

<연구논문>

질화붕소가 스프레이코팅된 흑연과 용융 알루미늄간의 진공에서의 반응기구

정재인 · 임병문 · 문종호 · 홍재화 · 강정수 · 이영백

산업과학기술연구소
(1993년 12월 11일 접수)

Reaction Mechanism between BN-sprayed Graphite and Molten Al in Vacuum

J. I. Jeong, B. M. Lim, J. H. Moon, J. H. Hong,
J. S. Kang and Y. P. Lee

Research Institute of Industrial Science and Technology
(Received December 11, 1993)

요 약 - 질화붕소를 스프레이코팅한 흑연과 용융 알루미늄간의 진공에서의 반응기구를 여러 가지 분석장치를 이용하여 조사하였다. 계면에 형성된 화합물층은 잘 정의된 형태를 보였으며, Al_4C_3 와 $Al_8B_3C_7$ 의 혼합상이 흑연 바로 위에 형성되었고 그 위는 주로 AlN층으로 이루어져 있었다. 이러한 화합물의 생성과정과 반응기구를 자유에너지 관점에서 논의하였다. 이러한 방법으로 흑연 보우트를 제조하여 알루미늄 증발에 이용하였을 경우, 매우 안정적인 증발 양상을 보였으며, $0.6 \mu\text{m}/\text{min}$ 이상의 매우 높은 증발율을 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한 제조원가가 저렴하고(TiB_2 BN 보우트의 약 1/100), 전자빔 증발에 의해 형성된 피막과 비교하여 손색이 없는 피막을 얻을 수 있어 새로운 저항가열 증발원으로서의 이용 가능성을 확인하였다.

Abstract - We have investigated the reaction mechanism between BN-sprayed graphite and molten Al in vacuum using the various analytical tools. The interfacial compound layers were well-defined, and made mainly of AlN with underlying thin mixed layer of Al_4C_3 and $Al_8B_3C_7$. The analysis results were interpreted in terms of the free energy of formation. We prepared the BN-sprayed and annealed graphite boat, and evaluated the performance characteristics for the evaporation of Al. The evaporation was very stable, and also extended lifetime and enhanced rate up to $0.6 \mu\text{m}/\text{min}$ were obtained at a manufacturing cost of about 1% compared with current TiB_2 -BN boat.

1. 서 론

알루미늄은 그 금속이 갖는 여러 가지 특성(밀도가 낮고, 가공성 및 내식성이 우수)으로 인하여 산업상 응용분야가 매우 다양하다. 반도체의 metallizing에 알루미늄 피막이 사용되고 있음은[1, 2] 이미 잘 알려진 사실이며, 이 외에 각종 금속의 내식성 및 기계적 성질의 향상은 물론 다양한 용도의 광학부품 등에도 알루미늄을 피막처리하여 사용하고 있다[3-8]. 예로서 McDonnell Douglas사에서는 비행기에 사용되는 각종

부품에 알루미늄을 피막처리함으로써 내부식 및 내마모 재료로 사용하고 있다[6]. 한편 독일에서는 강판상에 알루미늄을 진공증착하여 용기용 재료로 사용하고 있는 등[8] 그 응용은 헤아릴 수 없을 정도이다.

그러나 알루미늄은 융점이 낮은 반면 증기화되는 온도가 높을 뿐만 아니라 대부분의 내화물 금속과 반응하기 때문에 진공 중에서 증발시키기가 매우 까다로운 물질 중의 하나이다[4]. 이러한 이유로 지금까지는 알루미늄과 반응이 적고, 젖음(wetting) 특성이 우수한[9] TiB_2 -BN 보우트를 사용하거나 텅스텐 선을

이용한 한시적 증발법을 이용하고 있다[10, 11]. 그러나 $TiB_2 \cdot BN$ 보우트는 가격이 비싸고(텅스텐이나 흑연 보우트의 약 50-100배) 기본적으로 보우트 전면이 젖은 상태에서 증발이 되기 때문에, 증발물질의 손실을 초래함은 물론 증발물의 양에 따라 증발율이 현저하게 변화하는 등의 단점이 있다. 따라서 이 보우트는 알미늄 선을 연속적으로 공급하면서 증발시키는 경우에 많이 이용되고 있다[6]. 또한 증발율을 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상으로 높일 경우 증발물이 튀는 현상(splash)이 발생되기도 한다. 텅스텐 선을 이용하는 경우는 수명이 최고 2~3회로 짧고(알미늄이 텅스텐과 반응하여 선이 끊어짐) 증발율의 조절이 어려우며, 최대 증착두께가 수천 Å 정도에 그치는 등의 많은 문제점이 있다[11].

비정질탄소나 흑연은 가격이 매우 저렴하고, 다양한 응용분야에서 사용되고 있으며 진공 증발용으로도 종종 사용되고 있다[12]. 그러나 이들 재질로 만들어진 보우트를 알미늄 증발용 증발원으로 사용하려 할 경우, 보우트의 온도가 약 800°C 이상이 되면 Al_4C_3 의 탄화물이 형성되어(알미늄에 의한 침탄) 보우트가 파손되어 사용할 수 없게 된다[12].

본 연구에서는 이와 같은 문제점을 해결하고, 알미늄 증발원으로 값이싼 비정질탄소나 흑연 증발원을 이용하기 위해, 흑연에 질화 붕소(BN)를 코팅처리하여 알미늄 증발용 보우트로의 사용가능성을 확인하였으며, 여러 가지 분석장치를 이용하여 계면에서의 여러 화합물의 생성과 반응기구 등을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 흑연은 상업용의 재질(일본 Toyo 탄소사 제품)로 비저항은 $10^3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 우선 흑연을 통상의 보우트 형태로 가공한 후 증발이 이루어지는 내부의 표면에 스프레이형 BN(일본 ShinEtu 사 제품; 트리클로에탄 용액에 BN 분말이 약 50-55% 함유되어 있음)을 수십 μm 의 두께로 스프레이코팅하였다. 코팅된 흑연보우트는 약 2시간 정도 공기 중에서 건조시킨 후, 증발시킬 알미늄을 담아 진공용기내의 보우트 홀더에 장착시켰다.

Fig. 1은 BN 코팅 전후의 보우트의 형상을 찍은 사진이다. 증발부위가 하얗게 보이는 것이 BN을 스프레이 코팅한 것이다. 보우트의 전체 길이는 약 11

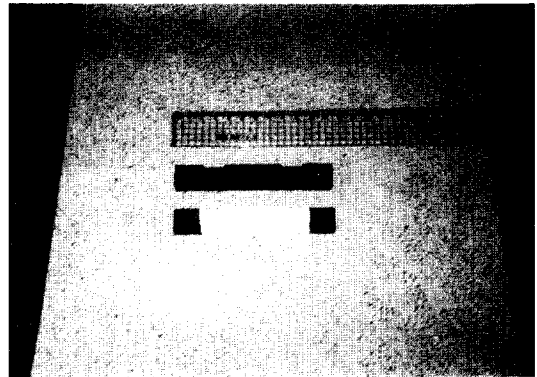


Fig. 1. The pictures of the boat before and after spraying the BN powder.

cm, 넓이는 약 1.5 cm 그리고 두께는 약 1 cm이다. 이렇게 용량이 큰 보우트를 이용하여 물질을 증발시키기 위해서는 보우트를 지지하는 홀더가 직접 수냉이 되도록 제작하여야 한다[11]. 보우트를 장착시킨 후 용기내의 진공이 10^{-5} torr 이하가 되면 보우트내의 불순물과 오염물질들을 제거하기 위해 약 500°C 에서 수분간 열처리를 행한 후 알미늄의 용융온도 이상으로 온도를 올려 알미늄을 녹인다. 알미늄이 녹아 증발부위 전면에 완전히 젖게 되면(wetting), 보우트 온도를 알미늄의 증발이 비교적 잘 이루어지는 1200°C 이상으로[3] 유지한 후 셔터를 열고 알미늄을 증발시킨다. 본 연구에서는 알미늄/질화붕소/흑연으로 이루어진 계면에서의 화합물 형성 상태를 조사하기 위해 보우트의 온도를 1600°C 이상까지도 올려서 그 변화를 관찰하였다.

계면의 형상관찰은 주사전자현미경(SEM: Cambridge Stereoscan 250 MK3)을 이용하였으며 원소의 분포는 주사전자현미경에 딸린 전자선미소분석장치(EPMA)를 이용하여 얻었다. 형성된 화합물의 종류와 상을 알기 위해서는 X-선 회절기(XRD: Rigaku D-Max 1400)를 이용하였으며, 원소의 성분분석과 화합물의 결합상태 파악에는 오제전자현미경(SAM: PHI 6100 Scanning System) 과 X-선 광전자분석기(XPS: PHI 5400)를 각각 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 제조된 보우트를 이용하여 알미늄을 증발

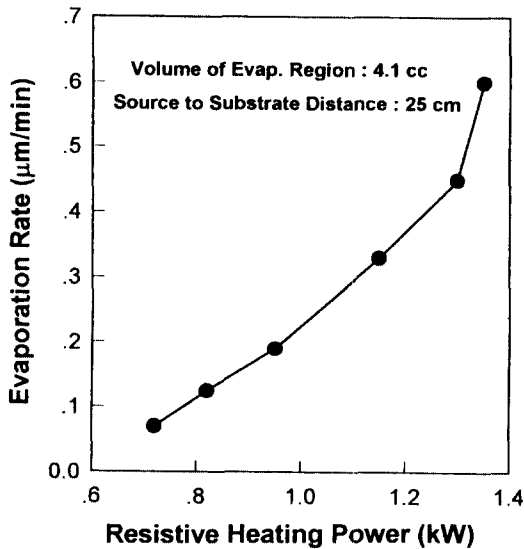


Fig. 2. Al evaporation rate according to the resistive heating power.

시켰을 경우의 증발원 전력에 따른 증발율을 나타낸 그림이다. 이때 사용된 보우트의 증발부위의 총 체적은 4.1 cc이고 증발원과 기판사이의 거리는 25 cm였다. 증발원 전력에 따라 비교적 선형적으로 증발율이 변하고 있으며, 1.3 kW 이상에서는 0.6 μm/min 정도의 높은 증발율이 얻어짐을 알 수 있다. 이는 TiB₂·BN 보우트가 0.2 μm/min 이상의 증발율을 얻기가 힘든 것에 비해 상당히 높은 증발율임을 알 수 있다. 증발을 측정 후 보우트는 원형 그대로를 유지하였으며, 어떤 흠이나 결함은 보이지 않았다. 위 보우트를 사용하여 스텐레스 강판상에 알루미늄을 2 μm 두께로 증착하고, SAM 분석으로 전자빔으로 증착시킨 것과 비교한 결과, 표면이나 깊이방향의 불순물 분포 등이 큰 차이를 보이지 않아 저항가열 증발원으로서의 사용가능성을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 알루미늄을 증발시키고 난 후의 보우트의 단면을 SEM을 이용하여 1000배로 확대하여 찍은 사진이다. 그림 오른쪽 부분의 보다 검게 보이는 부분이 흑연이며, 그 옆에 화합물층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 흑연층에 보이는 crack은 시편의 절단, 가공시에 발생한 것이며, 화합물층 주위의 여러 형태의 조각들은 시편 연마시 계면에서 떨어져 나온 화합물들의 조각임이 EPMA 분석으로 판명되었다. 흑연이 증발시 형성된 화합물에 의해 보호되어 알루미늄에

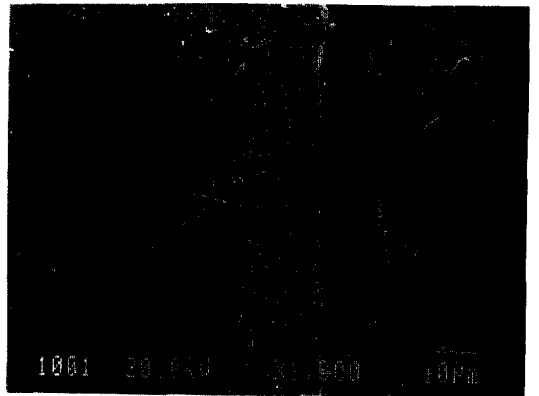


Fig. 3. SEM cross-sectional morphology of the BN-sprayed graphite showing compound formation after evaporation of Al.

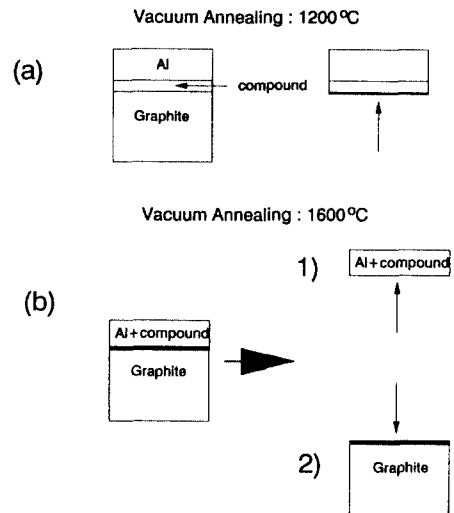


Fig. 4. Schematic diagrams showing compound formation at the interfaces of Al/BN/graphite. Arrows mean analysis direction. (a) is for the boat annealed at 1200°C, and (b) at 1600°C.

의한 침탄의 흔적이 보이지 않고, 원형 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다.

본 실험에 사용된 보우트의 계면에 대한 보다 정밀한 분석을 위해 우선 Fig. 4와 같이 시편을 준비하였다. Fig. 4의 (a)는 1200°C에서 알루미늄을 10분간 증발시킨 후의 보우트의 단면으로 화살표 방향이 분석한 면을 의미한다. XRD로 분석한 결과 계면에서의 화합물은 주로 AlN, Al₄C₃, Al₈B₄C₇으로 이루어져 있었으며, 알루미늄과 흑연 피크도 나타났다. SAM과 XPS에

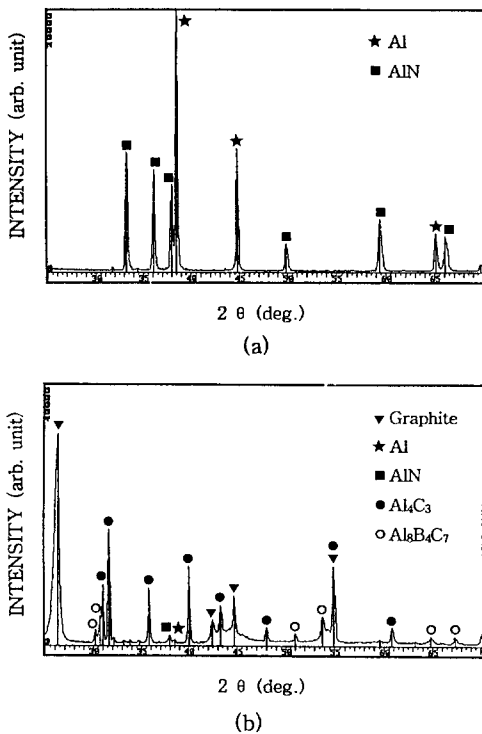


Fig. 5. XRD data for the boat annealed at 1600°C. (a) is the data taken at the "Al+compound" side, and (b) at the "graphite" side.

의한 분석에서도 이들 원소(Al, B, C, N)를 확인하였으며, 특히 XPS에 의해 이들 원소들이 화합물상으로 존재함을 결합에너지의 크기로부터 알 수 있었다. Fig. 4의 (b)는 1600°C에서 10분간 열처리한 것으로 이 보우트의 경우는 화살표대로 양면("Al+compound" 면과 "Graphite"면)을 모두 분석하였다.

Fig. 5는 Fig. 4(b)의 양면에 대한 XRD 피크를 보여주고 있다. 그림의 (a)는 "Al+compound" 면에 대한 회절피크로 대부분이 질화알루미늄(AlN)임을 알 수 있다. 이는 초기에 알루미늄이 녹으면서 BN내의 질소와 반응하여 형성된 것으로 생각된다. SAM에 의한 분석에서도 AlN에 대한 존재는 명확히 알 수 있었다. "Graphite"면에 대해 분석한 데이터는 Fig. 5의 (b)에 나타나 있다. 흑연 외에 Al₄C₃, Al₈B₄C₇가 보이며 AlN와 알루미늄이 작은 피크로 나타나고 있다. ASTM 카드에 따르면 붕소와 탄소를 함유한 알루미늄 화합물은 두 종류가 존재 하나(#35-1216(Al₈B₄C₇)과 #19-4(B₁₂C₂Al)), 본 실험에서는 Al₈B₄C₇만이 나타났다. XRD

실험결과, 존재할 것으로 예상되었던 결합하지 않은 단독 붕소(free boron)나 탄화붕소 그리고 알루미늄과 붕소로 이루어진 화합물 피크는 전혀 나타나지 않았으며, 이러한 사실은 XPS에서도 확인할 수 있었다. 특이한 것은, Al₄C₃의 경우 1200°C에서 열처리한 것과 피크 강도에 큰 차이가 보이지 않는다는 것이다. 이는 보우트 파손의 주원인이 되는 Al₄C₃의 형성이 어떤 원인으로 인해 제한을 받고 있음을 의미한다.

Fig. 6은 Fig. 4(b) 시편의 단면에 대한 EPMA 분석 결과를 보여주고 있다. (a)는 단면에 대한 사진으로 중간에 하얀 선은 각 원소에 대해 선분석(line scan)한 부위를 의미한다. 왼쪽의 보다 검게 보이는 부분이 흑연층이다. 각 원소(탄소, 질소, 붕소, 알루미늄)에 대한 선분석과 원소별 mapping을 한 결과, 다른 기기를 이용한 분석에서와 유사한 결과를 보였다. 질소, 탄소, 알루미늄 등은 계면 전체에 분포되어 있었으며, 질소와 알루미늄은 흑연층에서는 거의 보이지 않았고 탄소화합물 계면에서 조금 나타나다가 탄소화합물 계면을 지나면서 피크 강도가 커졌다. 이는 알루미늄에 의한 침탄이 거의 이루어지지 않았음을 의미한다. 탄소 역시 작은 피크강도로 계면에서 나타났다. 그러나 붕소의 경우는 계면 전체에 고르게 분포하지는 않았고, 군데 군데 뭉쳐져 있음이 확인되었다. 그 결과가 Fig. 6의 (b)와 (c)에 나타나 있다. (b)는 (a)의 하얀 선을 따라 선분석한 것으로, 계면에서 피크 강도가 크게 증가하고 있다. 그러나 전체적인 mapping을 해보면, 그림의 (c)에서 알 수 있듯이 어느 한 곳에만 뭉쳐져 있음을 알 수 있다. 이로부터 XRD상에 나타난 Al₈B₄C₇ 화합물은 계면 전체에 고르게 퍼지는 대신에 덩어리 형태로 군데 군데 자리를 차지하고 있음을 알 수 있다. 즉, BN으로 존재했던 붕소가 알루미늄에 의해 질소와 유리되면서 주위에 존재하는 알루미늄과 탄소와 결합하여 보다 안정한 Al₈B₄C₇ 화합물 덩어리를 군데 군데 만드는 것이다.

Fig. 7은 앞의 결과를 종합하여 형성된 계면의 형상을 보여주고 있다. 흑연 바로 위에 Al₄C₃와 Al₈B₄C₇의 두 가지 화합물이 형성되어 있고 그 위에 AlN층이 보다 두텁게 형성되어 있음을 보여주고 있다.

이들 화합물의 생성원인과 반응기구를 열화학적(thermochemical)인 관점으로 설명하면 다음과 같다.

우선 계면에 존재하는 화합물 중 형성자유에너지

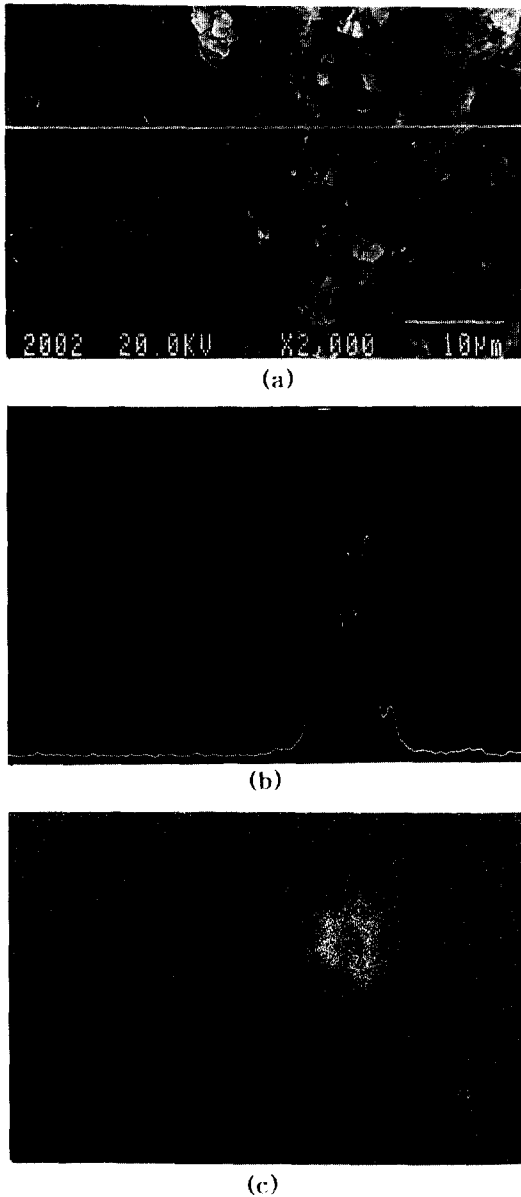


Fig. 6. EPMA results on the interfacial region of the boat annealed at 1600°C. (a) cross-sectional morphology, (b) line scan for boron, and (c) overall mapping for boron.

(free energy of formation)는 AlN이 가장 낮고, BN, Al_4C_3 , B_4C 순이다[13]. B_4C 는 본 실험에서 나타나지는 않았지만 설명을 위해 첨가하였으며, 그 외의 화합물은 자료가 없어서 비교가 불가능하였다. 따라서 알루미늄이 녹으면서 형성자유에너지가 높은 BN에 있는

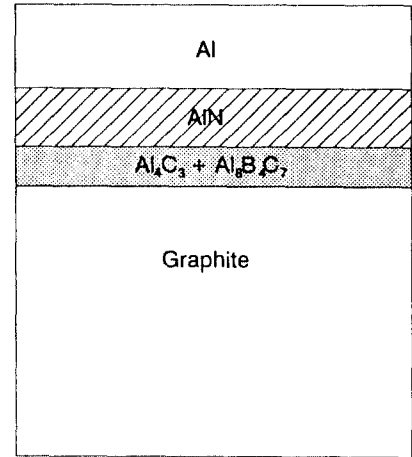


Fig. 7. Schematic diagram of the resultant interface structure.

질소를 유리시켜, 보다 낮은 AlN를 형성하는 것으로 생각된다. 일부의 알루미늄은 용융 초기에 흑연층에 스며들어가 Al_4C_3 를 형성한다. 그러나 AlN가 흑연을 보호하는 장벽 역할을 하기 때문에, 보우트 파손의 원인이 되는 Al_4C_3 는 더이상 형성되지 않는다. 이 때문에 보우트는 손상을 입지 않고 알루미늄 증발에 사용할 수 있는 것으로 생각된다. 한편 초기에 BN상으로 존재했던 붕소는 AlN이 형성되면서 유리되어 있다가 가장 안정된 형태를 찾아 $Al_8B_4C_7$ 화합물을 만드는 것으로 생각된다. 이런 관점에서 보면, 탄화보론이나 알루미늄과 붕소의 화합물(AlB_2 등) 또는 단독 붕소의 덩어리(agglomerate) 보다는 $Al_8B_4C_7$ 이 더 안정한 화합물임을 알 수 있다.

한편 이와 같이 제조한 보우트의 수명은 본 실험의 범위에서는 BN 스프레이 층의 두께와는 큰 상관없이 없었으며, 주로 보우트의 온도에 의존하였다. 보우트의 온도를 1800°C 이상으로 올리면 흑연층에 crack이 생성되었는데, 이는 흑연과 형성된 화합물간의 열팽창 차이로 인해 생기는 것으로 판단된다. 그러나 1800°C 이하에서는 수십번 증발실험을 반복하여도 별 문제가 발생되지 않았다.

4. 결 론

BN을 스프레이코팅한 흑연과 용융 알루미늄간의 진공에서의 반응기구를 여러 가지 분석장치를 이용하여 조사하였다. 계면에 형성된 화합물층은 잘 정의된 형

태를 보였으며, Al_4C_3 와 $Al_8B_4C_7$ 의 혼합상이 흑연 바로 위에 형성되었고 그 위는 주로 AlN 층으로 이루어져 있었다. 형성자유에너지 관점에서 AlN 이 가장 낮아 알미늄이 녹으면서 BN 에 있는 질소와 가장 먼저 반응하여 두꺼운 AlN 를 형성한다. 이와 동시에 흑연층에 접한 일부의 용융 알미늄은 흑연과 반응하여 얇은 Al_4C_3 를 형성한다. 그러나 AlN 가 흑연을 보호하는 장벽 역할을 하기 때문에 더이상의 Al_4C_3 는 형성되지 않는다. 이 때문에 보우트는 손상을 입지 않고 알미늄 증발에 사용할 수 있는 것으로 생각된다. 초기에 BN 상으로 존재했던 붕소는 AlN 이 형성될 때 덩어리 형태의 보다 안정된 $Al_8B_4C_7$ 로 변한다.

한편 이와 같이 제조한 보우트의 수명은 본 실험의 범위에서는 BN 스프레이층의 두께와는 큰 상관없이 없었으며 주로 보우트의 온도에 의존하였다.

이렇게 처리된 흑연을 보우트 형상으로 가공하여 알미늄 증발에 이용하였을 경우 매우 안정적인 증발 양상을 보였으며, $0.6 \mu m/min$ 이상의 매우 높은 증발율을 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한 제조원가가 저렴하고($TiB_2 \cdot BN$ 보우트의 약 1/100), 전자빔 증발에 의해 형성된 피막과 비교하여 손색이 없는 피막을 얻어 새로운 저항가열 증발원으로서의 이용이 기대된다.

참고문헌

1. D. Pramanik and A. N. Saxena, *Solid State Technol.*, Part I. **26**(1), 127 (1983).
2. *Ibid*, Part II. **26**(3), 131 (1983).
3. L. I. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology* (McGraw-Hill, New York, 1983), Chap. 23.
4. K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill, New York, 1969), Chap. 2 and 6.
5. H. K. Pulker, *Coatings on Glass* (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1984), Chap. 9 and references therein.
6. N. A. G. Ahmed, *Ion Plating Technology* (John Wiley & Sons Ltd, 1987), Chap. 3 and 7, and references therein.
7. M. Neiryneck, W. Samaey and L. Van Poucke, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**(4), 647 (1974).
8. S. Schiller, H. Förster, G. Hotzsch and G. Jäsch, in *Proc. of the Conf. on Electron Beam Melting and Refining*, Part 2, edited by R. Bakish (Bakish Materials Corp., Englewood, 1989), p. 155.
9. M. B. Bever, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering* (Pergamon Press Ltd., 1986), Vol. 1, pp. 398-402.
10. Evaporation Sources, Catalogue by Vac's Metal Corp., Tokyo, Japan (1989).
11. 정재인, 임병문, 문종호, 홍재화, 강정수, 이영백, "저항가열원에 의한 물질의 증발 특성 (I)," 한국표면공학회지 **24**, 1(1991).
12. Graphite Applications, catalogue by Toyo Tanso, Osaka, Japan (1990).
13. C. J. Smithells, *Metall Reference Book* (Butterworths & Co. Ltd., 1976), pp. 204-205.