

AlN 분말합성에 있어서 LiF와 BaF₂ 첨가효과

최병현 · 이창송* · 신태수 · 이종민

국립공업시험원 도자기시험소

*(주)원진 기술연구소

(1991년 6월 26일 접수)

Effect of LiF and BaF₂ Addition on Synthesis of Fine AlN Powder

Byung-Hyun Choi, Chang-Song Lee*, Tae-Su Shin and Chong-Min Lee

Institute of Ceramics Research, NIRI

*Research Institute, Won Jin Co., LTD.

(Received June 26, 1991)

요 약

첨가제인 LiF와 BaF₂가 초미분 AlN 분말합성에 있어서 미치는 영향을 규명하기 위하여 Al 금속분말에 LiF와 BaF₂를 첨가하여 질소분위기에서 1500°C에서 3시간 동안 직접 질화반응시켰다. Al 금속분말에 3% LiF와 2% BaF₂를 혼합 첨가하였을 때 이들 첨가물이 응집을 방해하여 질화반응을 촉진시켰다. 이때 질화반응율은 거의 100%였고, 합성된 AlN 분말의 평균 입자크기는 약 0.3 μm로 매우 미세하였다. 또한 비표면적은 3.95 m²/g, O와 N의 함량은 각각 2.595%와 33.25%였다.

ABSTRACT

In order to synthesize fine AlN powder by the direct nitridation of Aluminum metal powder added LiF and BaF₂ as additives was heated at 1500°C for 3 hrs. in nitrogen gas with flow rate of 20 ml/sec. Additives are promoted the nitridation by prevented the agglomerate of powders when 3% LiF and 2% BaF₂ were added to Al metal powder. Rate of nitridation was about 100% and average size of AlN powders were very fine such as 0.3 μm. Specific surface area of synthesized AlN powder was 3.95 m²/g and also O₂ and N₂ contents were 2.595% and 33.25%, respectively.

1. 서 론

반도체 산업의 급진적인 발전과 함께 IC 기판과 package의 고집적화와 소형화에 대한 많은 재료의 연구가 행하여지고 있는데 그 중에서도 높은 열전도도 특성을 갖는 AlN 기판이 실용화 되어가고 있다^{1,2)}.

AlN 기판의 특성은 분말의 입자크기, 분포상태, 크기의 균일성, 불순물의 양 및 첨가제 양에 따라 열전도율, 성형성 및 소결성이 크게 달라지는데, 열전도율을 향상시키기 위해서는 입자크기가 작고 응집되지 않으며 또한 입자크기가 균일해야 한다³⁻⁴⁾.

만약 Al과 N₂ 가스를 이용한 직접 질화에서 미반응 Al이 무촉매인 경우 aluminum 표면에 질화물 피막이 형성되어 합성을 방해할 뿐 아니라 Al의 용점과 질화

개시온도가 거의 비슷하기 때문에 합성분말이 쉽게 固結하여 응집 또는 입자를 성장시켜 입자가 커지게 된다. 따라서 분쇄공정이 필요한데, 이때 분쇄 과정에서 불순물이 혼입되는 문제점을 갖고 있다⁵⁾. 이러한 문제점을 해결하는 방법으로 환원질화법, Al 부상에 의한 질화법, Al 할로겐화물과 NH₃를 반응시키는 방법, AlCl₃·NH₃를 열분해시키는 방법 및 AlF와 NH₃를 반응시키는 방법이 활발히 연구되고 있다⁶⁻⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 직접 질화반응시 응집현상으로 인한 입자성장을 제어할 수 있고, 합성된 분말에 불순물로 존재할 가능성이 적다고 판단되는 알카리불화물인 LiF와 BaF₂ 소량을 Al 분말에 첨가하여 질소가스와 직접 질화시켰을 때 첨가제인 LiF와 BaF₂가 합성 AlN 분말에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

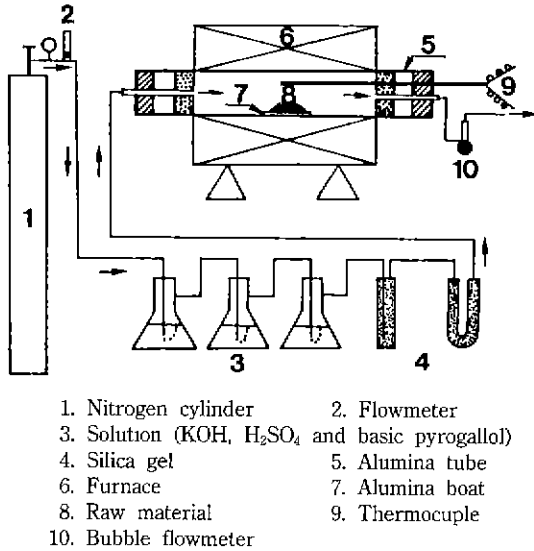


Fig. 1. Experimental apparatus.

2. 실험방법 및 측정

본 연구에서 사용한 Al 금속분말은 비교적 가격이 저렴하고 공업적으로 이용되고 있는 순도 99.9%(Waco 사, 일본), 평균 입자크기는 163 μm인 것을 이용하였으며 첨가제로는 LiF(Janssen chimica사, 벨기에)와 BaF₂(Fluka사, 독일)를 사용하였는데 순도는 1급 시약으로 97% 이상이었다. 또한 질소가스는 가스에 포함하고 있는 불순물(산소 및 수분)의 유입을 방지하기 위하여 Fig. 1의 3과 4와 같이 수산화칼륨, 황산 및 pyrogallol 등을 이용한 포집장치로 불순물을 제거한 후 합성장치 내부로 공급하였다.

AlN 분말합성은 Table 1과 같은 batch 조성으로 하여 균일하게 혼합한 후 초당 20 ml 유속으로 질소가스를 계속하여 공급하면서 시간당 200℃로 승온시켜 1500℃에서 3시간 유지하여 합성하였다. 합성된 AlN 분말은 산화방지를 위해 동일한 분위기하에서 실온까지 로냉하였다.

합성된 AlN 분말의 특성은 X-선 회절분석기, 열분석기, 주사전자현미경, BET, AA 원자흡수분석기, ICP 발광분광 분석기, N/O 분석기 및 EDAX를 사용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

Table 1. Batch Compositions. (wt.%)

Composition Sample No.	Al	LiF	BaF ₂
Al	100	—	—
L1	99	1	—
L2	97	3	—
L3	95	5	—
B1	99	—	1
B2	97	—	3
B3	95	—	5
LB1	95	2	3
LB2	95	3	2

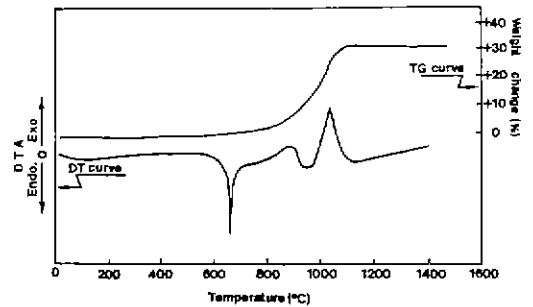


Fig. 2. DT-TG curve of sample No. LB2 in N₂ gas. (heating rate: 5°C/min.)

Al에 LiF와 BaF₂를 동시에 첨가한 후 AlN의 합성과정을 고찰하고자 열분석을 행하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. DTA 곡선에 나타난 바와 같이 약 660℃에서의 강한 흡열 peak는 Al 분말의 용융, 900℃ 부근에서 완만한 흡열 peak는 LiF의 용융 및 950~1150℃에서의 강한 발열 peak는 Al이 AlN으로 빠른 속도로 질화되는 과정이라 생각된다. 한편 TG 곡선으로 AlN 합성을 고찰해 보면 약 700℃ 부근에서 중량이 증가되고 있는 것으로 보아 AlN의 합성이 시작되는 온도로 추측되며 온도가 증가됨에 따라 완만하게 질화되다가 900~1150℃에서 급격하게 합성이 이루어지고 그 이상의 온도에서는 완만하게 질화됨을 알 수 있다. 이는 松尾重友 등이 TG 곡선으로 AlN 합성을 설명한 것과 거의 일치하였다⁵⁾.

또한 약 1100℃ 이상의 온도에서는 TG 곡선의 감소는 이미 용융된 LiF의 휘발과 BaF₂의 분해에 의한 휘발로 생각되나 휘발을 확인하기는 어려웠다.

3.2. AlN 분말의 생성과정

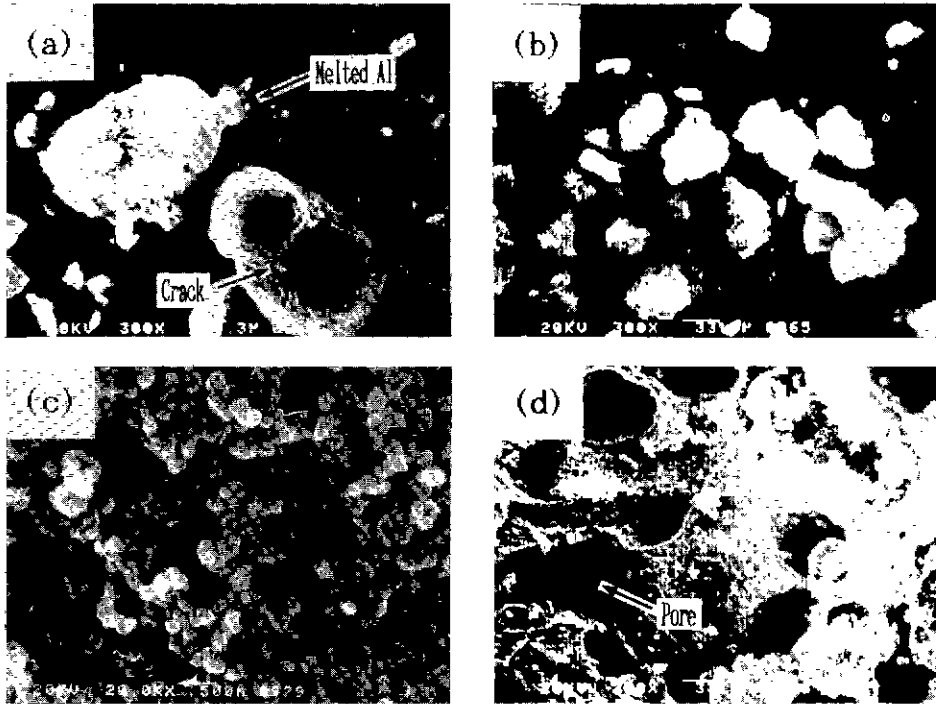


Fig. 3. SEM photographs of powder synthesized with temperature for the sample No. LB2. (a) 1000°C, (b) 1300°C, (c) 1500°C and (d) 1000°C (Sample No. Al)
 - 70 μm bar: (a), (b) and (d)
 - 1 μm bar: (c)

堀田 憲康 등은 직접 질화법에 의한 AlN 분말의 생성은 Al 입자가 surface tension에 의해 구상으로 용융 변형되면서 표면에 AlN 피막이 형성된 후 내부의 Al과 AlN 사이의 열팽창 차이(Al : $2.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, AlN : $5.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)로 thermal stress가 발생하고 증기압차(Al : 10^{-2} mmHg, AlN : 5×10^{-4} mmHg(at 1200°C)로 인해 AlN층의 균열이 발생하여 Al 입자가 미소 액적상(液滴狀)으로 비산되면서 N₂가스와 반응하여 AlN이 합성되는 생성 mechanism을 보고한 바 있다⁶⁶⁾. 본 연구에서는 이에 기초하여 Al 입자에 첨가제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 있어서 AlN 미분말의 생성과정을 합성 온도별로 고찰하여 Fig. 3에 나타내었다. Al 입자에 LiF와 BaF₂를 첨가제로 첨가한 Fig. 3(a)는 1000°C에서 합성된 하나의 입자를 확대관찰하여 본 결과 입자의 표면장력에 의해 구상의 액적을 형성하거나 또는 이미 표면에 생성된 얇은 산화 피막이 붕괴됨을 보여주고 있다. 이러한 붕괴는 첨가한 불화물에 의해 보다 낮은 온도에서 산화물피막이 약화되기 때문이라 생각된다. (b)는 1300°C에서 합성한 것으로 Al과 AlN간의 열팽창 또는 증기압 차로 인해 AlN층이 붕괴되면서 내부의 미

반응 Al이 노출되어 N₂가스와 급속적으로 질화반응을 하여 여러 개의 입자로 미립화 되어가고 있음을 나타내고 있다. (c)는 배율 20000으로 확대하여 관찰한 결과인데 질소와 친화력이 큰 Al 증기 또는 Al 미소 액적이 N₂가스와 반응하여 입자가 미세한 구형 또는 육각판상형(Fig. 4의 TEM 사진 참조)의 AlN 분말로 합성이 완료되었음을 나타내고 있고, Fig. 5의 (e)의 XRD 결과와도 일치하고 있다. 그러나 Al에 첨가제를 첨가하지 않고 합성한 경우 (d)는 1000°C일 때 입자상태를 관찰한 것인데 입자와 입자가 서로 응집이 일어났고, 그러한 이유로 AlN 피막의 내부까지 질소기스가 충분히 확산이 이루어지지 않아 1500°C에서 3시간 합성을 행하여도 미세한 분말의 합성이 어려웠다(Fig. 7의 (a)참조). 이러한 질화에서는 응집으로 인해 입자형태가 괴상으로 되거나 입자크기가 매우 크게 되어 파쇄공정이 필요하디⁶⁷⁾.

그러므로 직접질화 반응에서 Al에 불화물을 첨가한 경우는 먼저 Al이 약 660°C 부근에서 용융되어 응집이 일어나게 되고 그 후 내부에 포함되어 있는 불화물인 LiF는 용융된 후, BaF₂는 용융되기 전에 분해하여 1100°C

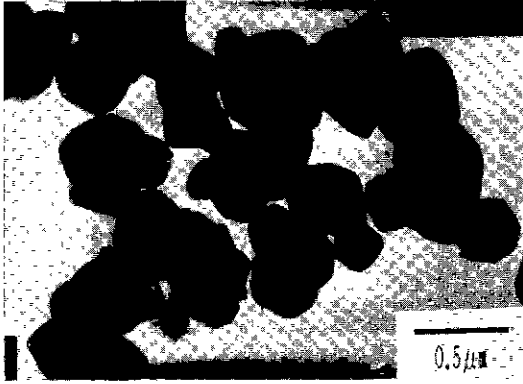


Fig. 4. TEM image of powder synthesized at 1500°C for 3 hrs. (Sample No. LB2)

이상의 온도에서 휘발되면서 응집을 방지하고 균열을 일으켜 질화반응을 촉진시켜준다고 생각된다.

3.3. 결정상

첨가제의 종류 및 함량변화에 따라 합성된 분말에 대하여 미반응 Al의 유무 및 결정상을 확인하고자 X-선 회절분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. LiF를 단독 첨가하거나 BaF₂와 LiF를 혼합하여 동시 첨가할 때 만이 AlN 단일상이 생성되었다. 이는 LiF가 1100°C 부근에서 휘발하여 Al 입자 표면층과 N₂가스와의 접촉면적을 증가시킴으로서 충분한 질화반응을 가능하게 한 효과 때문인 것으로 사료된다^{5,6)}. 한편 첨가하지 않을 때와 BaF₂만을 첨가하였을 경우엔 미량의 미반응 Al이 확인되었는데 그 이유는 응집으로 인하여 충분히 AlN이 합성되지 못하였거나 BaF₂가 충분히 휘발되지 못하였기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 BaF₂의 단독 첨가보다는 LiF와 BaF₂를 동시에 첨가함으로써 상호작용에 의해서 균일한 AlN 미분말 생성이 가능하다고 판단되어 졌다.

3.4. 색상

합성된 AlN 분말의 색상은 질화반응 후의 응집된 정도에 따라 회색, 회백색 및 백색으로 구분되었다. 그 중에서도 LB1과 LB2 시료에 한해서만 백색을 나타내었다. 고순도 AlN 분말일수록 백색을 나타내기 때문에 첨가제를 동시에 첨가한 LB1, LB2의 시료가 X-선 회절분석 결과와 종합해 볼 때 LB2가 최적상태로 합성된 시료임을 알 수 있었다^{10,11)}.

3.5. 질화반응율

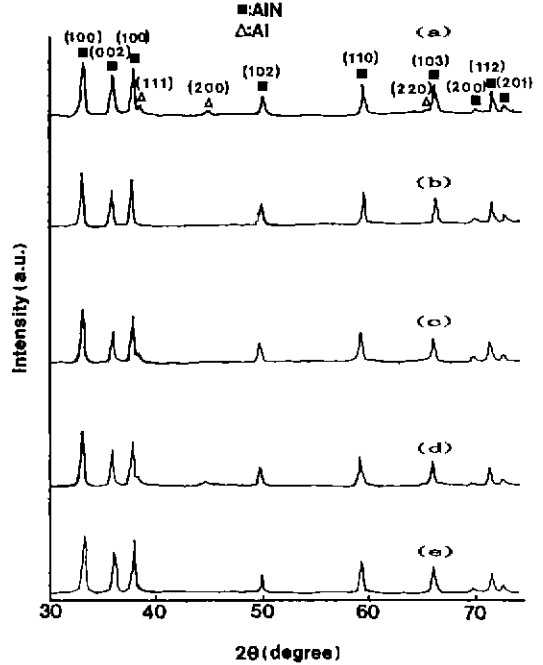


Fig. 5. X-ray diffractions patterns of the powder synthesized with addition of LiF and BaF₂. (1500°C, 3 hrs.)

(a) Sample No. Al, (b) Sample No. L3, (c) Sample No. B3, (d) Sample No. LB1 and (e) Sample No. NB2

합성된 AlN 분말의 질화반응율을 산출하기 위하여 Fig. 6과 같이 보정곡선을 작성하였다. 보정곡선은 Al 분말과 표준 AlN 분말을 백분율로 혼합하여 X-선 회절 분석의 Al의 회절각 $2\theta = 38.38^\circ$ 에서의 회절강도(I_{Al})와 AlN의 회절각 $2\theta = 33.07^\circ$ 에서의 회절강도(I_{AlN})의 상대 강도비(I_{Al}/I_{AlN})를 산출하여 보정곡선을 작성하였고, 이 보정곡선을 이용하여 합성된 분말의 질화반응율을 구하여 Table 2에 나타내었다. Al에 첨가제를 첨가하지 않을 때와 BaF₂만을 첨가하여 1500°C에서 3시간 합성한 경우에는 질화반응율이 94% 미만인데 비하여 LiF 단독 또는 LiF와 BaF₂를 동시에 첨가한 시료에 대해서는 거의 100%에 가까운 질화반응율을 나타내었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 3.2나 3.3의 결과와 잘 일치하고 있다.

3.6. 미세구조 및 입자크기

Fig. 7은 1500°C에서 3시간 동안 각각의 시료를 합성한 후 미세구조를 관찰한 결과이다. (a)는 Al 입자와 N₂가스가 직접질화한 것으로 형태는 육각판상형이었고 입자크기가 크고 불균일하였다^{9,12)}. (b)와 (c)는 LiF를 각각

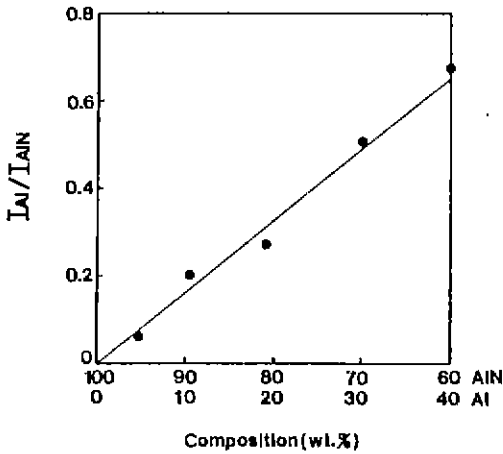


Fig. 6. Correction curve for the quantitative analysis of Al and AlN by X-ray diffraction method.
 I_{Al} : Intensity of main peak of Al content.
 I_{AlN} : Intensity of main peak of AlN content.

1%와 5% 첨가한 경우인데 1% LiF를 첨가하였을 경우는 입자가 크고 불균일하였으며 5% LiF의 경우는 입자크기가 매우 미세하나 심한 응집현상이 일어났다. 그러나 Fig. 3의 (c)는 3% LiF와 2% BaF₂를 동시에 첨가하여 1500°C에서 합성한 경우로 입자의 형태는 구형 또는 육각판상형으로 미세하고 균일하였다. 특히 LiF와 BaF₂를 동시에 첨가한 경우는 松尾 重友 등이 보고한 바와 같이 질화반응에 의해 얻어진 AlN 입자의 표면에서는 입자 내부에서 튀어나온 Al이 N₂가스와 기상반응에 의해 면모상(綿毛狀)으로 석출되지만 그것이 점점 구형 결정으로 변화하여 최종적으로 미세한 육각판상으로 변화된다고 하였는데 그 결과와 일치하며 또한 입자크기가 미세함을 나타내었다⁹⁾.

Al 분말에 3% LiF와 2% BaF₂를 첨가하여 N₂가스의 유량을 5, 10, 15 및 20 ml/sec.로 변화시키면서 1500°C에서 3시간 동안 합성한 후, 입도분포 및 입자크기를 조

Table 2. Rate of Conversion to Al/AlN of the Powder Synthesized with the Various Additives at 1500°C for 3 hrs.

Sample No.	I_{Al}/I_{AlN}	Rate of Conversion to AlN (%)
Al	0.17	89.6
B1	0.16	90.2
B2	0.15	90.8
B3	0.10	93.9
L1	0.00	100.0
L2	0.00	100.0
L3	0.00	100.0
LB1	0.00	100.0
LB2	0.00	100.0

사하여 Fig. 8에 나타내었다. N₂ 가스량이 증가함에 따라 입도분포의 범위가 좁게 변화하였는데, 특히 20 ml/sec.였을 경우 평균 입자크기가 0.3 μm 정도였다. 이는 Fig. 7의 조직관찰 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 9은 1500°C에서 0, 1, 3 및 5시간으로 합성시간을 변화시켜 합성한 분말의 비표면적을 측정하여 나타낸 것이다. 비표면적은 합성시간이 1시간일 때는 낮은 값을 나타내었으나 3시간일 때는 3.95 m²/g로 급격하게 증가하였다. 또한 5시간에서는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 1500°C에서 합성할 때 소성유지시간이 3시간 이상되면 입자의 성장이 이루어지기 때문이다.

이상의 미세구조, 입도분포 및 비표면적 결과를 종합해 보면 합성온도 1500°C, 반응시간 3시간, N₂가스의 유속을 20 ml/sec.로 하였을 때에 가장 균일하고 응집상태가 적은 AlN 분말의 합성이 가능한 것으로 판단되었다.

3.7. 합성물의 성분분석

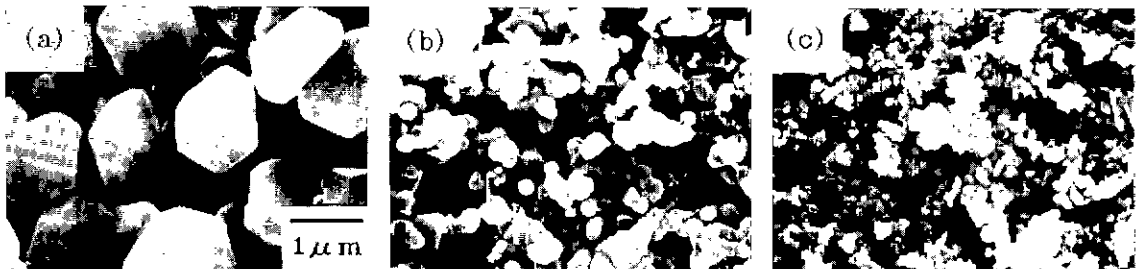


Fig. 7. SEM photographs of the powder synthesized at 1500°C for 3 hrs. (flow rate: 20 ml/sec.)
 (a) Sample No. Al, (b) Sample No. L1 and (c) Sample No. L3

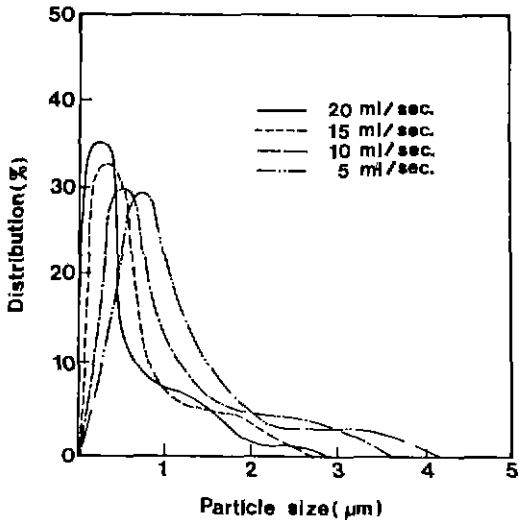


Fig. 8. Effect of flow rate on particle size distribution of the AlN powder synthesized at 1500°C for 3 hrs.

Al 분말에 3% LiF와 2% BaF₂를 혼합한 LB2를 유량을 20 ml/sec로 1500°C에서 3시간 동안 합성한 후 AlN 분말의 성분분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 합성된 AlN 양은 원소분석 결과에 나타난 N성분이 모두 Al과 합성되었다고 가정할 때 97.3 wt.%이고, 나머지는 불순물로 나타났다. 불순물의 생성은 출발원료인 Al 분말, N₂ 가스 및 첨가제로 특히 산소는 합성전에 Al 입자의 산화, 가스에 함유된 수분 및 첨가제 등의 복합적인 원인으로 부터 기인된 것으로 사료되기 때문에 더 많은 연구가 필요하다고 사료된다.

한편 첨가성분인 Li와 Ba는 각각 0.027와 0.305 wt.%로 나타났는데 Li는 첨가할 때보다 더욱 적은 양으로 남아 있었고 Ba는 상당량 존재함을 알 수 있었다. 그 이유는 Li는 거의 휘발되었으나 Ba는 용융점이 높아 휘발량이 적었기 때문이었다. Li의 과다는 불순물로서 AlN의 물성을(특히 열전도도) 저하시킬수 있으므로 가능한 한 휘발되어 적은 양이 존재하여야 하나 Ba는 AlN 소결체의 이론밀도를 증진시키기 위한 첨가제로 많이 사용된다고 보고되어 있으므로 그다지 영향이 없을 것으로 판단된다.^{3,13)}

4. 결 론

Al 금속분말에 LiF와 BaF₂를 첨가하여 혼합한 후 질소가스와 직접 반응시켜 AlN을 합성한 연구로부터 다

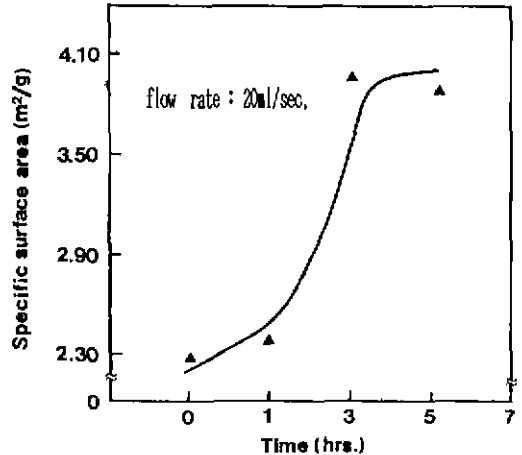


Fig. 9. Specific surface area of the powder synthesized with the various reaction time at 1500°C. (Sample No.: LB2)

Table 3. Elemental Analysis of the AlN Powder Synthesized at 1500°C for 3 hrs. (Sample No.: LB2)

Element	Content	Unit
Ba	0.3050	ppm
Li	0.0270	
Fe	0.0440	
Cu	0.0240	
Zr	0.0172	
Cr	0.0094	
Si	0.0035	
Mg	0.0013	
O	2.5950	wt.%
N	33.2500	
Al	63.6517	

음과 같은 결론을 얻었다.

1. AlN 분말의 합성에 있어서

1) LiF와 BaF₂의 소량 첨가는 AlN 분말의 응집을 감소시켰다.

2) 첨가제인 LiF는 AlN 분말 합성 중에 고온에서 거의 휘발되었다.

2. Al 분말을 질소가스와 직접 질화시킬 때 첨가제를 첨가하지 않은 경우나 LiF 또는 BaF₂를 각각 첨가한 경우보다는 LiF와 BaF₂를 동시에 혼합 첨가하는 것이 효과적이었다.

3. Al 금속분말에 3% LiF와 2% BaF₂를 첨가하여 1500°C에서 3시간 동안 합성한 결과 질화반응율, N과 O의 함량, 비표면적 및 평균 입자크기는 각각 100%, 33.25 wt.%, 2.59 wt.%, 3.95 m²/g 및 0.3 μm였다.

REFERENCES

1. 安齋 和雄, "елеكترو닉·세라믹스, 세라믹스基板," *елеكترو닉 세라믹스特集*, (3), 22-27 (1985).
2. 니코-케라스리-스 編集委員會編 "세라믹스基板とその應用," 學獻社, 東京 23-41 (1988).
3. 米屋勝利, 井上寬, 拓植草彦, 窒化알루미늄의 燒結に及ぼす各種 添加物の影響, *窯業協會誌*, **89**(6), 330-336 (1981).
4. 篠崎 和夫, 水谷 推添, 澤田, 豊, "AlN 燒結體中の不純物酸素と熱傳導率," *세라믹스*, **25**(12), 1055-1059 (1990).
5. 松尾 重友, 堀田 憲康, 西脇 勇二, "流動層反應에利用したAl粉末의 窒化反應機構," *窯業協會誌*, **83**(10), 490-496 (1975).
6. 堀田 憲康外 2人, "浮上窒化反應によるAlN微粉末의連續合成と性質," *窯業協會誌*, **96**(7), 731-735 (1988).
7. 谷口 人文, "高熱傳導AlN세라믹스用原料粉末," *елеكترو닉 세라믹스*, **22**(104), 51-54 (1991).
8. 宇田 雄廣, 大野 悟, 興山秀男, "窒素플라즈마-알루미늄" 反應による AlNおよび(AlN+Al) 超微粉의製造," *窯業協會誌*, **96**(1), 76-80 (1987).
9. I.C. Huseby, "Synthesis and Characterization of a High-Purity AlN Powder," *J Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), 217-220 (1983).
10. K.M. Taylor and C. Lenie, "Some Properties of Aluminum Nitride," *J Electrochem. Soc.*, **107**(4), 308-314 (1960).
11. 堀田 憲康外 4人, "浮上 Al粒子의 窒化反應によるAlN의合成," *窯業協會誌*, **95**(2), 136-139 (1987).
12. 酒井利和, 岩田稔, "알루미나還元によるAlN의合成," *窯業學會誌*, **82**(3), 181-183 (1974).
13. 谷口 人文, "高熱傳導 AlN 세라믹스用原料粉末," *елеكترو닉 세라믹스*, 最新의 프로세스技術, **22**(104), 51-54 (1991).