

## 금속알루미늄으로부터 질화알루미늄의 합성

최 상 욱 · 이 승 제  
인하대학교 무기재료공학과  
(1985년 9월 23일 접수)

### Synthesis of Aluminum Nitride from Metal Aluminum Powders

Sang-Wook Choi and Seung-Je Lee  
Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.  
(Received 23 Sept, 1985)

#### ABSTRACT

Aluminum nitride (AlN) was synthesized from aluminum (Al) powders as a starting material in the temperature range of 450°C~1,150°C in the presence of 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> gases.

The thermogravimetric analysis showed that the nitridation of Al powders started at about 430°C and escalated greatly from 530°C.

The scanning electron microscopic observation revealed that AlN crystals were different in shape with varying temperature of nitridation. The crystals of AlN which were formed in the lower temperature than the melting point of Al were spherical, while those of AlN in the higher temperature were fibrous.

The yield of AlN was determined quantitatively by both XRD method and weight gain between before and after the nitridation of Al compacts. It was considered that the former was available for the specimen which was made in the high nitriding temperature. But the latter was unavailable for the same one probably because of the volatile loss of Al in the higher temperature.

#### 1. 서 론

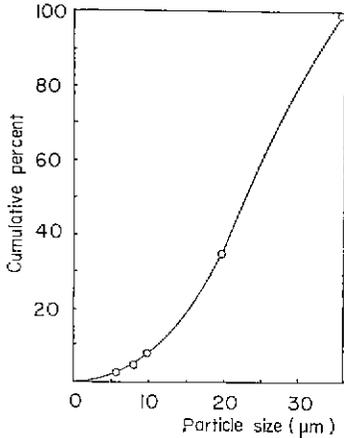
질화알루미늄은 불활성분위기에서는 용융금속에 대한 침식저항성이 높은 물질로서 금속용융 및 진공증착용 도가니 이외의 금속정련공업분야에 널리 사용되기 위하여 시도되어 왔다<sup>1-5)</sup>. 최근에는 고온에서의 높은 기계적강도가 요구되는 내열구조재료<sup>6)</sup> 뿐만 아니라 절연 특성을 이용한 절연체 및 반도체와 같은 전자재료<sup>7-9)</sup>로서의 응용이 기대되고 있다.

질화알루미늄분말의 제조방법 중에서 알루미늄에 촉매를 첨가하거나 촉매없이 직접 질소와 질화반응시키는 방법<sup>10)</sup> 즉 1,800°C~2,000°C의 고온에서 질소가스를 흘려보내면서 알루미늄분말 혹은 알루미늄분말을 증

발시켜 질화알루미늄을 합성하는 방법이 많이 연구되어왔다<sup>1,2,11)</sup>. 저온에서 질화반응을 행할 경우 질화반응을 촉진시키기 위하여 금속플루오루화합물등의 촉매를 첨가하지만 생성된 질화알루미늄에 불순물이 많이 포함되어서 고온재료의 특성에 있어서 나쁜 결과를 가져오게 되므로 이 반응은 주로 촉매없이 고온에서 행하여져 왔다<sup>4,10,12)</sup>. 촉매없이 저온에서의 알루미늄의 질화반응에 대한 연구로서는 AlN-Al계<sup>12,13)</sup> 및 AlN(80%)—Al(20%)계<sup>14)</sup>에 대한 질화반응기구와 알루미늄분을 이용한 kinetics<sup>15)</sup>에 관하여 보고된바 있다. 이들 연구에 의하면 금속알루미늄이 질화반응을 시작하는 온도를 475°C<sup>16)</sup> 또는 580°C~600°C<sup>12)</sup>이고 질화반응을 완결시킬수 있는 조건은 1200°C, 60분으로 보고되었다<sup>14)</sup>.

**Table 1.** Chemical Composition and BET Specific Surface Area of Al Powders.

Elements(wt. %)	Si	Cu	Fe	As	Al
	0.5	0.05	0.6	tr.	bal.
BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)			2.2632		



**Fig. 1.** Particle size distribution of aluminum powders.

이와같이 저온에서 AlN-Al계를 이용한 질화 반응은 주로 650°C 이하와 1,050°C 이상의 온도에서 질소만을 사용하여 질화반응을 시켰으나 650°C~1,050°C 사이의 온도에서 순수한 알루미늄을 이용하여 질소와 수소가 혼합된 분위기중에서의 질화반응에 대한 연구보고는 거의 보고된바 없다.

따라서 본 연구에서는 저온에서 금속알루미늄분말을 이용하여 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>의 분위기에서 질화알루미늄을 합성하고자 하였으며 여러온도에서 유지시간에 대한 질화반응률을 X선회절법 및 무게증가량으로 측정하였고, 생성된 질화알루미늄의 결정상을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

**II. 실험방법**

**I 원료 및 시편제작**

**1.1 원 료**

본 실험에서는 순도가 98.8% 이상인 알루미늄분말(일본 Kanto 사 제품)을 사용하였는데 그 주요 불순물 함량과 BET 미표면적은 Table 1, 입도분포는 Fig. 1과 같다.

**1.2 시편제작**

약 15g의 알루미늄분말에 약 40%의 isopropylalcohol

을 혼합하여, 200kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 지름 1cm, 길이 0.7cm 인 disc 형의 시편을 성형하였다. 시편은 약 60°C의 건조기에 넣어 48 시간동안 건조시킨 다음 데시케이터(desiccator)에서 보관하였다가 질화반응에 사용하였다.

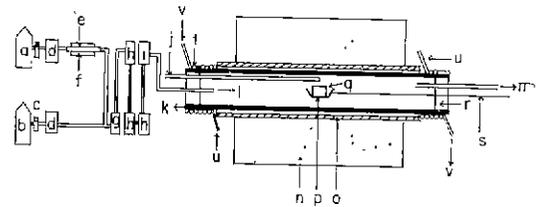
**2. 질화반응**

질화반응에 사용한 질화반응장치는 Fig. 2와 같으며 알루미늄표면에 산화를 방지하고 질화반응을 균일하게 하기 위하여 약 10%의 수소가스를 질소가스에 혼합시켜 주었다<sup>16,17</sup>.

알루미늄시편을 질화알루미늄 보우트에 담아 반응관의 중심위치에 넣고 공기를 제거하기 위하여 질소와 수소의 혼합가스를 3~4시간 충분히 흘려보낸 다음, 알루미늄표면의 흡착수분이나 유기물등의 증발 또는 열분해성분을 제거하기 위하여 350°C에서 2시간 유지시켰고, 그다음 M<sub>0</sub> 선을 이용하여 알루미늄시편을 반응관의 냉각부분(끝)까지 끄집이 내어 두었다. 질화반응을 시키기 위하여 450°C~1,150°C 사이에 100°C 간격으로 반응로의 온도를 올려서 소경의 온도에 이르면 알루미늄시편을 다시 반응로 중앙위치인 열전대 바로 아래로 밀어넣어 10, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 160, 240분 동안 유지한 후 반응관의 냉각부분(끝)으로 끄집이 내었다. 이때 질화반응에 사용한 질소가스의 유량은 38ml/min 이고 수소가스의 유량은 4.0ml/min 으로 일정하게 유지시켰다.

**3. 열중량분석(TGA)**

질화반응의 개시온도를 알기 위하여 Du pont TA



**Fig. 2.** Schematic diagram of nitridation apparatus.

- a) N<sub>2</sub> gas    b) H<sub>2</sub> gas    c) flow meter
- d) silica gel    e) furnace    f) activated copper
- g) silica gel    h) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>    i) molecular sieve
- j) Pt/Pt-13%Rh thermocouple
- k) mullite tube    l) gas inlet    m) gas outlet
- n) ceramic fiber insulator
- o) SiC heating element    p) AlN boat
- q) Al compact    r) silicon rubber    s) Mo wire
- t) Cu coil    u) cooling water inlet
- v) cooling water outlet

system series 99XR로 열중량분석을 하였고 그 사용조건은 90% N<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub> 분위기 중에서 알루미늄표면의 증발 및 열분해 성분을 없애기 위하여 350°C에서 2시간 유지시킨 후 실온으로 냉각시킨 다음, 실온에서 850°C까지 10°C/min의 가열속도로 측정하였다.

4. X선 회절분석

반응생성된 질화알루미늄을 정성 및 정량분석의 방법으로 X-ray diffractometer PW1710(philips 사)을 사용하여 X선 회절분석을 행하였다. 이때 실험조건은 CuKα, Ni filter scanning speed; 3°/min, full scale; 2,000 cps, 2θ; 30°~80°로 하였다.

5. X선 회절분석에 의한 정량방법

질화알루미늄의 표준시료는 미반응 알루미늄이 존재하지 않는 질화알루미늄 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 wt%에 알루미늄을 각각 100% 되도록 혼합하고 내부 표준물질로서 CaF<sub>2</sub> 10wt%씩을 첨가하여 이들 두물질의 X선 회절피이크의 상대강도를 보정하였다. 이들 각 표준시료에 대하여 X선 회절분석을 하였는데 알루미늄과 질화알루미늄의 최대 회절강도를 나타내는 d<sub>Al(111)</sub> = 2.338(2θ=38.49°)와 d<sub>AlN(100)</sub> = 2.695(2θ=33.20°)의 회절강도인 I<sub>Al(111)</sub>과 I<sub>(100)</sub>을 이용하여 I<sub>Al(111)</sub> / (I<sub>AlN(100)</sub> + I<sub>Al(111)</sub>)의 관계식과 미리 혼합한 두 성분의 무게비에서 계산한 결과와 비교하여 Fig. 3과 같은 보정곡선을 만들어 질화알루미늄을 정량하는데 사용하였다.

6. 무게증가량에 의한 정량방법

알루미늄분말 심형체의 무게에 대한 반응 후의 무게증가량을 알루미늄이 질소가스와 반응하여 완전히 질화알루미늄이 되었을때 이론무게 증가율인 0.519(51.9%)로 나눈값을 백분율로 계산하여 질화반응률(N)을 구하였다.

$$N = \frac{A-B}{B \times 0.519} \times 100(\%)$$

여기서 A; 질화시편무게

B; 350°C에서 열처리하여 휘발분을 제거한 다음의 시편의 무게

7. 주사전자현미경 관찰

주사전자현미경(Hitachi, ×650)을 사용하여 합성된 질화알루미늄의 표면을 금(Au)으로 코팅하여 2,000배의 배율로 관찰하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 저온 질화반응

질소분위기에서 금속알루미늄분말을 열중량분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이곡선에 의하면 약 430°C

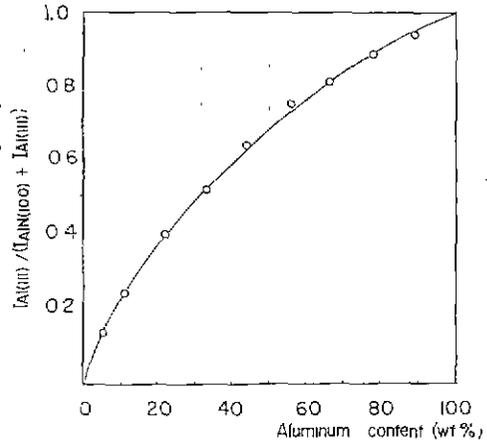


Fig. 3. Calibration curve for the quantitative analysis of AlN by X-ray diffraction.

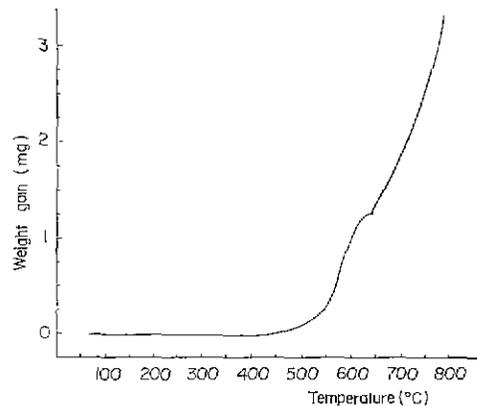


Fig. 4. TGA curve of nitridation for 18.8mg Al powders. (heating rate: 10°C/min)

부더 무게의 증가가 일어나기 시작하며 약 530°C까지는 약간의 무게증가를 보이다가 이 온도 이상에서는 알루미늄의 용융점(660°C) 부근에서 만을 제외하고 무게증가량이 크게 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 현상은 알루미늄의 질화반응이 일어나기 때문으로 생각되는데 질화반응은 무게증가를 나타내는 온도인 약 430°C에서 시작되고 약 530°C에서 활발하게 일어나는 것으로 보인다. 질화반응의 개시온도는 Sthapitanoda 등<sup>15)</sup>이 보고한 온도보다 약 40°C 더 낮았다.

Fig. 5는 90% N<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub> 분위기속에서 450°C, 550°C, 650°C의 온도에서 12시간씩 질화반응시켜 만든 질화알루미늄시편의 X선 회절곡선을 나타낸 것으로 600°C에서 질화반응시킨 시편에서는 질화알루미늄 피이크가 나타나지만 그 이하의 온도에서 반응시킨 시

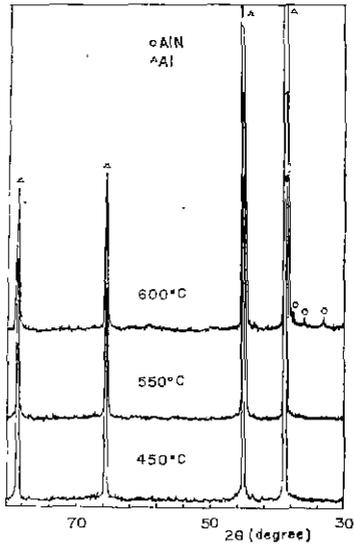


Fig. 5. XRD patterns for AlN specimens, nitrided at 450°C, 550°C and 600°C for 12hrs in the flowing atmosphere of 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> gas

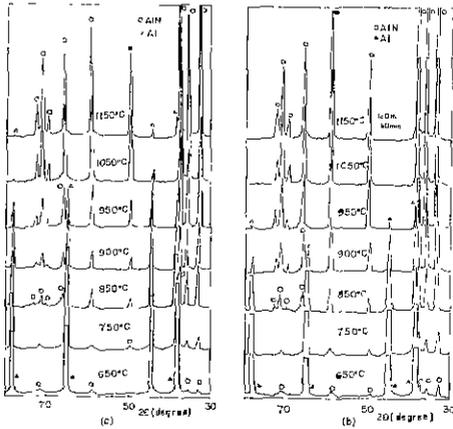


Fig. 6. XRD patterns for AlN specimens, nitrided at 650°C~1,150°C in the flowing atmosphere of 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> gas. (a) holding for 30 min. (b) holding for 120min.

편에서는 나타나지 않았다. Fig. 4와 비교하여 볼때 600°C 이하에서는 질화알루미늄의 생성량이 적기 때문에 X선 회절분석에서는 나타나지 않는 것으로 생각된다.

2. 등온질화반응

알루미늄시편을 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 분위기에서 650°C

에서 100°C씩 온도를 올리면서 1,150°C까지 질화반응시킨 시편들 중 각 온도에서 30분과 120분간 반응시킨 시편들에 대한 X선 회절분석한 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다.

두 그림에서 살펴보면 일반적으로 반응온도가 650°C에서 1,150°C로 높아짐에 따라 질화알루미늄의 피이크가 커지고 알루미늄의 피이크는 작아지는 경향을 나타내고 있으나 650°C~750°C의 범위에서는 질화알루미늄의 피이크가 반응시간 30분과 120분 사이에서 큰 변화없이 작게 나타나고 있다. 850°C에서는 30분간 반응시킨 시편에서는 생성된 질화알루미늄의 피이크 크기가 크게 나타나지만 반응시간을 연장하여도 별로 큰 피이크의 변화는 없으나 900°C 이상에서는 짧은 유지시간에서도 질화알루미늄의 피이크가 크게 나타나며 유지시간 증가에 따라서도 피이크는 크게 증가하였다. 그리고 1,050°C에서는 120분만에 1,150°C에서는 60분만에 질화반응이 완결됨을 보여주고 있다.

3. 질화알루미늄의 정량

알루미늄시편을 650°C~1,150°C 사이에서 50°C 혹은 100°C씩 온도를 변화시키면서 10~240분간 질화반응시킨 시편들에 대한 X선 회절분석법과 무게증가량으로 질화알루미늄을 정량하여 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다.

650°C~1,150°C 범위의 여러 온도에서 30분동안 질화반응시킨 시편을 X선 회절분석법과 무게증가량으로 직산한 값을 Fig. 9에 나타내어 서로 비교하였다. 이

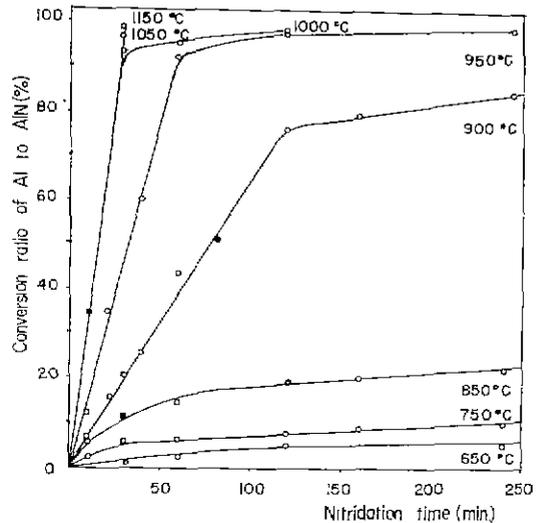


Fig. 7. Nitridation of Al compacts as a function of nitridation time(determined by XRD method).

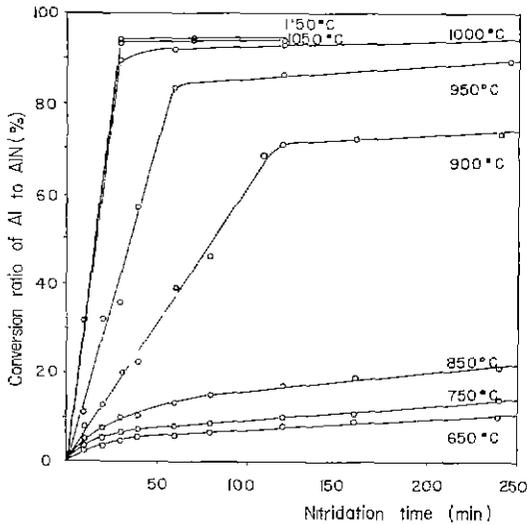


Fig. 8. Nitridation of Al compacts as a function of nitridation time(determined by weight gain method).

그림에서 저온에서는 무게증가량으로 계산한 값이 X선 회절분석법으로 얻은 값보다 약간 크게 나왔는데 이것은 질화알루미늄의 함량이 적은 경우에는 X선 회절법으로서는 오차를 가져올 수 있는 요인이 있는 것으로 판단되며, 약 800°C 이상의 온도에서는 X선 회절분석법으로 계산한 값이 무게증가량으로 계산한 값보다 많이 나왔는데 이것은 알루미늄의 증발로 인하여 무게증가량에 의하여 계산된 값이 적게 나온 원인이 된 것으로 판단된다. 따라서 850°C 이상의 온도에서는 X선 회절분석법으로, 그 이하의 온도에서는 무게증가량으로 계산된 값이 각각 더 정확하다고 생각된다.

4. 주사전자현미경에 의한 미세구조의 관찰

Fig. 10은 여러온도에서 4시간 혹은 유지시간을 달리하여 합성한 질화알루미늄시편들의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로 650°C에서 질화반응시킨 시편(A)에서는 질화알루미늄의 결정으로 보이는 것이 구상으로 성장되었음을 보여준다. 750°C에서 950°C로 온도가 증가할수록 섬유상의 결정이 가늘어지면서 엉켜서 스폰지상으로 되는 것을 사진(B), (C), (D)에서 볼수 있다. 이것은 1,050°C에서 30분, 120분간 반응시킨 시편의 사진(E)와 (F)를 서로 비교하여 보면 짧은 유지시간에 같은 현상을 나타내고 있음을 보여준다. 이와같은 결정형태로 알루미늄의 용융점아래에서는 구상으로 질화알루미늄의 결정이 성장되며 용융점이상의 온도에서는 알루미늄의 증가가 감소와 반응하여 섬유

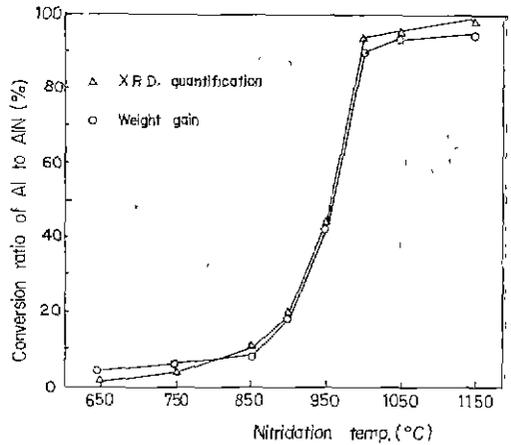


Fig. 9. Comparison in the amounts of AlN between two quantitative analysis methods(XRD method, weight gain method).

상의 결정을 만들거나 용융점이하에서 형성된 구상의 질화알루미늄이 성장하면서 aspect ratio가 점점 크게 되어 가는 섬유상으로 되는 현상을 그림(H)와 (I)에서 볼수 있는데 이러한 현상은 극부적으로 나타나고 빨리 일어나므로 850°C 이상으로 온도가 올라갈수록 관찰하기가 힘든 것으로 추정된다. 1,150°C에서 120분간 질화반응시킨 시편(G)에서는 가는섬유상만 보이고 뭉치는 현상을 보이지 않는 것은 이 온도에서 시편전체에 균일하고도 빠르게 반응이 일어나기 때문인 것으로 추정되며 질화알루미늄의 결정성장은 온도와 기상의 포화도에 따라 1,500°C까지에서는 위스커(whiskers)<sup>14,18</sup>, 1,850°C까지에서는 육각주(hexagonal prisms)<sup>2, 18,19,20</sup>, 2,000°C까지에서는 판상(plate)<sup>2,19,20</sup> 결정이 생성된다고 하였다. AlN의 결정형태에 따른 생성기구는 앞으로 좀더 밝혀져야 될 것으로 생각된다.

IV. 결론

금속알루미늄분말을 이용하여 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 혼합 가스를 흘려주면서 450°C~1,150°C 온도범위에서 등온질화반응에 의하여 질화알루미늄을 합성하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 질화반응은 약 430°C부터 시작되었으며 이 반응은 1,050°C에서 120분동안 유지하더라도 거의 100% 완결시킬수 있었다.
2. 질화반응량을 X선 회절법과 무게증가량으로 정량한 결과는 저온(800°C 이하)에서는 무게증가량으로 하는것이, 800°C 이상에서는 X선 회절법으로 하는

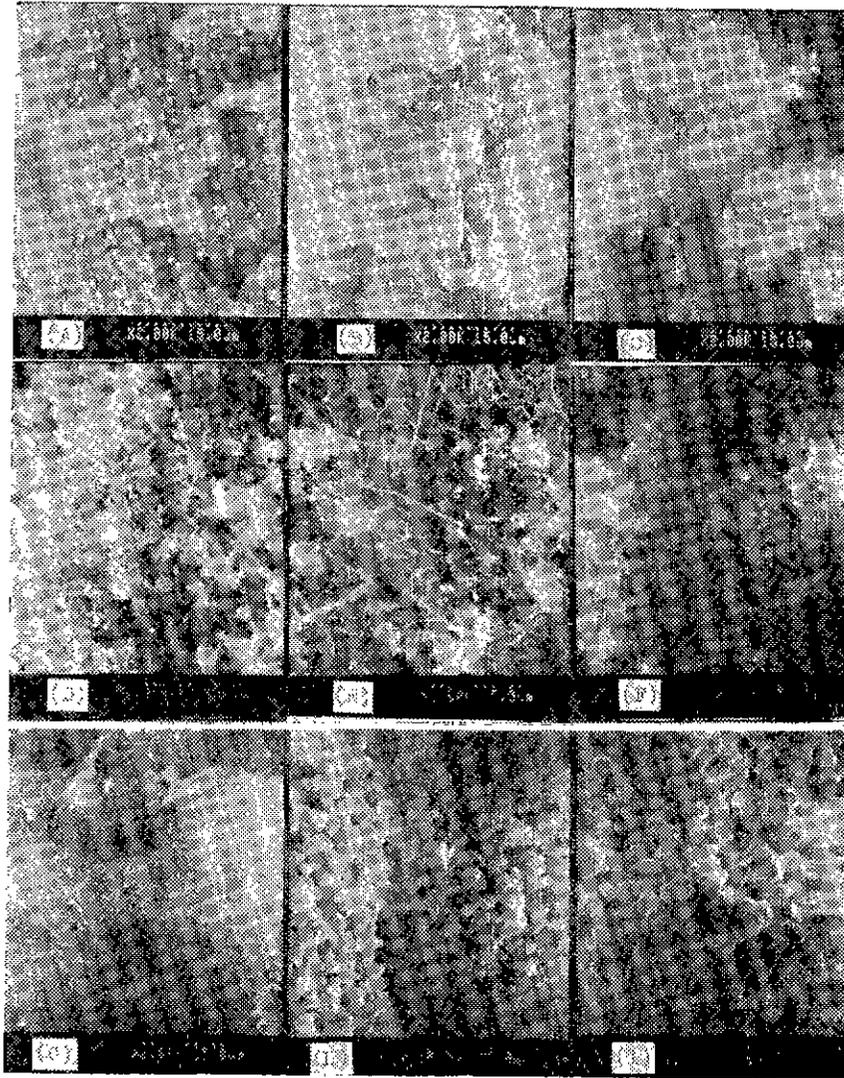


Fig. 10. SEM photographs of AlN specimens nitrided on the following conditions,  
 (A) 650°C for 240min. (B) 750°C for 240min (C) 850°C for 240min.  
 (D) 950°C for 240min. (E) 1,050°C for 30min (F) 1,050°C for 120min  
 (G) 1,150°C for 120min. (H) 850°C for 30min. (I) 850°C for 60min.

것이 비교적 정확하였다.

3. 주사전자 현미경에서 확인할수 있는 질화알루미늄의 모양은 알루미늄의 질화반응온도가 알루미늄의 용융점이하(650°C)에서는 구상의 결정을 나타내며 용융점이상(750°C)에서는 섬유상의 결정이 나타났다.

#### REFERENCES

1. George Long and L. M. Foster, "Aluminum Nitride, a Refractory for Aluminum to 2,000°C", *J. Am. Cer. Soc.*, **42**(2) 53~59 (1959).

2. K. M. Taylor and Camille Lenic, "Some Properties of Aluminum Nitride", *J. Electrochem. Soc.*, **107**(4) 308~314(1960).
3. George Long and L. M. Foster, "Aluminum Nitride Containers for Vacuum Evaporation of Aluminum", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **40**(7) 423~425(1961).
4. C. F. Cooper, C. M. George and S. W. J. Hopkins, "Preparation and Oxidation of Aluminium Nitride," Special Ceramics 1962 Edited. by P. Popper, Academic Press, 49~79(1963).
5. Ram A. Sharma, Richard A. Murie and Elton J. Cairns, "Compatibility of Aluminum Nitride in Environments Representative of High Temperature Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **123**(8) 1132~1139(1976).
6. Katsutoshi Komeya and Fumiyoshi Noda, "Aluminum Nitride and Silicon Nitride for High-Temperature Vehicular Gas Turbine Engines", *Toshiba Review*, (7~8) 13~18 (1974).
7. G. Lewicki and J. Maserjian, "Electrical characteristics of AlN Insulating Films in the Thickness Range 40 to 150Å". *Metall. Trans.*, **2**(3) 673~676(1971).
8. H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson, "The Use of Metal-organics in the Preparation of Semiconductor Materials". *J. Electrochem. Soc.*, **118**(11) 1864~1868(1971).
9. T. L. Chu and R. W. Kelm, Jr., "The Preparation and Properties of Aluminum Nitride Films", *J. Electrochem. Soc.*, **122**(7) 995~1000(1975).
10. Tadao Sato and Minoru Iwata. "Preparation of Aluminum Nitride by Electric Arc Method", *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 1869~1873(1973).
11. G. P. Vissokov and L. B. Brakalov, "Chemical Preparation of Ultra-Fine Aluminium Nitride by Electric-Arc Plasma", *J. Mat. Sci.*, **13**, 2011~2016(1983).
12. Sigetomo Matsuo, Katsutoshi Komeya, Yoshiaki Matsuki and Satoshi Shikanai, "The Observation of the Reaction Sintering Process of the AlN-Al System, by High Temperature X-ray Diffraction", *J. Cer. Assoc. Jap.*, **75**(8) 241~246(1967).
13. Katsutoshi Komeya and Hiroshi Inoue, "The Effects of Particle Size of AlN and Composition on Sintering with Nitriding Reaction of the System AlN-Al", *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **17**(3) 108~115(1970).
14. Shigetomo Matsuo, Noriyasu Hotta and Yuhji Nishiwaki. "The Nitridation of Powder Aluminium in the Fluidized-bed Reaction", *Yogyo Kyokai Shi*, **83**(10) 490~496(1975).
15. Prason Subapitanonda and John L. Margrave. "Kinetics of Nitridation of Magnesium and Aluminum", *J. Phys. Chem.*, **60**, 1628~1633(1956).
16. M. W. Lindley, D. P. Elias, B. F. Jones, and K. C. Pitman, "The Influence of Hydrogen in the Nitriding Gas on the Strength, Structure and Composition of Reaction-sintered Silicon Nitride", *J. Mat. Sci.*, **14**, 70~85(1979).
17. H. Dervisebegovic, F. L. Riley, "The Role of Hydrogen in the Nitridation of Silicon Powder Compacts", *J. Mat. Sci.*, **16**, 1945~1955(1981).
18. Akio Kato, "Synthesis of Aluminum Nitride Whisker by Sublimation Method", *Denki Kagaku*, **40**(10) 743~748(1972).
19. H. D. Witzke, "Über Wachstum von AlN-Einkristallen aus der Dampfphase", *Phys. Stat. Sol.*, **2**, 1109~1114(1962).
20. J. Pastrňák und L. Roskocycova, "Morphologie und Wachstumsmechanismus von AlN-Einkristallen", *Phys. Stat. Sol.*, **7**, 331~338(1964).