄(AlN, Aluminum nitride)이 혼재된 상태로 확인되었다. 염화알루미늄의 질화반응은 아래 식 (1)에 나타내었다.

$$AlCl_{3(g)} + 4NH_{3(g)} \rightarrow AlN_{(s)} + 3NH_4Cl_{(s)} \quad (1)$$

질화알루미늄과 같이 생성된 염화암모늄을 제거하기 위하여 무수 에탄올(J. T. Baker, 94.9%)을 사용하여 3회 세정하는 공정을 거쳤다. 세정된 시료 용액을 10,000 rpm에서 원심분리하여 질화알루미늄 분말을 획득하였고 이를 건조기(80°C)에서 12 시간 동안 완전 건조하였다. 그림 2에는 대표적인 예로 1100°C에서 암모니아 가스 200 ml/min를 투입하여 질화처리한 분말의 X선 회절분석 패턴을 나타내었다. 그림 2(a)는 염화암모늄과 질화알루미늄이 혼재된 피크를 나타내었고, 그림 2(b)에서는 세정 공정에서 염화암모늄이 제거된 질화알루미늄 결정상 피크만을 확인할 수 있었다.

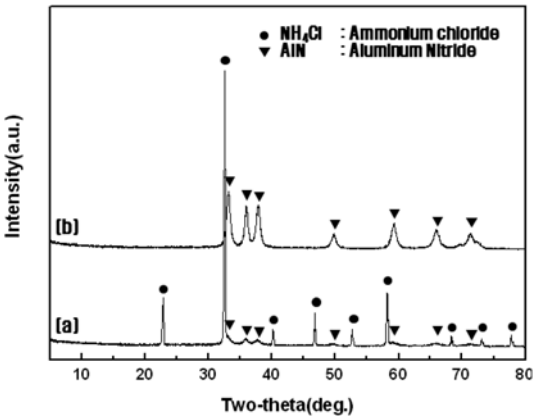

Fig. 2. XRD patterns of aluminum nitride collected from filter produced by chemical vapor synthesis process using NH_3 gas of 200 ml/min at 1100°C. (a) collected powders from filter and (b) aluminum nitride powder washed by anhydrous ethanol.

기상합성 공정에서 질화처리 온도와 질화반응 가스 투입량에 따른 최적 질화조건을 찾고자 실험을 진행하였다. 질화처리 온도에 따른 결정상 변화를 그림 3에 나타내었다. 700-1200°C까지 암모니아 가스를 200 ml/min 투입시키는 조건으로 합성하였을 때 1000°C 이상의 온도에서 단일상의 질화알루미늄이 확인되었다. 그림 3에서는 900-1200°C의 결과만을 나타내었는데 700°C의 결과물은 염화암모늄만인 것으로 확인되었고, 800°C의 결과물은 염화암모늄과 적은 양의 질화알루미늄으로 확인되었다. 900°C에서 합성된 결과물은 질화알루미늄의 피크 강도가 낮고, 브로드한 피크가 확인되었다. 1000°C이상에서는 피크 강도가 증가하며 합성된 질화알루미늄의 결정성이 증가한 것으로 확인되었다. 900-1200°C 전 온도대역에서 합성된 결과물의 주 결정상은 질화알루미늄 이지만, 전 온도대역에서 γ-Al_2O_3의 결정상도 관찰되었다[7]. 이러한 산화물이 생성된 원인은 출발물질인 염화알루미늄 내에 포함된 산소와 암모니아 가스에 포함된 산

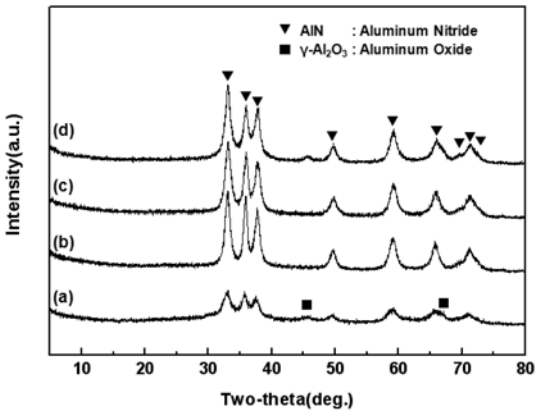

Fig. 3. XRD patterns of aluminum nitride produced by chemical vapor synthesis process at (a) 900ºC, (b) 1000ºC, (c) 1100ºC and (d) 1200ºC (NH_3 gas=200 ml/min).

소가 그 원인으로 추정된다.

합성온도 변화에 따른 질화알루미늄의 입자 크기 및 형태 변화를 확인하기 위하여 주사전자현미경을 이용하였다. 그림 4는 900-1200ºC까지 암모니아 가스를 200 ml/min 투입시키는 조건으로 질화시킨 분말의 주사전자현미경 촬영 결과이다. 전반적으로 입자들이 불균일한 형상을 나타내고 있으며 입자크기도 불균일하다. 전반적으로 질화처리 온도가 높아짐에 따라 입자크기가 작아지고 있다.

암모니아 가스 투입량 변화에 따른 질화도의 변화를 확인하기 위하여 암모니아 가스를 200 ml/min에서 400 ml/min로 증가시켜 질화한 분말의 X선 회절분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 900-1200ºC까지 암모니아 가스를 400 ml/min 투입시키는 조건으로 합성하였을 때 1000ºC 이상의 온도에서 피크 강도가 크게 증가하여 결정성이 높은 질화알루미늄이 합성된 것으로 확인되었다. 그림 5(a)(1) 900ºC의 결과물에서는 질화알루미늄의 피크 강도가 낮으며, 브로드한 피크로 확인되었다. 주 결정상은 질화알루미늄으로 확인되었고 암모니아 가스 200 ml/min를 투입한 실험과는 달리 γ-Al_2O_3의 결정상은 관찰되지 않았다. 그림 5(b)는 900ºC에서 암모니아 가스 투입량을 200 ml/min에서 400 ml/min로 변화하였을 때 합성된 분말들의 결정상을 확인한 결과이다. 암모니아 가스를 200 ml/min 투입하여 합성한 결과물에

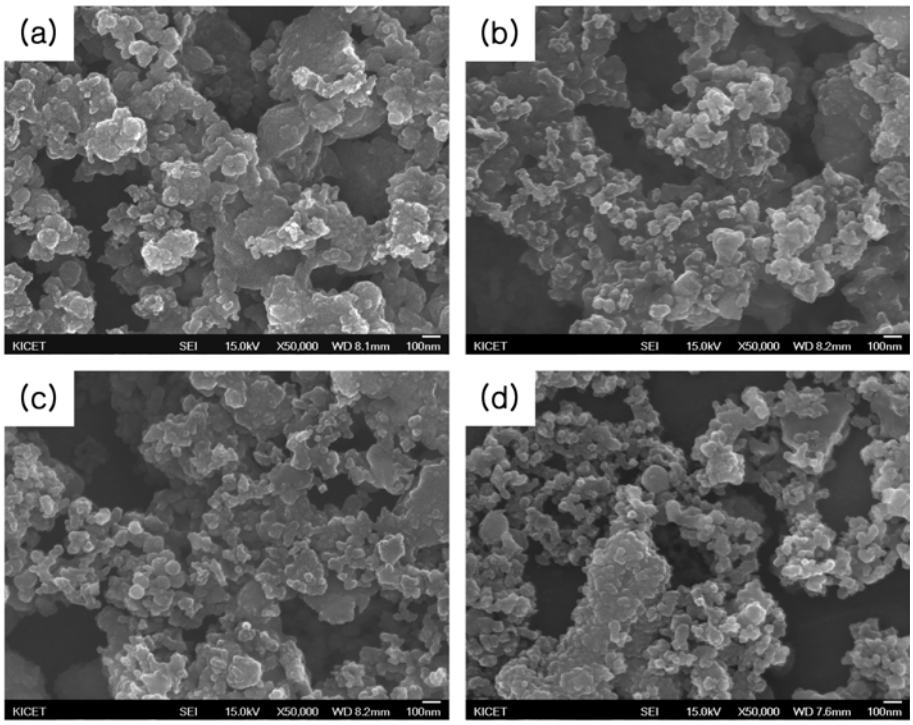

Fig. 4. SEM images of aluminum nitride powders produced by chemical vapor synthesis process at (a) 900ºC, (b) 1000ºC, (c) 1100ºC and (d) 1200ºC (NH_3 gas=200 ml/min).

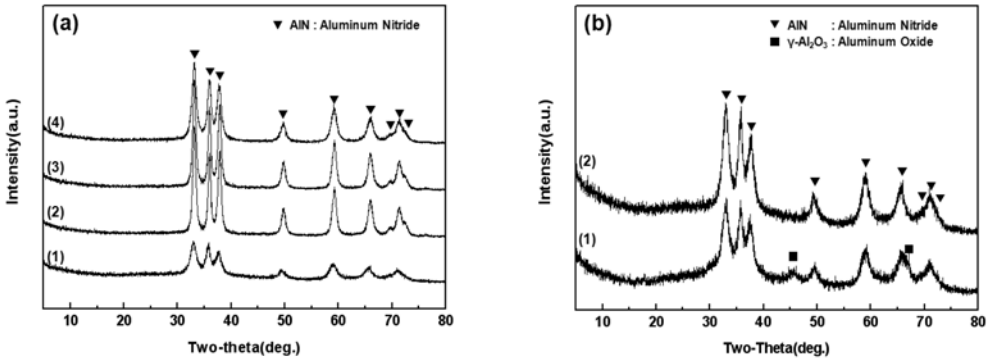

Fig. 5. XRD patterns of synthesized aluminum nitride produced by chemical vapor synthesis process at (a) (1) 900ºC, (2) 1000ºC, (3) 1100ºC, (4) 1200ºC using (NH_3 gas=400 ml/min) and (b) (1) 900ºC, 200 ml/min, (2) 900ºC, 400 ml/min.

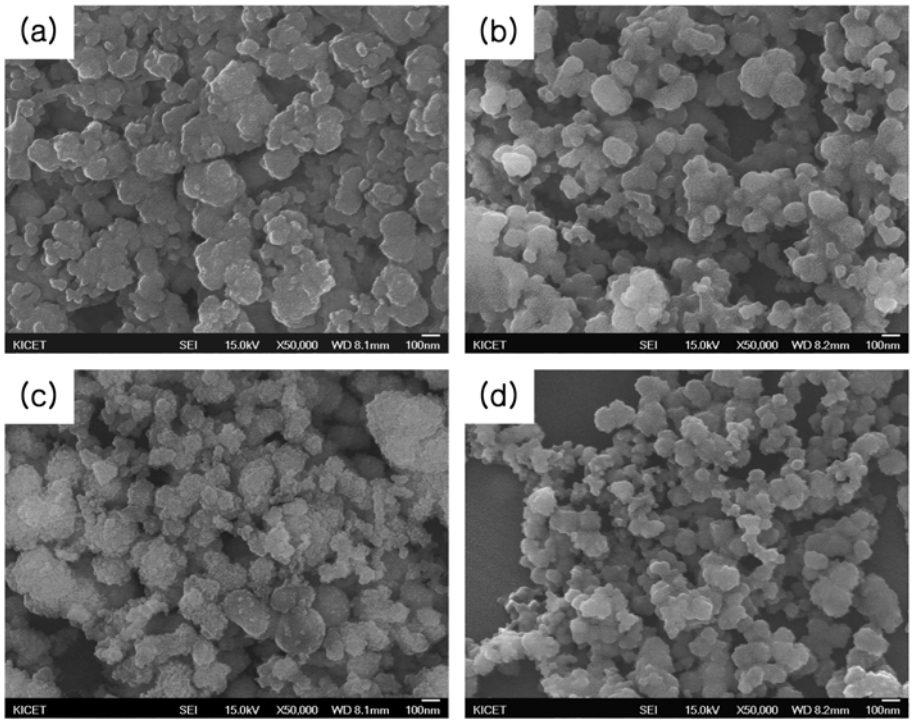

Fig. 6. SEM images of aluminum nitride produced by chemical vapor synthesis process at (a) 900ºC, (b) 1000ºC, (c) 1100ºC and (d) 1200ºC (NH_3 gas=400 ml/min).

서 γ-Al_2O_3의 피크가 존재하지만 400 ml/min에서는 사라진 것을 확인할 수 있었다. 즉 γ-Al_2O_3의 생성을 억제하기 위해서는 질화처리 온도를 상승시키고 암모니아 가스 투입량을 400 ml/min 이상으로 할 경우 가능하였다.

그림 6에서는 900-1200ºC까지 암모니아 가스 투입량을 400 ml/min 투입시키는 조건으로 합성한 질화알루미늄을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내고 있다. 900ºC에서 1200ºC로 온도가 증가할수록 입자 크기는 감소하였는데 합성된 질화알루미늄이 1200ºC조건에서 가장 작은 입자 크기를 나타내었다. 암모니아 투입량이 200 ml/min인 경우(그림 4)보다는 입자 형상과 크기분포가 균일함을 나타내고 있다.

Wang 등[8]은 질화알루미늄의 입자크기와 반응온도와의 관계에 대해 보고한 바 있다. 입자크기는 온

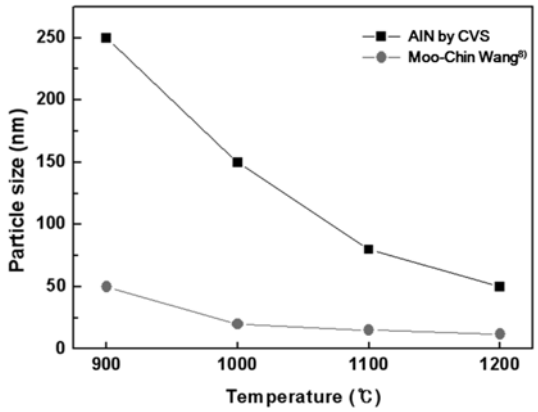

Fig. 7. The relationship between the average particle size of aluminum nitride and reaction temperature. (NH_3 gas= 400 ml/min).

도에 크게 의존하며 이 의존성을 확산계수를 이용하여 표현한 바 있었다. 여기에서 입자크기는 반응온도가 증가할수록 작아지는 것으로 보고하였다. 그림 7은 질화처리 온도변화에 따른 질화알루미늄 합성분말의 평균 입자 크기 변화를 나타내었다. 900°C에서 합성된 질화알루미늄의 크기는 약 250 nm로 확인되었으며 온도가 증가할수록 크기가 감소하여 1200°C에서 합성된 질화알루미늄의 크기는 약 50 nm 이하로 확인되었다. 동일 질화처리 온도에서 생성된 분말의 평균입자크기가 큰 것은 튜브로 내에서 질화처리되는 유효구간(500 mm)이 Wang 등[8]의 조건(350 mm)보다 길었기 때문인 것으로 판단된다.

입자형상 및 미세조직 관찰을 위해 합성된 질화알루미늄을 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 그림 8(a)에서는 1100°C, 400 ml/min 조건으로 합성한 질화알루미늄, 그림 8(b)는 900°C, 200 ml/min의 조건에서 합성한 질화알루미늄이다. 두 가지 시료 모두 구형의 입자들이 다소 응집되어 있는 상태이고 입자들 내부에 미세 기공이 관찰된다.

온도 및 암모니아 가스 투입량 변화에 따른 최종 합성물의 열적 거동을 확인하였다. 그림 9(a)는 암모

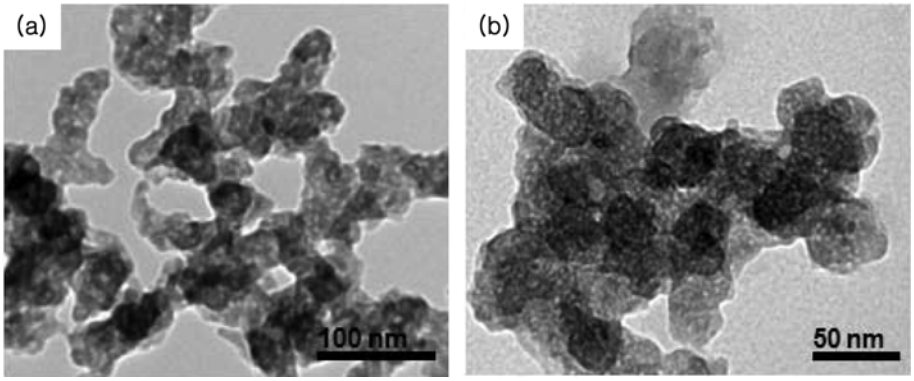

Fig. 8. TEM images of the aluminum nitride produced by chemical vapor synthesis process: (a) 1100°C, 400 ml/min and (b) 900°C, 200 ml/min.

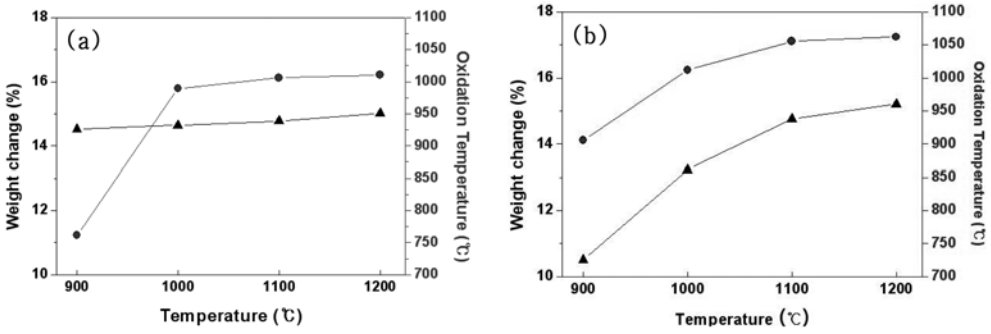

Fig. 9. Thermal behavior of aluminum nitride produced by chemical vapor synthesis process (a) NH_3 gas 200 ml/min and (b) NH_3 gas 400 ml/min (● : oxidation temperature (°C), ▲ : weight change(%)).

니아 가스 200 ml/min 투입한 결과이고 그림 9(b)는 암모니아 가스 400 ml/min 투입한 결과이다. 합성된 질화알루미늄을 공기 중에서 열처리하여 산화되는 과정 중의 중량변화와 산화온도를 관찰하였다. 암모니아 가스 투입량 200 ml/min로 합성한 질화알루미늄들(그림 9(a))의 산화에 따른 중량변화를 확인해 보면 질화처리온도가 증가하여도 중량 변화는 14.5%에서 15.0%로 큰 변화는 없었다. 반면 암모니아 가스 투입량 400 ml/min로 합성한 질화알루미늄들(그림 9(b))에서는 질화처리 온도가 증가할수록 산화에 따른 중량이 증가한 것을(10.5%에서 15.2%로 4.7% 증가) 알 수 있다. 산화에 따른 최대 중량 증가는 15.2% 정도였다. 즉 1100ºC 이상에서 질화처리할 경우 질화도가 향상되어 질화물 내의 잔존산소량을 최적화 할 수 있는 조건임을 알 수 있다.

질화물의 산화안정성을 평가할 수 있는 산화온도의 경우 암모니아 가스 투입량이 200 ml/min의 경우(그림 9(a)) 900ºC의 경우를 제외하고는 산화온도가 1010ºC였다. 그러나 암모니아 가스 투입량이 400 ml/min의 경우(그림 9(a))에서는 질화처리 온도가 증가할수록 질화물의 산화온도가 증가하여 1060ºC까지 상승하였다. 즉 질화처리 온도의 증가와 질화반응 가스인 암모니아 가스 투입량이 증가할수록 내산화성이 향상됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

질화알루미늄을 염화알루미늄을 출발물질로 하여 화학기상합성법으로 합성하였다. 결정상 분석을 통해 질화알루미늄의 최적 질화처리 온도와 암모니아 가스 투입량을 확립하였다. 즉 1000ºC 이상의 질화처리 온도와 암모니아 가스 투입량 400 ml/min 이상에서 결정성이 높은 질화알루미늄이 합성되는 것으로 확인되었다. 합성된 질화알루미늄의 평균입자크기는 50-250 nm이며 합성온도가 증가함에 따라 작아지는 것으로 확인되었다. 질화분말의 열적거동평가를 통해 질화처리온도가 높을수록 분말 내의 잔존산소량을 억제 할 수 있으며 질화처리 가스인 암모니아 가스 투입량을 증가시킬수록 높은 질화도의 질화물을 합성할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] G. A. Slack: Journal of Phys. Chem. Solid, **34** (1973) 321.
[2] Lokesh Chandra Pathak, Ajoy Kumar Ray, Samar Das, C. S. Sivaramakrishnan and P. Ramachandrarao: Journal of Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 257.
[3] Renli Fu, Kexin Chen, Xin Xu, Jos M. F. Ferreira: Mater. Lett., **59** (2005) 2605.
[4] Yu Qiu and Lian Gao: Journal of Eur. Ceram. Soc., **23** (2003) 2015.
[5] K. G. Nickel, R. Riedel and G. Petzow: Journal of Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 1804.
[6] J. R. Park, S.-W. Rhee and K.-H. Lee: Journal of Mater. Sci., **28** (1993) 57.
[7] Tomohiro Yamakawa, Junichi Tatami, Toru Wakihara, Katsutoshi Komeya and Takeshi Meguro: Journal of Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 171.
[8] M.-C. Wang, N.-C. Wu, M.-S. Tasi and H.-S. Liu: Journal of Cry Growth, **216** (2000) 69.