HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 2, April, 1997, pp. 249-254
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

열플라즈마에 의한 질화알루미늄 초미립자의 제조

오성민 · 박동화†

인하대학교 화학공학과
(1996년 6월 26일 접수, 1996년 10월 30일 채택)

Synthesis of Ultra-fine Powders of AlN by Thermal Plasma

Seung-Min Oh and Dong-Wha Park†

Department of Chemical Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea
(Received 26 June 1996; accepted 30 October 1996)

요 약

열플라즈마에 의해 알루미늄 덩어리를 증발시켜 질화알루미늄 초미립자를 합성하였다. 열플라즈마에 의해 해리된 질소 원자 또는 질소 분자가 급속히 용융 알루미늄 속으로 용해되고, 과포화된 질소는 다량의 알루미늄 증기를 동반하여 외부로 방출하게 된다. 이때 증발된 알루미늄과 주위의 반응가스와의 반응에 의하여 질화알루미늄이 합성된다. 반응가스로서 질소와 암모니아를 온도가 다른 여러 위치에서 주입시켜 전환율을 비교하였다. 암모니아를 저온영역에 주입시킬 때 반응률이 향상되었고, 이러한 원인은 질화알루미늄의 생성자유에너지를 근거로 하여 해석되었다. 합성된 분말은 평균 30 nm의 균일한 입경을 갖는 질화알루미늄 초미립자로 관찰되었다.

Abstract—Ultrafine powders of aluminium nitride were synthesized by evaporating Al bulk in thermal plasma. Atomic nitrogen dissociated and molecular nitrogen activated in thermal plasma are dissolved quickly in molten Al, subsequently super-saturated nitrogen is evolved with Al vapor. Then AlN powders were synthesized by the reaction of Al vapor and atmospheric reactant gas. The reactant gases of N_2 and NH_3 were injected in different temperature regions in order to compare the conversion of Al into AlN. It was observed that when ammonia gas was injected in low temperature region, reactivity was increased and this result was demonstrated by Gibbs' free energy of AlN formation. Synthesized powders were well distributed ultrafine powders of AlN with mean diameter of 30 nm.

Key words: *Thermal Plasma, Aluminum Nitride, Ultrafine Powder*

1. 서 론

질화알루미늄(AlN)은 높은 열전도도(약 200 W/m·K), 고절연성과 낮은 열팽창계수(4.1×10^{-6}/℃) 등의 특징으로 인해 새로운 반도체 기판 재료로서 주목받고 있다[1]. 현재 일반적으로 응용되고 있는 공정은 직접질화법($2Al+N_2=2AlN$)[2]과 탄소환원질화법($Al_2O_3+3C+N_2=2AlN+3CO$)[3, 4] 등이 있다. 직접질화법은 값싼 원료물질과 적은 에너지를 이용해 합성할 수 있는 경제적인 공정으로 일단 반응이 시작되면 발열반응에 의해 자동적으로 질화반응이 진행되지만 알루미늄의 융점(660 ℃)이 질화반응 개시온도(800 ℃)보다 낮아서 반응되기 전에 알루미늄 분말이 서로 응집되기 때문에 완전히 AlN으로 전환되는 것이 어렵다. 또한 탄소환원질화법은 비교적 입경이 작고 고순도의 분말을 합성할 수 있지만 원료분말이 비싸고, 흡열반응으로 인해 많은 에너지가 필요하며 합성된 분말은 과잉의 탄소를 제거하기 위하여 탈탄처리 공정이 요구된다[5].

그러나 AlN을 전자재료에 응용하기 위해서는 치밀한 소결체가 요구되므로 이를 위한 원료분말로써 고순도이면서 서브마이크론 크기의 균일한 분말이 요구되며, 분말의 특성은 제품의 제조공정과 소결체의 성질에 밀접하게 관계된다. 따라서 현재 반도체 기판재료로의 응용을 위한 고순도, 초미립의 AlN분말을 합성하는 방법으로 직접질화법을 보완한 부상질화법[6-8], 알루미늄할로겐화물과 암모니아를 반응시키는 방법[9, 10]과 플라즈마 기상반응법[11-13] 등이 연구되고 있으며 본 연구에서는 플라즈마에 의한 AlN 초미립자의 합성공정에 대하여 연구하였다.

플라즈마에 의한 기상합성공정은 초고온, 고활성과 급격한 온도구배(냉각속도 : ~10^6 K/s) 등의 탁월한 특징으로 인해 최근 여러 분야에서 주목받고 있는 공정으로써, 열플라즈마를 이용하여 할로겐화물이나 알칼리화합물 등을 주입 · 증발시켜 NH_3와의 반응에 의해 초미립자를 합성하는 방법[14]과, 알루미늄 벌크를 질소플라즈마에 의해 증발시킨 후 NH_3 또는 N_2와의 반응에 의해 합성하는 방법이 보고되어지고 있다[1, 13, 15]. 본 연구에서는 질소 또는 암모니아 분위기에서 질소 · 아르곤 혼합플라즈마에 의해 값싼 원료인 알루미늄 벌크를 증발시켜 질화알루미늄 초미립자를 합성하고자 하였다. 알루미늄이 플라즈마제트에 의해 증발되는 과정과 증발된 알루미늄

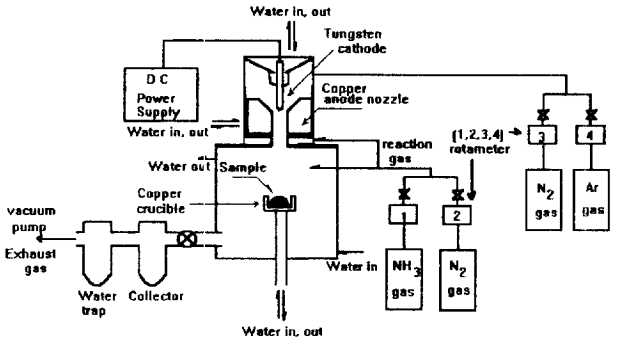

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions

Power	120-150 A, 6-7 kW
Plasma generating gas flow rate	Ar : 5 *l*/min
	N_2 : 0-5 *l*/min
Reacting gas flow rate	N_2 : 0-5 *l*/min
	NH_3 : 0-5 *l*/min
Al sample position (distance from anode nozzle)	20-50 mm
Injecting position of reaction gas (distance from anode nozzle)	15-75 mm

증기와 반응가스와의 반응으로 질화알루미늄이 합성되는 과정을 고찰하였다. 또한 전환율의 향상을 위하여 반응가스의 주입위치를 변화시켜 온도에 따른 반응가스의 반응성을 질화알루미늄의 생성자유에너지에 근거하여 해석하였다. 이로부터 열플라즈마를 이용한 질화알루미늄 초미립자의 합성에 있어서의 최적조건을 찾아내었다.

2. 실 험

2-1. 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같으며 플라즈마 토치부, 반응부, 배기부로 구성된다. 토치부에서는 수냉되는 양극노즐과 텅스텐 음극봉 사이에 아르곤과 질소 가스를 흘려 플라즈마제트를 발생시킨다. 반응기는 수냉되는 스테인레스 이중관으로 되어 있고, 반응기 중앙에 플라즈마제트와 시편의 거리를 조절할 수 있도록 홀더를 제작하였다. 또한 반응가스를 주입시키기 위하여 토치와 반응기 사이에 가스 주입기를 제작하였으며, 반응기 내부에 반응가스와 quenching 가스 주입용 코일을 설치하였다.

2-2. 실험조건 및 방법

실험조건은 Table 1과 같다. 알루미늄 시편은 99.9 %의 Al ingot을 15 g의 실린더형으로 제작하여 수냉되는 동도가니에 넣는다. 플라즈마를 발생시키기 전에 우선 반응기안을 질소 분위기로 만들고, 아르곤 · 질소 혼합플라즈마를 발생시킨다. 시편을 플라즈마제트 속으로 올리면서 반응가스를 반응가스 주입기 또는 반응기 안에 설치된 코일로부터 주입시킨다. 합성된 분말은 대부분 수냉되는 반응기 벽으로부터 포집한다. 배출되는 가스는 필터를 통하여 나머지 분말이 포집되고, 잔류암모니아는 물에 흡수시켜 배출된다.

합성된 분말의 전환율은 X-ray diffractometer PW 1710(philips社)에 의해 분석하였다. 전환율 측정은 여러 연구자들에 의해 확인된 바와 같이[16], Al 대 AlN의 회절강도의 비와 미리 혼합한 표준시료인 (Al+AlN) 혼합분말의 AlN함량에 따른 회절강도를 비교함으로서 전환율을 보정하였다. 표준시료의 상대회절강도는 Al과 AlN에서 최

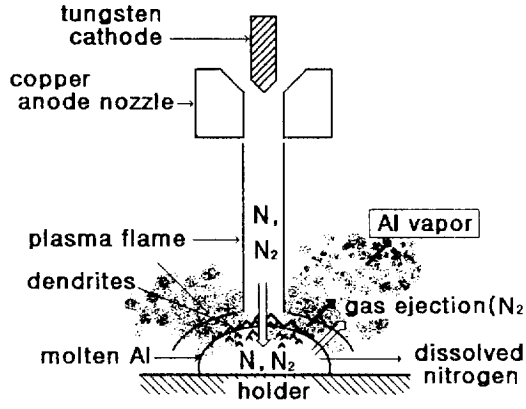

Fig. 2. Schematic model of formation mechanism of ultrafine powders of Al and AlN.

대 회절강도를 나타내는 $d_{Al(111)}$=2.338(2θ=38.49°)와 $d_{AlN(100)}$=2.695(2θ=33.20°)의 회절강도인 $I_{Al(111)}$과 $I_{AlN(100)}$을 이용하여 측정하였다.

합성된 분말의 형태, 입경은 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi X-650), STEM(Scanning Transmission Electron Microscope, JEOL 2000FX-ASID/EDS)으로 분석하였으며, 입경분포는 미립자를 알코올에 분산시킨 후 Dynamic scattering particle size analyzer(Malvern instruments 社)를 이용하여 측정하였다. 비표면적은 BET법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 알루미늄의 증발 기구

Fig. 2는 Ohno[15] 등이 모델화했던 바와 같이 직류플라즈마 제트하에서 알루미늄이 증발 · 반응하는 과정을 나타낸 것이다. 우선 질소 분자는 아르곤+질소 혼합플라즈마에서 용이하게 해리되어 용융 알루미늄에 급속히 용해된다. 용해된 질소원자는 알루미늄 표면의 온도가 질소의 원자 상태를 유지할 만큼 높지 않기 때문에, 분자의 형태로 용융 알루미늄으로부터 방출된다. 즉, 과포화된 질소원자는 가스화 반응($2N \rightarrow N_2$)에 의해 재결합되어 방출되며, 이때 반응열로 인해 알루미늄 표면이 급격히 증발하게 된다. 또한 알루미늄 표면은 빠르게 질화되고 재결합하여 방출되는 질소의 분압에 의해 표면에 다수의 dendrites가 형성된다. 이들 사이에서 발생되는 모세관 작용으로 인해 용융 알루미늄이 상승하게 되고, 이로부터 dendrites들이 서로 모여 커지면서 플라즈마 제트의 상부로 성장하게 된다. 성장된 dendrites는 플라즈마 상부의 고온에 의해 즉시 증발되어 소멸되고, 알루미늄 표면에는 또다른 dendrites가 형성된다. 이때 생성되는 다량의 알루미늄 증기는 플라즈마 외부로 방출되면서 급격한 온도구배에 의해 알루미늄 초미립자로 되거나 주위의 질소원과 결합하여 질화알루미늄 초미립자로 합성된다.

Fig. 3은 플라즈마 제트에 의해 알루미늄이 증발되어 반응하는 현상을 관찰한 사진이다. 알루미늄 벌크는 플라즈마 제트에 의해 즉시 용융되고[Fig. 3(a)], 약 30초 후 용융 알루미늄 표면에서 다수의 dendrites가 형성되면서 강한 빛이 발산된다[Fig. 3(b)]. 이때 반응기 내부 전체가 알루미늄 증기로 채워지고 형성된 dendrites는 플라즈마 흐름의 상부로 계속 성장하며[Fig. 3(c)], 상부에서는 급격히 증발된다. 성장된 dendrites가 증발되어 소멸되면, 알루미늄 표면에는 또다른 dendrites가 형성되고, 생성 · 성장 · 소멸되는 과정을 반복하게 된다. 이 과정에서 알루미늄이 급격히 증발되며 다량의 알루미늄 증기가 생성된다. 알루미늄 표면위에 형성된 dendrites은 다공성이며 부서지기 쉬운 형태로, X-선회절 분석 결과 Fig. 4(a)에서처럼 다결정

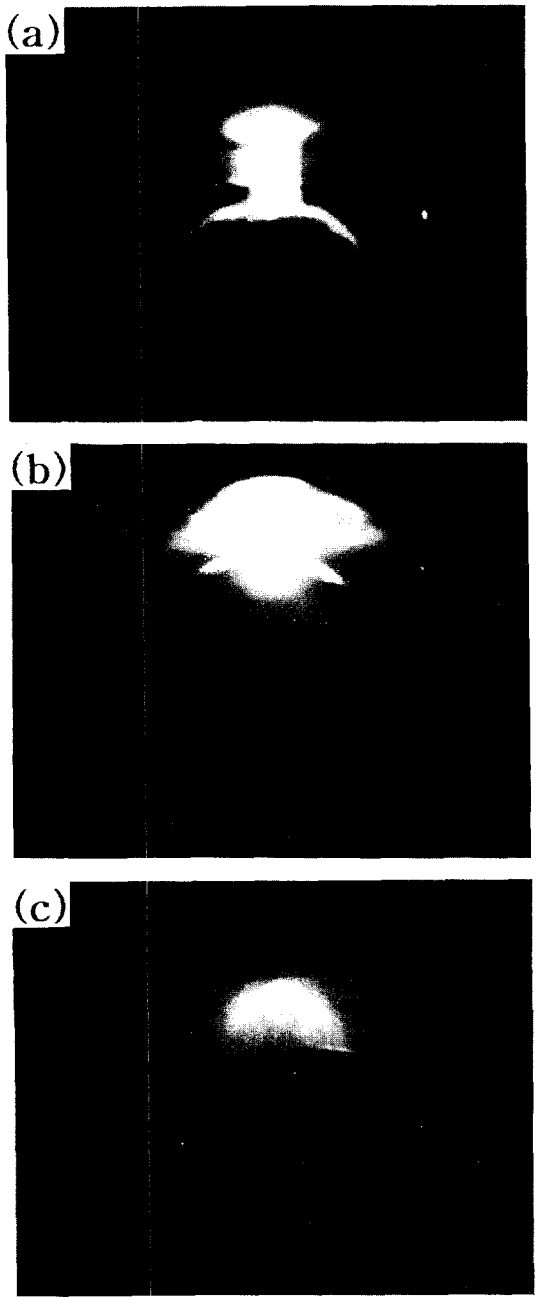

Fig. 3. Photographs of dendrites growth on the surface of Al.
(a) start, (b) after 30 sec, (c) after 3 min.

질의 질화알루미늄 상으로 나타났고, 알루미늄 증기로부터 생성된 분말에 대해서는 Fig. 4(b)에서 알루미늄 피크만 뚜렷이 보여졌다. 즉 알루미늄 표면에 형성된 dendrites는 완전히 질화알루미늄으로 전환되었고, 알루미늄 증기는 주위의 질소가스와 반응하지 않고 알루미늄 분말로 생성됨을 알 수 있다.

알루미늄 표면에 형성된 dendrites은 백색의 다공성 결정으로 성장하며 반응가스에 따라 다른 형태로 나타난다. 반응가스로 질소만 주입시키면 크게 성장하였고, 암모니아를 주입시키는 경우 성장이 억제되는 것이 관찰되었다. 또한 질소가스에 수소를 첨가하여 주입시켰을 때도 dendrites 성장이 억제되는 것으로 보아 수소가 성장을 억제시키는 역할을 한다고 판단된다. 시편을 냉각하는 정도에 따라서도 형태가 다르게 나타나며 강하게 냉각되면 성장이 억제된다.

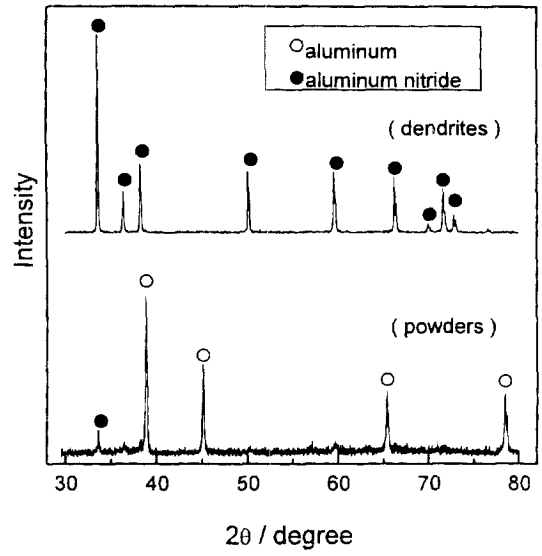

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of powders and dendrites produced by thermal plasma.

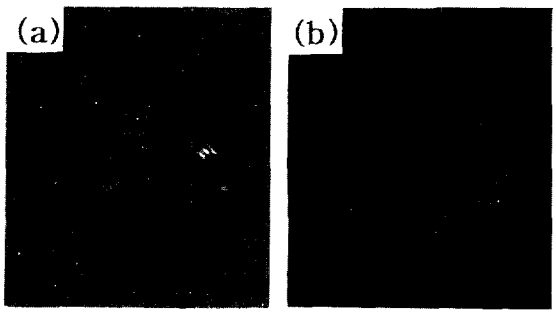

Fig. 5. Photographs of dendrites grown on the surface of Al.
(a) initial state, (b) maximum growth.

Fig. 5는 암모니아 가스의 유량이 1.0 l/min의 경우 알루미늄 표면의 dendrites 성장 초기 형태(a)와 최대로 성장된 후의 알루미늄 표면 형태(b)를 관찰한 사진으로써, 최대 성장 높이는 40 V, 150 A에서 약 50 mm에 이르렀다.

3-2. 암모니아 가스의 유량 및 주입위치에 따른 영향

Fig. 4(b)에서 처럼 포집된 분말의 전환율이 낮은 것은 분위기 가스인 질소의 반응성이 낮기 때문이며, 반응가스를 보다 고온에서 주입시키기 위하여 양극노즐과 반응기 사이에 제작한 주입기로부터 주입시켜 실험한 결과도 비슷한 양상을 나타내었다. 이것은 Fig. 2에서와 같이 플라즈마 영역에서 활성화된 질소는 알루미늄의 증발에 구동력이 되지만 증발된 알루미늄 증기는 플라즈마 외부의 영역으로 방출되어 분위기 가스와 반응하게 되기 때문이다. 즉, 플라즈마 영역에서는 질소가 높은 활성화 상태로 존재하지만 플라즈마 외부 영역에서는 즉시 재결합하여 비활성의 질소 분자의 상태로 되기 때문에, 플라즈마 외부영역으로 방출되는 알루미늄 증기와의 반응성이 아주 작게 된다는 것을 알 수 있다.

이러한 미반응 알루미늄 증기의 전환율을 향상시키기 위하여 반응가스로 암모니아를 주입하여 실험한 결과 Fig. 6에서와 같이 암모니아의 유량이 증가함에 따라 질화알루미늄 피크가 강하게 나타나며, (d)에서 암모니아 유량이 1.5 l/min일 때 완전히 질화알루미늄으로 전환되는 것이 관찰되었다. 또한 암모니아 가스의 주입위치에 따

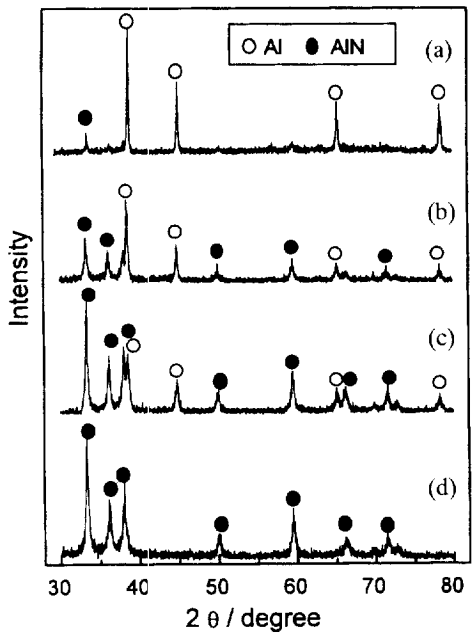

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of powders synthesized in various NH_3 flow rate.
(a) NH_3-0 *l*/min, (b) NH_3-0.5 *l*/min, (c) NH_3-1.0 *l*/min, (d) NH_3-2.0 *l*/min.

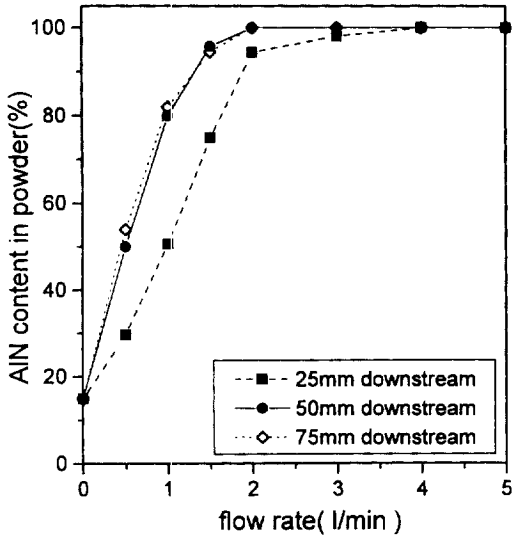

Fig. 7. Content of AlN in the obtained powder as a function of NH_3 flow rate.

른 영향을 검토하기 위하여, 플라즈마 제트 노즐로부터의 거리를 변화시키면서 암모니아 가스를 주입시킨 결과, 전환율은 Fig. 7과 같이 측정되어졌다. 암모니아 가스가 플라즈마 제트 노즐로부터 25 mm의 위치에서 주입되었을 때(시편은 노즐로부터 40-50 mm) 전환율이 감소하는 것은, 고온에서는 암모니아 가스가 반응성이 낮은 질소 분자로 쉽게 분해되기 때문으로 판단된다[17]. 이것은 암모니아 가스를 토치와 반응기 사이에 설치한 주입기를 통하여 플라즈마 영역 내부로 주입시켰을 때, 암모니아 가스가 완전히 분해되는 것으로부터 확인되었다. Fig. 8에서는 암모니아의 분해반응과 질화알루미늄의 생성 반응에 대한 Gibbs' free energy의 변화량을 고찰하였다(2000 K 이상에서는 외삽[18]). (a)와 (b)는 플라즈마 영역내에서 용융 알루미

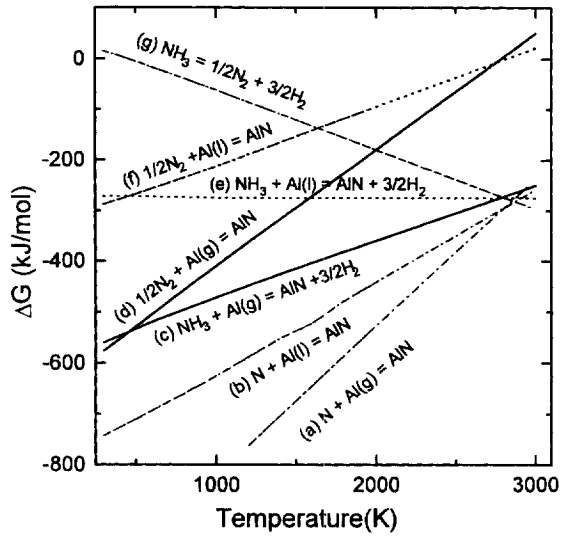

Fig. 8. The Gibbs' free energy of formation as a function of temperature.

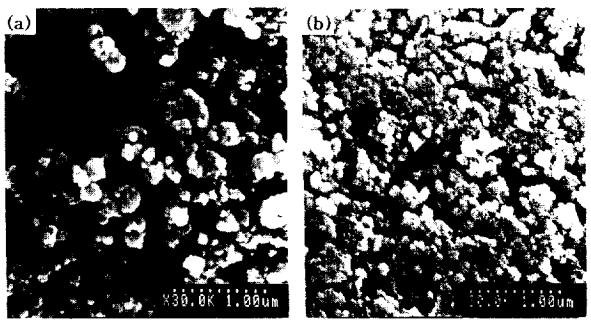

Fig. 9. SEM photographs of powders synthesized in different conditions.
(a) in a conditions of Fig. 6(a), (b) in a condition of Fig. 6(d).

늄 또는 알루미늄 증기가 원자상의 질소와 반응하는 경우로써 플라즈마에 의해 용융된 알루미늄 표면이 재빨리 질화되는 것을 설명해 준다. 또한 플라즈마 외부로 방출된 알루미늄 증기는 질소 또는 암모니아 가스와 반응하게 되며, (c)와 (d)로부터 암모니아와의 반응성이 우수한 것을 알 수 있다. 그러나 456 K 이상의 온도에서 (g)와 같이 암모니아 분해 반응이 경쟁적으로 진행되어 알루미늄과의 반응률을 감소시키게 된다. 따라서 알루미늄 증기의 효과적인 반응을 위해서는 암모니아가 분해되는 것을 억제할 수 있는 위치에서 암모니아 가스를 주입시키는 것이 바람직하다.

3-3. 합성된 분말의 형태 관찰

Fig. 9는 합성된 분말을 SEM으로 관찰한 결과이다. (a)는 대부분 미반응 알루미늄 분말로서 구형의 응집된 형태로 관찰되었으며, 이것은 알루미늄의 융점이 낮기 때문에 알루미늄이 고화되기 전에 응집된 것으로 보여진다. 질화알루미늄으로 전환된 미립자는 (b)와 같이 입경이 비교적 고르게 분포된 회백색의 결정으로 관찰되었다.

반응기 벽으로부터 포집된 분말은 particle size analyzer에 의해 측정한 결과, Fig. 10과 같이 비교적 입경이 고르게 분포하였으며 평균 입경은 150 nm로 측정되었다. 한편 반응가스 주입용 코일 주위에서 포집된 분말은 500 nm로 측정되었으며, 이것은 Fig. 11(c)에서 관찰된 바와 같이 고온에 의해 부분적으로 소결되기 때문으로 판단된다. 합성된 분말의 STEM 측정 결과 Fig. 11(a)에서 입경이 약 30 nm인

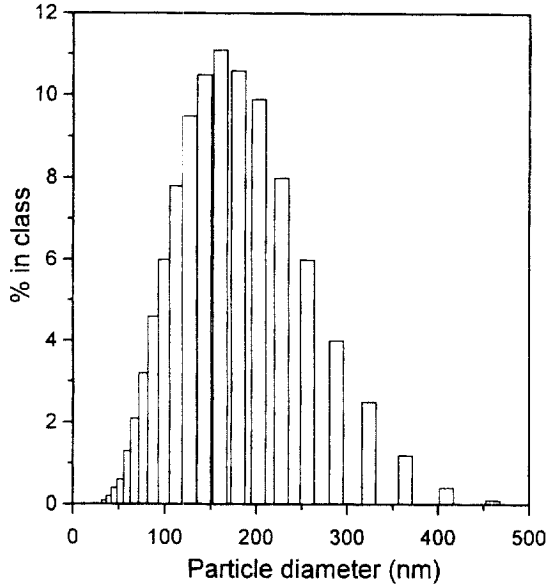

Fig. 10. Distribution of particle size measured with particle size analyzer.

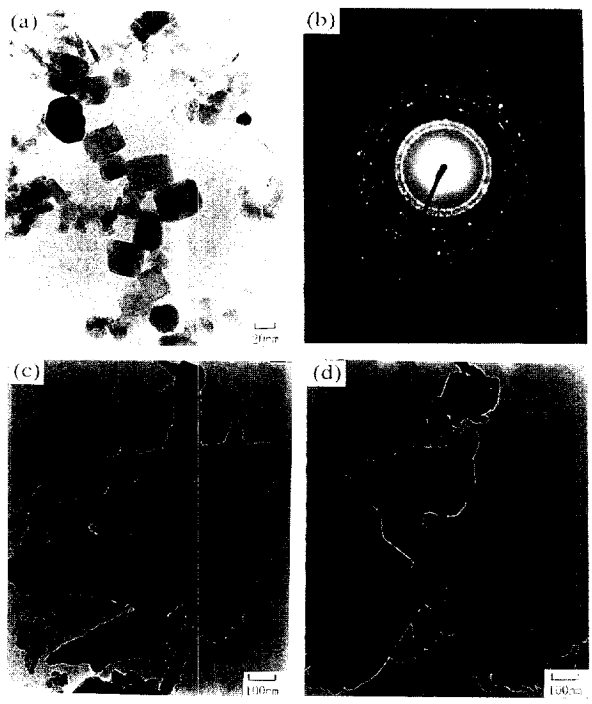

Fig. 11. STEM photograph of synthesized powders and dendrites.
(a) powder collected in chamber wall, (b) different pattern of (a), (c) partially sintered powder, (d) dendrite

초미립자로 관찰되었으며, 이로부터 Fig. 10에서 particle size analyzer에 의해 측정된 결과는, STEM에서 관찰되는 1차 입자들이 부분적으로 응집된 2차 입자들에 대한 입경분포라고 판단된다. Fig. 11(b)는 분말의 회절패턴으로 다결정질의 질화알루미늄으로 합성되었음을 확인할 수 있다. (c)는 반응가스 주입용 코일 주변에서 포집한 분말을 관찰한 것으로써, 부분적으로 소결된 형상을 보였다. 알루미늄 표면에 형성된 dendrites들의 형태는 (d)와 같이 막대모양의 결정으로 나타났다.

BET법에 의하여 측정한 결과 합성된 분말의 비표면적은 50-100 m^2/g으로 나타났다. 미립자들이 일반적으로 높은 표면에너지를 갖는 것은 이러한 큰 비표면적에 기인하는 것으로서, 합성된 미립자의 큰 비표면적은 난소결성인 질화알루미늄을 용이하게 소결시킬 수 있는 가능성을 제시해 준다.

4. 결 론

본 실험에서는 질소플라즈마에 의해 알루미늄 덩어리가 증발되어 반응하는 메카니즘을 살펴보았으며, 증발된 알루미늄 증기의 전환율을 높이기 위하여 반응 가스의 유량, 주입 위치에 따른 변화를 고찰하였다.

(1) 플라즈마에 의해 질소가 용이하게 해리되어 용융 알루미늄 속으로 급속히 용해되고, 과포화된 질소는 질소 분자로 재결합되어 방출되고, 이때 질소 분자의 분압에 의해 알루미늄 표면에 dendrites들이 형성되며, 질소 분자의 결합열에 의해 다량의 알루미늄 증기가 생성된다.

(2) 반응 가스로 질소를 주입시켰을 때 알루미늄 증기는 거의 반응되지 않았고, 암모니아를 반응성 가스로 주입시킴으로써 반응률이 급격히 향상되었다.

(3) 암모니아 가스의 주입 위치에 따라 반응률의 차이가 나타나는 것은 암모니아 가스가 456 K 이상의 고온에서, 반응에 참여하기 전에 반응성이 낮은 질소로 쉽게 분해되기 때문이다. 따라서 암모니아가 질소로 분해되는 반응을 억제할 수 있는 위치에서 암모니아를 주입시키는 것이 효과적임을 고찰하였다.

(4) 포집된 미립자는 질화알루미늄으로의 전환율이 증가함에 따라 입경이 더욱 작아지고, 입경분포가 균일하게 측정되었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-1105-044-1) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Agcorges, H., Megy, S., Chang, K., Baronnet, J.-M., Williams, J. K. and Chapman, C.: *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, **13**, 613(1993).
2. Hotta, N., Kimura, I., Saito, A. and Matsuo, S.: *Seramikkusu Ronbunshi*, **95**, 274(1987).
3. Kuramoto, M., Taniguchi, H. and Aso, I.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 883(1989).
4. Tsuge, A., Inoue, H., Kasori, M. and Shinozaki, K.: *J. Mater. Sci.*, **25**, 2359(1990).
5. Riedel, R. and Gaudl, K.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1331(1991).
6. Kimura, I., Ichiya, K., Ishii, M. and Hotta, N.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 303(1989).
7. Weimen, A. W., Cochran, G. A., Eisman G. A. and Henley, J. P.: *Aerosol. Sci. Technol.*, **19**, 491(1993).
8. Chang, A., Lee, S. and Baik, S.: *J. Mater. Sci.*, **30**, 1180(1995).
9. Adiaottor, A. and Griffin, G. L.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3209 (1992).
10. Watari, T., Akizuki, T., Ikeda, H., Torikai, T. and Matsuda, O.: *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, **97**, 851(1989).

11. Ageorges, H., Megy, S., Chang, K., Baronnet, J. M., Williams, J. K. and Chapman, C.: *Plasma Chemistry & Plasma Processing,* **13**, 613(1993).
12. Zhu, C. W., Zhao, G. Y., Revankar, V. V. S. and Hlavacek, V.: *J. Mater. Sci.,* **27**, 2211(1992).
13. Kasra Etema: *Plasma Chemistry & Plasma Processing,* **11**, 41 (1991).
14. Itatani, K., Sano, K., Howell, F. S., Kishioka, A. and Kinoshita, M.: *J. Mat. Sci.,* **28**, 1631(1993).
15. Uda, M., Ohno, S. and Okuyama, H.: *Yogyo-Kyokai-Shi,* **95**, 86 (1987).
16. Baik, Y., Shanker, K., Mc Dermid, J. R. and Drew, R. A. L.: *J. Am. Ceram. Soc.,* **77**, 2165(1994).
17. Nickle, K. G., Riedel, R. and Petzow, G.: *J. Am. Ceram.,* **72**, 1804 (1989).
18. Bolin, I.: "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, 1993.