

## 자전 고온 반응 합성법에 의한 AlN 분말의 제조 II. Al 분말로부터 AlN 분말의 형성 기구

안도환 · 전형조 · 김석윤 · 김용석

홍익대학교 금속재료공학과  
(1996년 5월 28일 접수)

### Fabrication of AlN Powder by Self-propagating High-temperature Synthesis II. The Formation Mechanism of AlN Powder from Al Powder

Do-Hwan Ahn, Hyung-Jo Jeon, Suk-Yoon Kim and Yong-Seog Kim

Dept. of Metallurgy and Mater. Sci., Hong-Ik Univ.

(Received May 28, 1996)

#### 요 약

본 연구에서는 SHS에 의하여 제조되는 질화 알루미늄의 형성 기구를 알아내어 생성되는 질화 알루미늄의 형상과 크기 등을 제어함으로써 보다 균일한 생성물을 얻고자 하였다. SHS 반응시 알루미늄 분말의 질화 알루미늄 반응층의 성장에 따르는 반응 온도를 계산하였고 합성된 질화 알루미늄 SEM 사진으로부터 질화 알루미늄의 형성 기구를 제안하였다.

#### ABSTRACT

In this study, the formation mechanism of AlN synthesized by SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) was studied in order to obtain uniform AlN powder size and morphology. Based on the morphology of AlN synthesized and the calculation of the temperature of Al powder as a function of AlN layer thickness, the formation mechanism of AlN was proposed.

**Key words:** SHS, AlN, Formation mechanism, Processing variables

#### 1. 서 론

질화 알루미늄(AlN)을 합성하는 방법에는 탄소 환원 질화법(Carbothermal Reduction Method)<sup>1,2)</sup>, 직접 질화법(Direct Nitridation Method)<sup>3)</sup>, 부유 질화법(Floating Nitridation)<sup>4)</sup>, 기상 반응법(Vapor Phase Nitridation)<sup>5)</sup>, 플라즈마 반응법(Plasma Nitridation)<sup>6)</sup>, 자전 고온 반응 합성법(SHS)<sup>7)</sup> 등이 있다. 그 중 현재 상업적으로는 주로 탄소 환원 질화법이 사용되고 있으나 생산 비용이 매우 높다는 단점이 있다. 한편 자전 고온 반응 합성법은 반응물의 반응열을 이용하는 방법으로서 열효율이 매우 높고 고온에서 반응하므로 저융점의 불순물이 쉽게 기화되어 반응물의 순도가 높으며 생산성이 높다고 알려져 있다<sup>8)</sup>. 또한 이 전의 논문에서는 SHS법에 의하여 제조된 질화 알루미늄이 성분 분석 결과 탄소 환원 질화법에 의하여 제조된 질화 알루미늄과 비교하여 유사한 특성을

나타내는 것으로 관찰되었다<sup>9)</sup>.

SHS법으로 질화 알루미늄을 제조하였을 경우 반응물의 성형 밀도, 반응 가스인 질소 압력, 반응 회석제의 함량, 알루미늄 분말의 크기, 반응 첨가제 등이 합성되는 질화 알루미늄에 영향을 주는 요소로 작용하였음을 알 수 있었다<sup>9)</sup>. 반응물의 성형 밀도가 10% 이하일 경우에는 반응이 불안정하여 전파되지 않았으며 40% 이상일 경우에는 반응물이 쉽게 점화되지 않았고 25%의 성형 밀도일 경우가 가장 안정하였다. 0.1 MPa에서 1 MPa의 질소 가스 압력에 따라 합성된 질화 알루미늄의 SEM 사진 결과 0.8 MPa의 압력을 가했을 경우 미반응 알루미늄은 관찰되지 않았고 비교적 균일한 질화 알루미늄이 합성되었다. 한편 반응 회석제의 함량은 40%~50%일 경우에 안정한 반응이 이루어졌으며 평균 입도 5  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 분말을 사용하였을 경우에 비교적 미세한 질화 알루미늄을 얻을 수 있었다. 또한 SHS 반응시 알루미늄

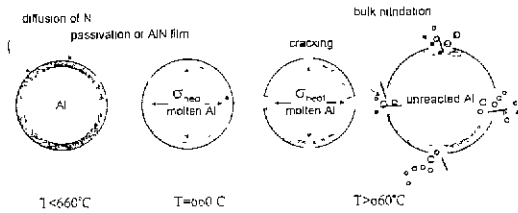


Fig. 1. Formation mechanism of AlN by direct nitridation method.

표면의 질화 알루미늄 반응층의 부동태화를 억제하기 위하여 첨가된 반응 촉매제로 인하여 평균 입도 약 1.5 μm의 질화 알루미늄을 얻을 수 있었다.

한편 SHS 반응시 질화 알루미늄의 합성 기구는 제시된 모델이 없으나 직접 질화법시 제안된 모델을 이용하여 설명되고 있다<sup>10)</sup>. 직접 질화법은 알루미늄 분말을 질소나 암모니아 분위기에서 약 1000~1200°C까지 가열하여 반응시키는 방법으로, 이때 알루미늄 분말이 질화 알루미늄으로 변환되는 것은 질화 알루미늄 표피층의 균열 현상으로 설명되어지고 있다. 반응에 의하여 온도가 상승함에 따라 액상의 알루미늄과 표피에 형성된 질화 알루미늄간의 열팽창 계수의 차이로 인하여 질화 알루미늄 반응층에 균열이 발생하게 되고 발생한 균열로 인하여 액상의 알루미늄이 외부로 분출하여 완전한 질화 반응이 이루어진다고 주장하고 있다. 직접 질화 반응에서의 질화 알루미늄의 합성 경로를 Fig. 1에 나타내어 보았다. 온도가 올라감에 따라 알루미늄의 열팽창 계수가 질화 알루미늄보다 훨씬 크기 때문에 질화 알루미늄의 파괴 응력보다 커진 열응력으로 인하여 알루미늄 표면의 질화 알루미늄 반응층에 균열이 발생하고, 발생한 균열로 인하여 액상의 알루미늄이 터져 나가 완전한 질화 반응이 일어난다. 그러나 이러한 합성 경로로는 열응력으로 분말이 터져 나간 듯한 형상(egg shell type)의 질화 알루미늄의 합성에 관하여 설명하기는 어렵다. 액상의 알루미늄은 비가압성(incompressible)이기 때문에 열응력으로 인하여 균열이 발생하더라도 Fig. 2에서 보듯이 윗부분이 깨져 내부의 액상이 외부로 분출되기는 쉽지 않을 것이다. 따라서 이러한 형상의 질화 알루미늄이 형성되는 것은 기체상의 알루미늄이 관여되는 것으로 추정된다.

질화 알루미늄의 합성 기구는 생성물의 형상에 직접적인 영향을 미치게 되므로, 이러한 합성 기구를 이해하고 조절하는 것이 균일한 특성의 질화 알루미늄을 합성하기 위하여 필수적인 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 질화 반응 온도에 대한 이론적인 계산과



Fig. 2. Egg shell type AlN morphology from the SHS reaction between nitrogen gas and aluminum powder.

반응대의 미세 구조에 관한 실험적인 결과를 종합하여 자진 고온 반응 합성시 질화 알루미늄의 합성 기구를 규명하고자 하였다

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 알루미늄 분말은 평균 입도 5 μm이 있으며 반응물의 성형 밀도는 25%TD, 질화 알루미늄 반응 회석제는 50%, 반응 가스의 압력은 0.8 MPa의 조건에서 SHS 반응을 유도하였다. 반응 과정에 관한 자세한 내용은 다른 논문에 실술되어 있다<sup>11)</sup>. 이때 생성물의 형상은 SEM으로 관찰하였다. 한편 질화 알루미늄의 합성 과정에 대한 연구를 위하여 SHS 반응중 반응을 중단시켜 미세 조직을 관찰하였다. 즉 SHS 반응이 진행되는 반응로부터 질소 가스를 급히 배출시킴과 동시에 아르곤 가스를 주입하여 반응을 정지시켰다. 또한 반응 중단 실험 후의 미세 구조를 관찰하고 질화 알루미늄 반응층의 성장에 따르는 반응 온도를 계산하여, 이를 바탕으로 SHS 반응시 질화 알루미늄의 합성 과정을 연구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응 중단 실험

SHS 반응시 반응대는 매우 복잡한 미세 구조를 가

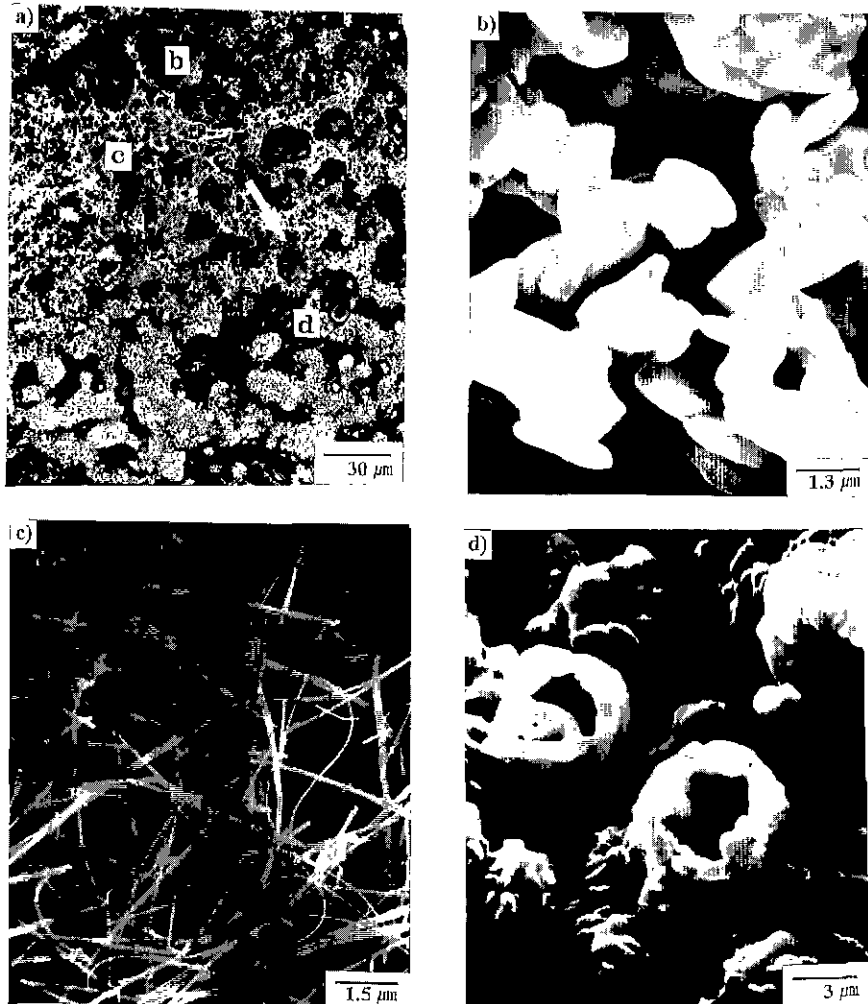


Fig. 3. SEM micrograph of the reaction zone quenched by venting the nitrogen gas from the reaction chamber. (b), (c), and (d) are morphologies of the positions indicated in (a) at higher magnification.

지며 이러한 구조는 생성되는 질화 알루미늄의 형상에 영향을 준다. SHS 반응시 질화 알루미늄의 형성 과정을 관찰하기 위해서 반응 중단 실험을 실시하였다. Fig. 3은 반응된 반응대의 미세 구조와 반응대로부터 반응열의 전도에 의하여 예열된 부분의 미세 구조를 SEM으로 관찰한 사진이며 화살표는 반응의 진행 방향을 나타낸다. 반응대에서는 새가지 형태의 질화 알루미늄 미세 구조가 나타나고 있다. 즉 완전히 독립되어 균일한 형태의 분말형 질화 알루미늄(Fig. 3(b))과 휘스커 형태의 질화 알루미늄(Fig. 3(c)), 그리고 egg shell type의 질화 알루미늄(Fig. 3(d))이 관찰되었다. Egg shell type의 구조는 직접 질화법에 의하여 합성된 질화 알루미늄에서도 관찰되는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 또한 반응대 부근에는 알루미늄

분말이 전도된 반응열에 의하여 용융된 것으로 보이는 용융 알루미늄대가 형성되어 있음이 관찰되고 있다.

### 3.2. 질화 알루미늄의 합성 기구

SHS 반응이 이루어지는 동안 알루미늄 분말의 온도 변화를 계산해 보았다. 단열 반응 조건에서 질화 알루미늄 반응층의 성장에 따르는 알루미늄의 반응 온도 변화를 계산하였다(Fig. 4). 이 경우 알루미늄 분말의 온도는 분말 내에서 일정하다고 가정하였다. 알루미늄 분말의 반응 온도는 질화 알루미늄 반응 회석제를 첨가하지 않았을 경우(Fig. 5(a))와 50% 첨가했을 경우(Fig. 5(b))를 각각 계산하였다.

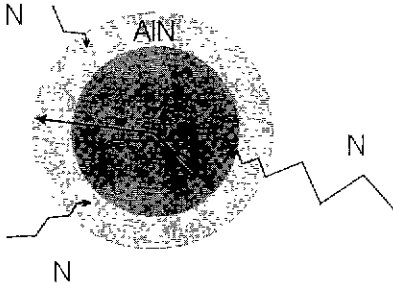


Fig. 4. Schematic of reacting aluminum powder with a AlN surface layer.

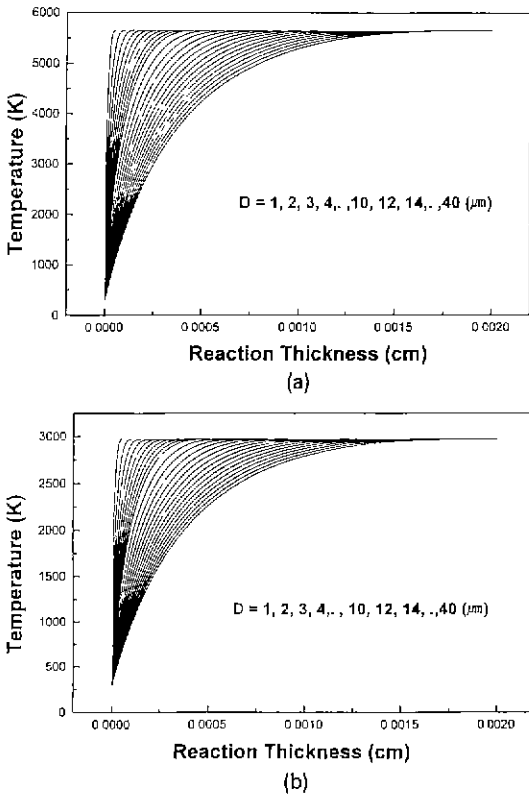


Fig. 5. Calculated temperature profiles of the reacting aluminum powder as a function of the AlN layer thickness. (a) no AlN diluent, (b) 50% AlN diluent.

$$-\Delta H_{f,298}^0 (r_0^3 - r^3) = \int_{298}^{T_{ad}} [C_{p(Al)} r_0^3 + C_{p(AlN)} (r_0^3 - r^3)] dT$$

이때  $\Delta H_{f,298}^0$ 는 질화 알루미늄의 형성 에너지이며  $C_{p(Al)}$ ,  $C_{p(AlN)}$ 은 각각 알루미늄과 질화 알루미늄의 열용량,  $r_0$ 는 알루미늄 분말의 반경,  $r$ 은 질화 반응이 일어남에 따라 감소하는 알루미늄 분말의 반경을 나타낸다. 질화

알루미늄 반응층의 두께( $r_0 - r$ )의 증가에 따르는 알루미늄 분말의 반응 온도의 상승 속도는 알루미늄 분말의 크기가 증가함에 따라 감소한다. 이는 알루미늄 분말이 클수록 일정 온도에 도달하기 위해서는 더욱 두꺼운 질화 알루미늄 반응층이 형성되어야 한다는 것을 의미한다.

Egg shell type의 질화 알루미늄이 형성되기 위해서는 반응 분말 내부에 기체상이 형성되어야 하며 이러한 기체상으로는 알루미늄, 질화 알루미늄, 질소 등이 있을 것이다. 이러한 기체상 중에서 질소는 질화 알루미늄 반응층을 확산한 후 반응에 참가하므로 제외시킬 수 있을 것이다. 한편 대기압하에서 알루미늄의 기화 온도는 3070 K이고 질화 알루미늄의 승화 온도는 2670K이다. 0.8 MPa 기압에서 반응이 발생할 경우 이들 온도는 더욱 높아질 것이다. Fig. 5에서 보듯이 반응되는 알루미늄 분말의 반응 온도는 질화 알루미늄 반응층이 얇게 형성되어도 각각의 기화 온도와 승화 온도 이상으로 상승하는 것을 볼 수 있다. 즉 반응이 개시되면 표면에 질화 알루미늄 반응층이 형성되고, 이 생성열에 의하여 반응되는 분말의 온도가 상승하여 알루미늄 또는 질화 알루미늄 기화 온도에 도달하게 된다. 기화 온도에 도달하면 표면의 질화 알루미늄 반응층이 파열하여 egg shell type의 질화 알루미늄이 형성되는 것이라 생각된다. 이들 중 어느 상이 기체상으로 형성될 것인지는 열역학적 데이터가 현재로서는 충분치 않아 분명하지 않다.

알루미늄 분말의 직경이 클수록 기상이 형성되기에는 필요한 온도에 도달하기 위한 질화 알루미늄의 두께가 증가하기 때문에(Fig. 5), 알루미늄 분말의 직경이 증가할수록 egg shell type의 질화 알루미늄 반응층의 두께는 증가하게 될 것이다. Table 1은 합성된 질화 알루미늄 반응물 내에서 관찰된 egg shell type의 질화 알루미늄의 직경과 반응층의 두께를 나타내고 있다. 알루미늄과 질화 알루미늄의 밀도가 큰 차이가 없기 때문에(Al : 2.7 g/cm<sup>3</sup>, AlN : 3.26 g/cm<sup>3</sup>) 합성된 질화 알루미늄의 크기를 알루미늄 분말의 간접적인 크기로 간주하였다. Table 1에서 보여지듯이 egg shell type의 질화 알루미늄 크기에 따라 반응층의 두께가 증가함을 알 수 있다.

한편 작은 알루미늄 분말의 경우 매우 얇은 질화 알루미늄 반응층이 형성되어도 알루미늄 분말의 온도가 기화 온도에 도달하기 때문에 egg shell type의 구조가 관찰되지 않을 것이다. 즉 분말의 크기가 감소할수록 비표면적이 증가하여 기화 온도에 도달하는 반응층의 두께가 감소하게 된다. 예를 들면 알루미늄 분말의 크기가 1 μm일 경우 반응층의 두께가 약 0.1 μm 정도만 형성되어도 반응 온도는 알루미늄의 기화점이상으로 상

**Table 1.** The Thickness of AlN Layers of the Egg Shell Type AlNs as a Function of Egg Shell Diameters. (unit:  $\mu\text{m}$ )

Diameter of egg shell type AlN	Thickness of AlN layer
6	0.7
8	0.8
9	1.2
12	1.32

승하게 된다. 따라서 작은 알루미늄 분말일수록 대부분의 질화 알루미늄은 알루미늄과 질소와의 기상 반응에 의하여 합성된 후 응축하게 된다. 한편 기상 반응에 의해서 합성된 질화 알루미늄은 분말과 휘스커 형상으로 응축되며 이는 기상의 질화 알루미늄의 분압에 따라 결정된다. 즉 질화 알루미늄의 분압이 상대적으로 높은 반응물의 내부에서는 균일 핵생성에 의하여 질화 알루미늄 분말이 형성될 것이며, 분압이 상대적으로 낮은 반응물의 외부에서는 휘스커 형상의 질화 알루미늄이 형성될 것으로 예상된다. 이것은 앞절의 Fig. 3에서 관찰된 결과와 일치한다.

### 3.3. 반응대에서의 공정 변수의 영향

SHS 반응을 중단시킨 조직에서 볼 수 있듯이 SHS 반응대는 반응대와 예열된 부분으로 구성되어 있다. SHS 반응이 계속적으로 진행되기 위해서는 반응대에 반응 가스가 계속해서 공급되어야 한다. 만약 용융된 알루미늄층이 반응이 진행되는 동안 반응대 앞에 연속적으로 존재하게 되면 반응대로의 질소 가스의 공급은 중단되고 반응은 곧 중단되게 될 것이다. 따라서 반응이 지속되기 위해서는 반응대 앞의 연속적인 용융 알루미늄 층의 형성을 억제해야 하며 이러한 용융대의 형성에 영향을 미치는 주요 변수로는 성형 밀도, 반응 회석제의 함량, 반응 가스 압력 등이 있을 것이다. 먼저 반응물의 성형 밀도가 높을 경우에는 반응대로의 질소 가스의 공급량이 감소되고 성형체의 열전도도를 증가시킬 것이다. 즉 질소 가스의 공급량의 감소로 반응 속도는 감소하고 성형 밀도의 증가로 인하여 열전도도는 증가하여 반응대 앞에 형성된 용융 알루미늄 층은 더욱 두꺼워질 것이다. 이에 따라서 성형 밀도가 이론 밀도의 40% 정도까지 높아질 경우, 반응물의 접화가 잘 이루어지지 않고 반응의 전과 또한 매우 불안정한 것으로 관찰되었는데 이는 두꺼운 용융 알루미늄 층의 형성에 기인하는 것으로 생각된다.

반응 회석제인 질화 알루미늄의 함량도 용융된 알루

미늄대의 형성에 영향을 준다. 반응 회석제의 함량이 적을 경우 알루미늄 분말간의 거리가 짧아져 알루미늄 분말간에 직접 접촉할 수 있는 기회가 상대적으로 높을 것이다. 따라서 회석제의 함량이 적을수록 연속적인 용융 알루미늄대의 형성 가능성은 더욱 높아질 것이다. 30% 이하의 반응 회석제가 침가되었을 경우 관찰된 불안정한 반응의 전과, 비교적 낮은 반응 온도, 낮은 전과 속도 등은 이러한 연속적인 용융 알루미늄 층의 형성에 기인하는 것으로 생각된다. 반면에 반응 회석제가 40% 이상에 이르면 알루미늄 분말간의 직접 접촉 기회가 감소하며 알루미늄 분말이 반응 회석제에 둘러싸여 고립된 형태로 반응하여 용융 알루미늄 층은 관찰되지 않으며 안정한 형태의 반응이 이루어지는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

SHS 반응시 질화 알루미늄의 합성 경로는 알루미늄 분말의 크기에 따라 차이가 있었다. 즉 알루미늄 분말의 크기가 클 경우에는 반응이 개시되면 표면에 질화 알루미늄이 형성되고, 이 생성열에 의하여 분말의 온도가 알루미늄 또는 질화 알루미늄의 기화 온도에 도달하여 표면의 반응층이 파열되어 egg shell type의 질화 알루미늄이 생성되며, 알루미늄 분말의 크기가 작을 경우에는 상대적으로 얇은 반응층이 형성되어도 반응 온도가 알루미늄의 기화 온도에 도달하기 때문에 egg shell type의 구조가 관찰되지 않는다. 한편 SHS 반응이 지속되기 위해서는 반응대 앞의 연속적인 용융 알루미늄대의 형성을 억제하여야 하며, 이러한 용융대에 영향을 미치는 주요 변수로는 성형 밀도, 반응 회석제의 함량, 반응 가스 압력 등이 있다.

## 감사의 글

본 연구는 1995년도 과학재단 특정기초(95-0300-16-01-3)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다

## REFERENCES

1. K. Komeya, E. Mitsushashi, and T. Meguro, "Synthesis of AlN Powder by Carbothermal Reduction Nitridation Method," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(4), 337 (1993).
2. B. Forslund and J. Zheng, "Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride at Elevated Nitrogen Pressure: Part 1 Effect of Process Parameters on Conversion

- Rate," *J Mater. Sci.*, **283**, 125-3133 (1993).
3. J.M. Haussonne, J. Lostec, J.P. Bertot, L. Lostec, and S. Sadou, "A New Synthesis Process for AlN," *J. Am Ceram. Soc. Bull.*, **72** (5), 84-90 (1993).
  4. I. Kimura, K. Ichiya, M. Ishii, and N. Hotta, "Synthesis of Fine AlN Powder by a Floating Nitridation Technique using an  $N_2/NH_3$  Gas Mixture," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 303 (1989).
  5. I. Kimura, N. Hotta, H. Nuku, N. Saito, and S. Yasukawa, "Synthesis of Fine AlN Powder by Vapor Phase Reaction," *J Mater. Sci. Lett.*, **7**, 66-68 (1988).
  6. M.J. Cusick, "Plasma Arc Synthesis of Ultra Fine Aluminum Nitride Powder for Electronic Packaging Applications," Ph. D. Thesis, Colorado School of Mines, Colorado, USA.
  7. S.D. Dunnead, J.B. Holt, and D.D. Kingman, "Simultaneous Combustion Synthesis and Densification of AlN," *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, edited by Z.A. Munir and J.B. Holt, VCH 1990.
  8. A.G. Merzhanov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Fizik Khim. Sovrem. Problem.*, 6-45 (1983).
  9. 신재선, 안도환, 김석운, 김용석. "자전 고온 박층 합성법에 의한 AlN 분말의 제조; I. AlN 분말의 제조," *요업학회지* **33**(9), 961-968 (1996).
  10. Y. Miyazawa, H. Ueshimo, Y. Hashizume, and E. Uchimura, *Journal of Japan Institute of Metal and Materials*, **27**, 486 (1988).
  11. *Smithells Metals References Book* edited by E.A. Brandes and G.B. Brook, Seventh Edition