

질소 분위기에서 $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 착물로부터 질화알루미늄 분말 및 휘스커의 합성

정 우 식[†]

영남대학교 응용화학공학과

(2001년 12월 29일 접수; 2002년 3월 14일 승인)

Synthesis of Aluminum Nitride Powders and Whiskers from a $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Complex under a Flow of Nitrogen

Woo-Sik Jung[†]

School of Chemical Engineering and Technology, College of Engineering, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received December 29, 2001; Accepted March 14, 2002)

초 록

전구체로 $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{ethylenediaminetetraacetate})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 착물을 이용한 수정된 열탄소환원질화법으로 질화알루미늄(AIN) 분말과 휘스커를 합성하였다. 이 분말은 질소분위기에서 별도의 환원용 탄소를 혼합하지 않고 1200°C에서 1500°C까지의 온도에서 하소시킨 다음 잔류탄소를 태워 버림으로써 얻어졌다. 이 질화과정을 Al-27 마법각 스핀 핵자기공명, 적외선 분광법 및 X-선 회절법으로 연구했다. 전구체 착물은 열분해되어 ρ -알루미나와 γ -알루미나로 되었다가 γ - α 알루미나 전이없이 AIN으로 바뀌었다. γ -알루미나가 AIN으로 바뀌면서 분말의 형상이 유지되는 것으로 보아 이 변환과정에서의 중간체는 알루미나나 aluminum suboxides와 같은 기체상이 아니고, 고체상의 AlO_xN_y 임을 알 수 있다. (0001) 사파이어를 이용하면 AIN 휘스커를 합성할 수 있다.

ABSTRACT

Aluminum nitride (AlN) powders and whiskers were synthesized by a modified carbothermal reduction and nitridation where a $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{ethylenediaminetetraacetate})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex is used as precursor. The AlN powders were obtained by calcining the complex without mixing any carbon source under a flow of nitrogen in the temperature range 1200-1500°C and then burning out the residual carbon. The nitridation process was investigated by ²⁷Al magic-angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The complex is pyrolyzed, converted to ρ - and γ -alumina and then nitridated to AlN without γ - α alumina transition. The morphology of γ -alumina, when it was converted to AlN, was retained, strongly indicating that γ -alumina is converted to AlN through solid-state AlO_xN_y , not through gaseous intermediates such as aluminum and aluminum suboxides. AlN whiskers were obtained, when a (0001) sapphire was used as a catalyst.

Key words : Aluminum nitride, Powders, Whiskers, Carbothermal reduction, Intermediates

1. 서 론

질화알루미늄(AIN)은 높은 열전도성, 높은 전기절연성, 낮은 유전상수 및 유전 손실, 실리콘과 비슷한 열팽창계수, 무독성 등과 같은 좋은 특성을 가지고 있어 차세대 기판재료나 반도체 레이저용 방열재 등과 같은 전자재료로서의 수요 증대가 크게 기대된다.¹⁾ 지금까지 알려진 AIN 분말의 합성법은 매우 여러 가지 알려져 있지만, 공업적으로 사용되고 있는 합성법은 다음의 두 가지이다.²⁾ 금속 알루미늄을 고온에서 질소 혹은 암모니아 기체와 직접적으로 질화반응시키는 직접질화법(direct nitridation)과, 알루미나와 탄소와의 혼합

물을 질소분위기에서 고온 반응시키는 열탄소환원질화법(carbothermal reduction and nitridation). 합성된 분말은 후자의 합성법에 의한 것이 전자의 합성법에 의한 것보다 순도, 습기에 대한 안정성, 소결성 등에서 더 뛰어난 것으로 알려져 있다. 그러나, 종래의 열탄소환원질화법에서는 알루미나와 과량의 환원용 탄소와의 균질 혼합이 어려운 문제점으로 지적되고 있다. 이런 균질 혼합 방법을 개선한 몇 가지 수정된 열탄소환원질화법들이 제안되어 있다. 그 중의 하나가 알루미늄(III) 착물을 전구체로 하는 합성법이다.³⁻⁸⁾ 그 착물을 질소 분위기에서 하소시키면 착물의 리간드가 열분해되어 생성되는 탄소와 알루미나가 분자 수준에서 균질 혼합이 자연스럽게 이루어진다. 이때 열분해로부터 생성된 탄소의 양은 알루미나가 AIN으로 질화되기 위해서는 알루미

[†]Corresponding author : wsjung@yu.ac.kr

나 1몰 당 3몰 이상이 생성되어야 한다.

최근 우리는 합성이 용이하며, 공기 중에서도 매우 안정한 알루미늄(III) 착물을 전구체로 한 수정된 열탄소환원질화법으로 AlN 분말과 휘스커를 합성했다.⁶⁻⁹⁾ 그 전구체들은 2염기카르복실산이 배워진 착물인데, 배위자에 따라 합성된 AlN 분말의 특성이 달랐다.⁸⁾ 본 연구에서는 4염기카르복실산인 에틸렌디아민테트라아세트산(H_4edta)이 배워진 단량체의 알루미늄(III) 착물을 전구체로 하여 AlN을 합성하였다. 이 반응계를 폴리머성의 2염기카르복실산의 알루미늄(III) 착물을 사용하는 반응계와 비교했다.

2. 실험방법

2.1. 전구체 및 AlN의 합성

전구체인 $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 착물(이하 NAE 착물로 약함)은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 H_4edta 로부터 합성했는데, 자세한 합성법은 전편의 논문¹⁰⁾에 기술되어 있다. 앞서 연구된 2염기카르복실산의 착물은 모두 물에 불용성인 반면, 이 착물은 물에 잘 녹는다. $\text{Al}(\text{edta})^-$ 음이온은 중심 금속이온인 알루미늄(III)의 6개의 배위자리가 edta^{4-} 이온이 차지하는 구조를 하고 있다.¹⁰⁾ NAE 착물을 탄소와 혼합하지 않고 알루미늄나도가니에 담아 질소 분위기(유량: 분당 200 ml)에서 하소 온도까지 분당 5°C씩 천천히 승온시켜면서 하소시켰다. 반응 후의 잔류탄소는 700°C, 2시간 공기 중에서 가열하여 제거하였다.

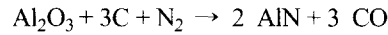
2.2. 특성분석

적외선 스펙트럼은 KBr 펠렛으로 하여 JASCO FT-IR 5300 분광광도계로 측정했다. 착물의 열분해 특성은 Polymer Laboratories STA-1500 열분석기로 측정했다. 합성된 AlN 분말은 Rigaku DMX-2500 X-선 회절분석기를 사용하여 확인하였으며, 분말의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4100)으로 관찰하였다. 고분해능 ^{27}Al 마법각 스핀(magic-angle spinning, MAS) 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 스펙트럼은 실온에서 Varian Unity+300 분광기를 사용하여 측정했다. Si_3N_4 로터의 회전 속도는 5 kHz로 하였는데, 스핀 걸머(sideband)를 확인할 필요가 있을 때에는 6 kHz와 7 kHz로 회전시켰다. ^{27}Al 의 화학적 이동(chemical shift, δ)은 수용액 1 M AlCl_3 ($\delta=0$ ppm)의 ^{27}Al 봉우리를 기준으로 측정했다. (1/2, -1/2) 전이에 2 μs 의 $\pi/6$ 펄스를 사용했고, 3초의 주기로 대개 64번 적산시켜 스펙트럼을 측정했다.

3. 결과 및 고찰

NAE 착물의 열분해 특성을 조사하기 위해 열무게(TG) 곡선을 측정한 결과 약 400°C에서 착물이 열분해됨을 알

수 있었다. 알루미늄의 열탄소환원질화반응의 반응식은 다음과 같다:



이 반응식에 따르면 2몰의 착물이 열분해되었을 때 1몰의 알루미늄과 3몰 이상의 탄소가 생성되면 별도의 탄소의 혼합없이 AlN을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 2몰의 NAE 착물을 열분해시킬 경우 1몰의 알루미늄과 6몰의 탄소가 생성되었다. 생성되는 이 탄소의 양은 Al(III)의 2염기카르복실산 착물의 경우보다 많다.⁶⁻⁸⁾

NAE 착물을 질소분위기에서 4시간동안 질화반응을 시켜 얻은 분말을 X-선 회절(XRD)로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 600°C에서 800°C 사이에서 얻어진 분말의 패턴은 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite)을 200°C의 진공에서 하소시켜 얻은 ρ -알루미늄의 패턴¹¹⁾과 같다. 질화반응온도가 1000°C를 넘어서면 ρ -알루미늄이 γ -알루미늄으로 상전이함을 알 수 있

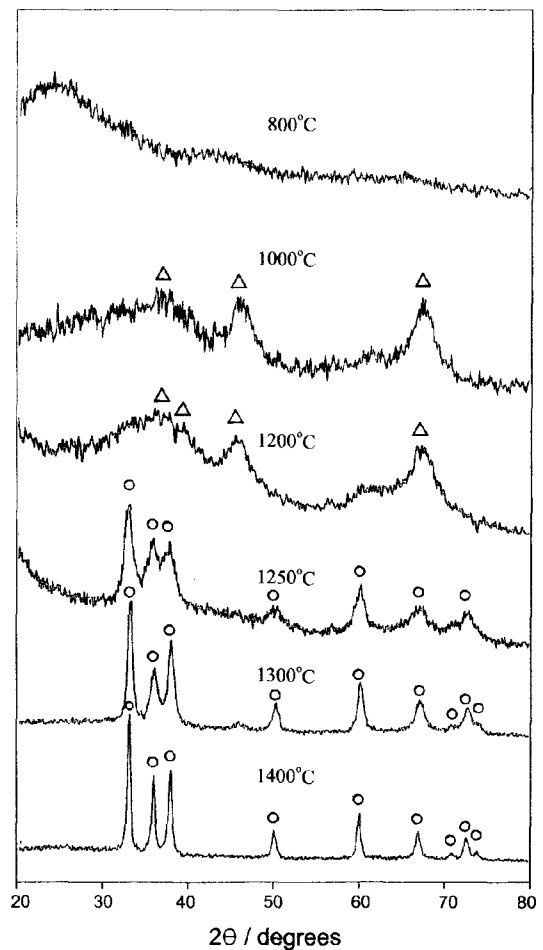


Fig. 1. XRD patterns of powders by calcining of $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{ethylenediaminetetraacetate})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under a flow of nitrogen in the temperature range 800-1400°C for 4 h: ○, AlN; △, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

다. 질화반응온도가 1200°C를 넘어서면 AlN의 패턴이 나타나기 시작하여, 1300°C 이상에서는 AlN 단일상만이 존재함을 알 수 있다. 합성한 모든 시료의 XRD 패턴에서 α -알루미나에 해당되는 것은 발견할 수 없었다. 이상과 같은 NAE 착물의 질화과정은 2염기카르복실산의 알루미늄(III) 착물의 그것⁶⁻⁸⁾과 비교하여 몇가지 차이점이 있다. 첫째로, 2염기카르복실산의 Al(III) 착물의 경우에는 관측되지 않았던 반응 중간체로 ρ -알루미나가 관측된다. 둘째로, γ -알루미나의 패턴이 더 뚜렷하게 나타난다. 셋째로, AlN 단일상이 나타나는 온도가 50°C 이상 더 낮다. 이런 차이는 NAE 착물의 열분해에서 생성되는 탄소의 양이 2염기카르복실산 착물의 경우보다 더 많기 때문으로 생각된다. 여기서 또한 흥미로운 두가지 점은 진공에서 ρ -알루미나는 온도상승에 따라 η -알루미나와 θ -알루미나를 거쳐 α -알루미나로 상전이를 하는 것으로 알려져 있는데¹¹⁾ 본 반응계에서는 이런 전이 과정과 다르다는 점과 2염기카르복실산의 Al(III) 착물의 반응계에서처럼 γ -알루미나는 α -알루미나로의 상전이없이 AlN으로

전환된다는 점이다.

여러 가지 온도에서 4시간동안 질화반응을 시켜 얻은 시료의 적외선 스펙트럼을 측정하였다. TG 곡선으로부터 얻은 NAE 착물의 열분해온도인 400°C에서는 착물의 리간드에 해당되는 피크들이 사라지고, 500~900 cm^{-1} 사이에서 넓은 봉우리가 생겼다. 이 넓은 봉우리는 반응온도가 올라감에 따라 선폭이 좁아지면서 세기가 커졌다. AlN이 생성되기 시작하는 1200°C를 넘어서면, AlN의 특징적인 약 700 cm^{-1} 의 봉우리가 나타났다. 이 봉우리는 반응온도가 올라감에 따라 점점 더 커졌다.

고분해능 ^{27}Al MAS NMR 분광학은 Al(III) 착물이 AlN으로 변환되어 가는 과정에서 생길지도 모르는 비결정질의 중간체에 대한 정보도 제공한다는 점에서 XRD 보다 더 유력한 수단이다.^{12,13)} ^{27}Al NMR의 화학적 이동(chemical

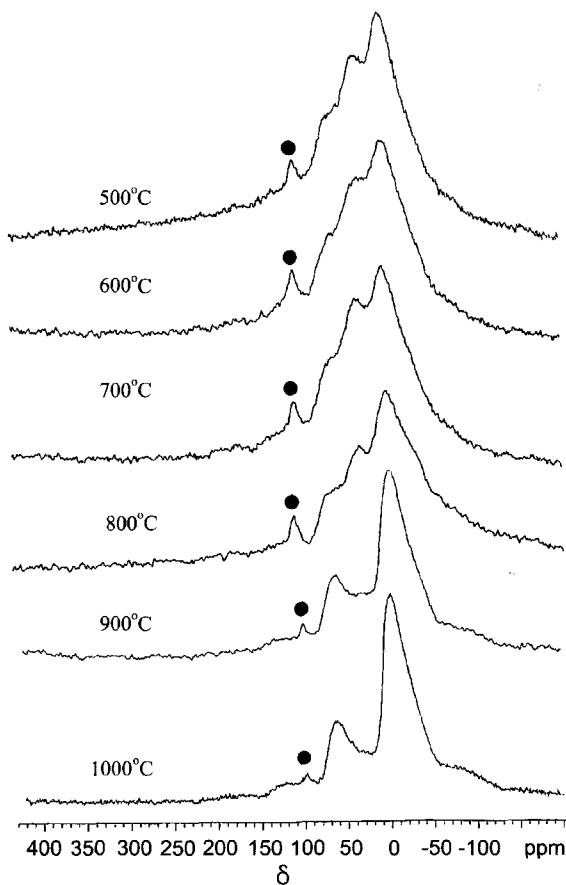


Fig. 2. ^{27}Al MAS NMR spectra of powders by calcining of $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{ethylenediaminetetraacetate})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under a flow of nitrogen in the temperature range 500-1000°C for 4 h. The peaks marked by closed circles and asterisks are signals due to Al in the Si_3N_4 rotor and spinning sidebands, respectively.

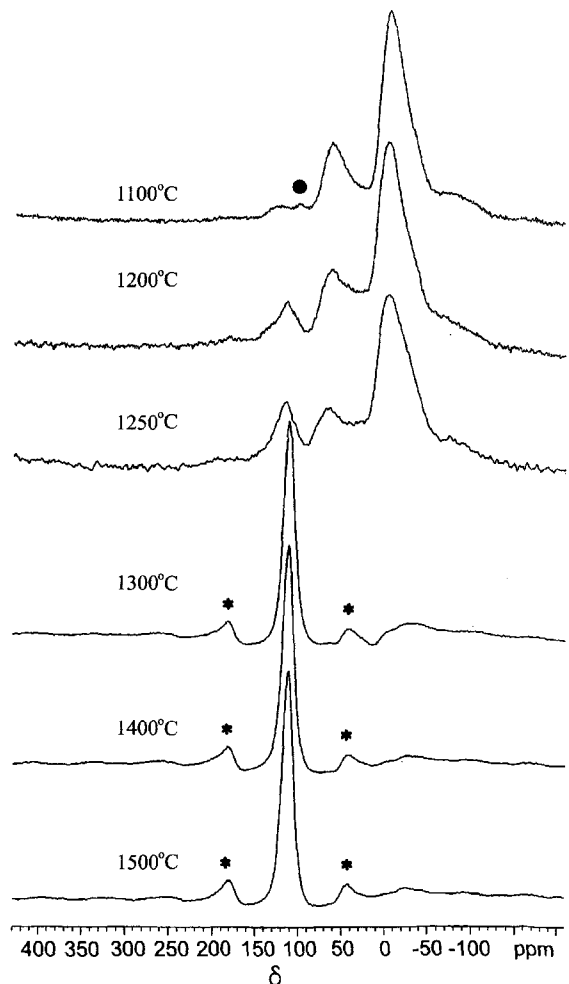


Fig. 3. ^{27}Al MAS NMR spectra of powders by calcining of $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{ethylenediaminetetraacetate})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under a flow of nitrogen in the temperature range 1100-1500°C for 4 h. The peaks marked by closed circles and asterisks are signals due to Al in the Si_3N_4 rotor and spinning sidebands, respectively.

shift)은 알루미늄 핵 주위의 배위상태에 따라 매우 다르다.¹²⁾ 산소 주계원자가 정팔면체 구조로 6배위된 알루미늄(AlO_6)의 화학적 이동은 약 -10 에서 $+20$ ppm 사이이며, 5배위된 경우(AlO_5)에는 $+30$ 에서 $+40$ ppm 사이이며, 정사면체 구조로 4배위된 경우(AlO_4)에는 $+50$ 에서 $+80$ ppm 사이이다. NAE 착물이 AlN 으로 질화되어 가는 과정을 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼으로 측정했다.

Fig. 2와 3은 여러가지 온도에서 4시간동안 하소시켜 얻은 시료의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼이다. 각 시료는 잔류탄소를 제거하지 않고 측정하였다. 왜냐하면 그 제거과정에 의해 스펙트럼이 달라질 수 있기 때문이다.¹⁴⁾ 500°C 의 시료의 경우 6, 33, 63 ppm의 세 개의 뚜렷한 봉우리가 나타난다. 각 봉우리는 그것의 화학적 이동으로 보아 AlO_6 , AlO_5 , AlO_4 의 알루미늄에 의한 것임을 알 수 있다. 이 스펙트럼은 봉우리의 세기가 $\text{AlO}_6 > \text{AlO}_5 > \text{AlO}_4$ 순으로 감소하는 ρ -알루미늄의 것¹¹⁾이다. 반응온도의 상승에 따른 스펙트럼의 변화는 앞서 보고한 2염기산인 숙신산이 배위된 $\text{Al}(\text{III})$ 착물의 경우¹³⁾와 거의 같다. 즉, 500°C 에서 700°C 사이에서는

4배위의 AlO_4 와 5배위의 AlO_5 의 봉우리의 상대적인 세기는 일정하면서 6배위의 AlO_6 의 봉우리의 세기만 감소하다가 700°C 를 넘어서면 5배위의 AlO_5 가 6배위의 AlO_6 로 바뀐다. Fig. 2의 1000°C 에서의 스펙트럼은 두 봉우리의 화학적 이동의 값으로 보아 γ -알루미나의 것임을 알 수 있다.¹⁵⁾ 이것은 XRD의 결과와도 잘 일치한다. Fig. 3의 1200°C 의 시료의 경우 114 ppm의 AlN 봉우리가 관측되는데, 그 봉우리의 세기는 반응온도가 상승함에 따라 증가하다가 1300°C 에서는 급격히 증가한다. 1400°C 이상에서는 단지 AlN 봉우리만 관측된다. 이 NMR 스펙트럼에서도 XRD의 결과에서처럼 α -알루미나의 생성에 대한 어떤 증거도 나타나지 않았다.

Fig. 4는 1500°C 에서 4시간 동안 반응시켜 얻은 시료의 SEM 사진이다. 1500°C 보다 낮은 온도에서 얻은 시료의 SEM 사진과 비교해 보면, 착물 분말이 녹은 다음 리간드가 열분해되면서 부풀어 올라 속빈 구형의 γ -알루미나가 생성되고, 질화반응이 시작되면 그것이 깨어지면서 Fig. 4(a)와 같은 모양의 분말이 얻어진다. 그 분말을 좀더 확대해서 살펴보면 Fig. 4(b)와 같이 약 100 nm 정도의 크기의 입자로

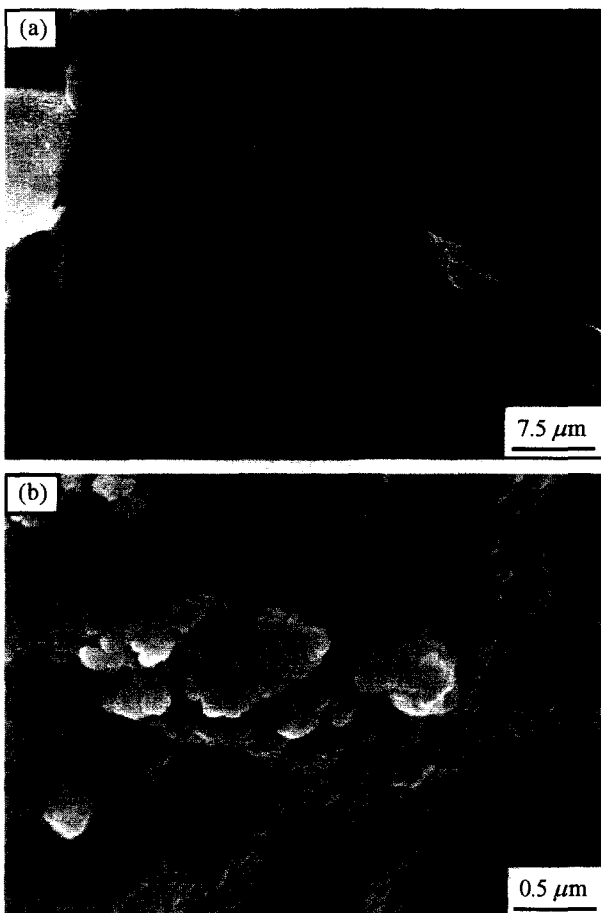


Fig. 4. SEM micrographs of AlN powders obtained by calcination of $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{ethylenediaminetetraacetate})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under a flow of nitrogen at 1500°C for 4 h.

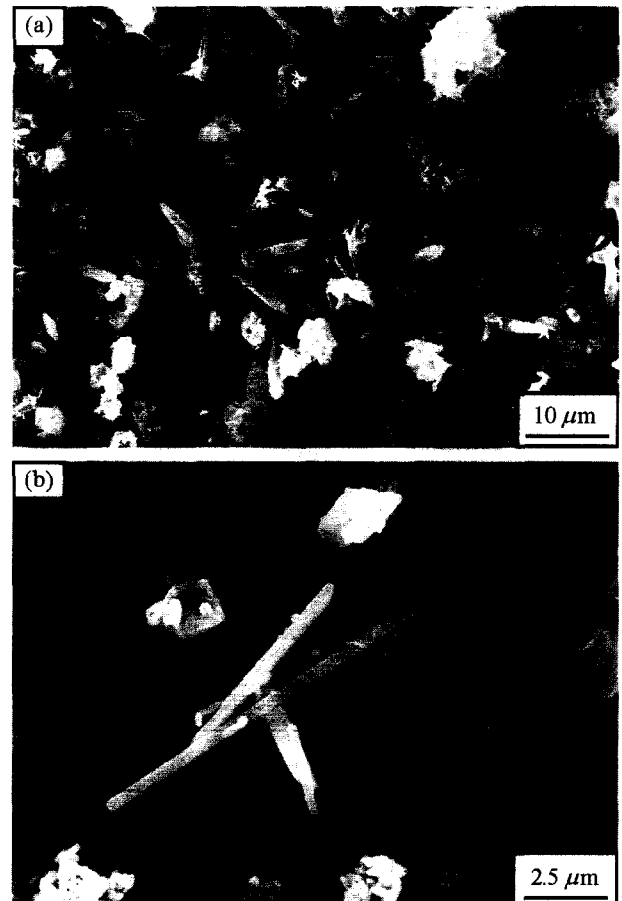


Fig. 5. SEM micrographs of AlN whiskers obtained by calcination of $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{ethylenediaminetetraacetate})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with (0001) sapphire under a flow of nitrogen at 1500°C for 5 h.

이루어져 있음을 알 수 있다. 이와 같이 생성된 AlN은 γ -알루미나의 형상을 그대로 유지함을 알 수 있다. 또한 막대기 모양의 단결정 NAE 착물을 질화시켜 얻어진 AlN도(크기는 작아지지만) 막대기 모양을 그대로 유지한다. 이런 결과로부터 열탄소환원질화법에서 알루미나가 AlN으로 질화되는 과정에서의 반응중간체는 알루미늄 증기나 휘발성의 Al_2O_3 나 AlO와 같은 aluminum suboxides^{16,17)}가 아니고, 고체상의 AlO_xN_y 이라는 것을 알 수 있다.^{8,14)} 중간체 AlO_xN_y 는 질화반응이 진행됨에 따라 산소의 함량은 작아지고(x 값이 작아지고), 질소의 함량이 증가한다(y 값이 증가한다). AlN 분말의 응집을 줄이기 위해 NAE 착물을 녹인 수용액에 카본 블랙을 가하여(물비로 착물:카본=1:20) 충분히 교반하고 물을 증발시킨 다음, 그 혼합물을 1500°C에서 5시간 동안 질화반응을 시켰다. 그 결과를 보면 응집상태는 NAE 착물을 그대로 질화반응을 시켰을 때와 비교해 별로 달라지지 않았지만, 분말의 크기는 약 50~60 nm로 다소 작아지면서 부분적으로 소결이 일어났다.

Fig. 5는 NAE 착물 분말속에 (0001) 사파이어를 묻어 1500°C에서 5시간 동안 질화반응을 시켜 얻은 시료의 SEM 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 이 반응 조건에서 사파이어를 사용하지 않았을 때에는 관찰할 수 없었던 직경이 약 500 nm인 AlN 휘스커가 생성되었다. AlN 휘스커는 알루미늄 분말을 사용한 자전 고온 합성법에 의해서는 비교적 낮은 온도에서 합성되기도 하지만,¹⁸⁾ 열탄소환원질화법으로는 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 열탄소환원질화법의 경우 지금까지 1800°C 정도의 고온에서 촉매를 사용하여 합성하고 있지만,^{19,21)} Al(III)의 2염기카르복실산을 전구체로 하여 1500°C에서 20시간 정도 반응시킬 경우 AlN 휘스커가 합성되기도 한다.⁹⁾ 생성된 휘스커의 끝부분이 물방울 모양을 하고 있지 않은 것으로 보아 증기-액체-고체(vapor-liquid-solid, VLS) 메커니즘^{19,21)}으로 성장하지 않았음을 알 수 있다. Fig. 5(b)에서 보듯이 사파이어 표면에 성장된 육각형 파라이트의 AlN 에피탁시 주위에 휘스커가 집중적으로 성장되어 있는 것으로 보아, 그 에피탁시가 AlN 휘스커의 생성에 어떤 촉매 역할을 했음을 알 수 있다. 다량의 휘스커 합성 조건을 찾기 위해 사파이어의 촉매 역할에 대한 보다 깊은 연구를 현재 수행 중에 있다.

4. 결 론

AlN 전구체로 알루미늄(III) 염과 에틸렌디아민테트라아세트산으로부터 합성된 착물을 사용하였을 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 착물에 별도의 환원용 탄소를 혼합하지 않고 질소분위기에서 1400°C 이상의 온도에서 하소시킨 다음 잔류탄소를 태워 버리면 직경이 약 100 nm인 단일상의 AlN 분말을 얻을 수 있다.

2. 전구체가 AlN으로 변환되어가는 과정을 ²⁷Al MAS NMR, 적외선 분광법 및 X-선 회절법으로 연구했다. 착물은 열분해되어 ρ -알루미나를 거쳐 γ -알루미나가 되었다가 γ - α 알루미나 전이없이 AlN으로 바뀌었다. γ -알루미나가 AlN으로 바뀌면서 분말의 형상이 유지되는 것으로 보아 이 변환과정에서의 중간체는 AlO_xN_y 와 같은 고체상이 생성됨을 알 수 있다.

3. (0001) 사파이어를 촉매로 이용하면 낮은 온도에서 AlN 휘스커를 합성할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2001학년도 영남대학교 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. M. Sheppard, "Aluminum Nitride: a Versatile but Challenging Material," *Ceram. Bull.*, **69** [11] 1801-12 (1990).
2. G. Selvaduray and L. Sheet., "Aluminum Nitride: Review of Synthesis Methods," *Mat. Sci. Tech.*, **9** 463-73 (1993).
3. N. Hashimoto, Y. Sawada, T. Bando, H. Yoden and S. Deki, "Preparation of Aluminum Nitride Powder from Aluminum Polynuclear Complexes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1282-86 (1991).
4. L. Weng, D. Huang and X. X. Jiang, "Synthesis of Aluminum Nitride from Aluminum Citrate Precursor," *Mat. Lett.*, **18** 159-62 (1993).
5. D. R. Stanley, J. D. Birchall, J. N. Hyland, L. Thomas and K. Hodgetts, "Carbothermal Synthesis of Binary (MX) and Ternary (M1, M2X) Carbides, Nitrides and Borides from Polymeric Precursors," *J. Mat. Chem.*, **2** [2] 149-56 (1992).
6. W-S. Jung and S-K. Ahn, "Preparation of Aluminum Nitride Powder from a (Hydroxo) (succinato) aluminium (III) Complex," *J. Mat. Chem.*, **4** [6] 949-53 (1994).
7. S-K. Ahn, C-W. Oh and W-S. Jung, "Conversion of Succinate- and Adipate-coordinated Al(III) Complexes to AlN in N₂ and NH₃ Atmospheres," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [4] 455-63 (1996).
8. W-S. Jung and S-K. Ahn, "Synthesis of Aluminum Nitride by a Modified Carbothermal Reduction and Nitridation Using Basic Dicarboxylate Al(III) Complexes Al(OH)(C_{n+2}H_{2n}O₄)·xH₂O (n=3, 6, 8)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 79-85 (2001).
9. W-S. Jung and S-K. Ahn, "Synthesis of Aluminium Nitride Whiskers from Basic Dicarboxylate Aluminium(III) Complexes in an N₂ Atmosphere," *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **18** [12] 1229-31 (1997).
10. W-S. Jung, Y. K. Chung, D. M. Shin and S-D. Kim, "Crystal- and Solution-structure Characteristics of Ethylenediaminetetraacetatoaluminate(III) and Gallate(III)," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
11. R. C. T. Slade, J. C. Southern and I. M. Thompson, "²⁷Al

- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Investigation of Thermal Transformation Sequences of Alumina Hydrates. Part I.-Gibbsite, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$," *J. Mat. Chem.*, **1** [4] 563-68 (1991).
12. G. Engelhardt and D. Michel, High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
 13. W-S. Jung, S-K. Ahn and D-C. Kim, " ^{27}Al Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Basic Dicarboxylate Aluminum(III) Complexes to Alumina and Aluminum Nitride," *J. Mat. Chem.*, **8** [8] 1869-73 (1998).
 14. W-S. Jung and S-K. Ahn, "Monitoring the Conversion of α -Alumina to AlN under a Flow of Nitrogen by Al-27 MAS NMR Spectroscopy," *J. Mat. Sci. Lett.*, **16** 1573-75 (1997).
 15. M. E. Smith, "Application of ^{27}Al NMR Techniques to Structure Determination in Solids," *Appl. Magn. Res.*, **4** 1-64 (1993).
 16. P. Lefort and M. Billy, "Mechanism of AlN Formation through the Carbothermal Reduction of Al_2O_3 in a Flowing N_2 Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [9] 2295-99 (1993).
 17. H-K. Chen, C-I. Lin and C. Lee, "Kinetics of the Reduction of Carbon/Alumina Powder Mixture in a Flowing Nitrogen Stream," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [7] 1753-56 (1994).
 18. K-J. Lee, Y-S. Jang, S-Y. Kim and Y-S. Kim, "Fabrication of AlN Whiskers by Self-propagating High-temperature Synthesis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [8] 931-37 (1995).
 19. P. G. Caceres and H. K. Schmid, "Morphology and Crystallography of Aluminum Nitride Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [4] 977-83 (1994).
 20. W-G. Miao, Y. Wu and H-P. Zhou, "Morphologies and Growth Mechanisms of Aluminium Nitride Whiskers," *J. Mat. Sci.*, **32** 1969-75 (1997).
 21. H-P. Zhou, H. Chen, Y. Wu, W-G. Miao and X. Liu, "Structure Characteristic of AlN Whiskers Fabricated by the Carbo-thermal Reduction Method," *J. Mat. Sci.*, **33** 4249-53 (1998).