

AlN의 형성에 미치는 기계적 합금화 분위기의 영향

유승훈* · 이영성 · 신광선
서울대학교 재료공학부

Effect of Mechanical Alloying Atmosphere on Formation of AlN

Seung-Hoon Yu*, Young Sung Lee and Kwang-Seon Shin

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-744, Korea

(Received 15 May 2005 ; Accepted 13 June 2005)

Abstract In order to investigate the formation of AlN, mechanical alloying was carried out in N₂ and NH₃ atmosphere. Differential thermal analysis (DTA), x-ray diffraction (XRD) and chemical analysis were carried out to examine the formation behavior of aluminum nitrides. No diffraction pattern of AlN was observed in XRD analysis of the as-milled powders in NH₃ or N₂ atmosphere. However, DTA and chemical analysis indicated that the precursors for AlN were formed in the Al powders milled in NH₃ atmosphere. The AlN precursors transformed to AlN after heat treatment at and above 600°C. It was considered that the reaction between Al and NH₃ was possible by the formation of fresh Al surface during mechanical alloying of Al powders.

Keywords : Aluminum nitride, Mechanical alloying, Direct nitridation

1. 서 론

질화 알루미늄(aluminum nitride, AlN)은 우수한 강도, 높은 열전도도, 고온에서의 안정성, wide band gap 구조 등의 특성으로 고온용 구조소재로서뿐만 아니라 electronic packing 소재, 절연 소재, 광학 소자 등의 기능성 소재로서도 주목을 받고 있다¹⁻⁴⁾. 또한, AlN은 Al 기지와와 젖음성이 양호하며 화학적으로 안정하므로^{5,6)}, 기존의 Al₂O₃ 혹은 SiC 등을 강화상으로 하는 Al 기지 복합재료에서 문제시 되어 왔던 기지 및 강화상 간의 계면 특성이 우수한 것으로 알려져 있다⁷⁾. 특히, Al의 직접 질화 혹은 화학적 반응에 의하여 AlN이 형성된 경우, Al과 AlN 계면에서의 접합력은 매우 우수한 것으로 알려져 있으며⁸⁻¹⁰⁾, AlN을 Al 기지 복합재료의 강화재로 사용할 경우, 상기한 바의 열적, 기계적 특성으로 인하여 구조용 소재로서 매우 적합한 것으로 보고되고 있다¹¹⁻¹³⁾.

Al/AlN 복합재료의 개발 초기에는 액상 혹은 고상의 Al 및 AlN 입자 분말을 혼합하여 복합재료를 제

조하는 방법이 시도되었으나, AlN 분말 표면에 형성된 산화막으로 인하여 계면 특성의 향상을 기대하기 어려운 점과 분말의 비싼 가격으로 인하여 실용화 단계에 이르지 못하였다. 그러나 1990년대에 들어와서 직접 질화법에 의한 Al/AlN 복합재료의 제조에 대한 연구가 주목 받기 시작하였으며, 이는 AlN의 우수한 계면 특성 유지 및 경제성 향상에 매우 적합한 것으로 보고되고 있다¹⁴⁾. 직접 질화법은 질화 유도 분위기 하에서 Al 기지 내에 AlN을 형성시키는 방법으로써, 용탕 내부 질화법^{14,15)} 및 기계적 합금화법¹⁶⁻¹⁹⁾ 등이 있다. 용탕 내부 질화법은 Al 용탕 내부에 질화 유도가스를 연속적으로 주입하여 AlN을 형성시키는 방법으로써, 간단한 구조 공정으로 원하는 형상의 성형체 제조가 가능하므로 경제성 및 생산성이 양호하다. 반면, 기존의 복합재료의 구조 공정에서 문제시 되어 온 바와 마찬가지로 다량의 입자가 균일하게 분포된 미세조직을 얻기가 용이하지 않은 단점이 있다. 기계적 합금화법은 용기 내에 강구 및 Al 분말을 장입한 후 질화 유도 분위기 하에서 기계적 합

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-880-7097; E-mail : somnium7@snu.ac.kr]

금화 하여 AIN을 형성하는 방법으로써, 분말 야금 공정 및 직접 질화법의 특성을 조합하여 AI과 AIN 사이의 우수한 계면 특성 유지, 미세한 AIN의 균일한 분포를 얻을 수 있다. 기존의 연구에서는 질화 분위기를 만들기 위해서, NH₃와 같은 질화 유도가스를 용기 내에 주입^{16,17,19}하거나, 용기 내에 액체질소를 직접 주입¹⁸한 극저온 기계적 합금화를 통하여 AIN을 제조하였다. 그러나, 지금까지의 연구는 기계적 합금화를 통한 AIN의 형성에 대한 기초 연구로, 질화 기구에 대한 체계적인 이해가 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 기계적 합금화시 AIN의 형성에 미치는 질화 유도 분위기의 영향에 대하여 조사하고자 하였으며, DTA, SEM, XRD 등의 분석법을 이용하여 AIN의 형성기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

기계적 합금화에 사용한 원료분말은 평균입도 325 mesh(44 μm), 순도 99.7%인 AI 분말을 사용하였다. 기계적 합금화는 수직형 attritor에서 수행하였으며, 스테인리스 강 재질의 용기와 impeller를 사용하였다. 분쇄용 매체로는 고크롬 강구를 사용하였으며, 용기 내에 질화반응을 유도하기 위한 가스를 일정한 압력으로 공급하고, 반응에 의해 생성된 가스를 연속적으로 제거할 수 있는 장비를 제작하여 사용하였다. 또한, 기계적 합금화시에 발생하는 열을 제어하기 위하여, 용기에 냉각장치를 부착하였다. 기계적 합금화시, impeller의 회전속도 및 볼과 분말의 장입비(charge ratio)를 변화시켜 최적의 기계적 합금화 조건을 확립하였다. 기계적 합금화시, 불활성 분위기의 형성을 위하여는 고순도 Ar 가스(99.999%)를 사용하였으며, 질화 유도 분위기의 형성을 위하여 N₂ 가스와 NH₃ 가스를 사용하였다.

기계적 합금화한 분말의 형상은 SEM(JSM-6360)으로 관찰하였으며, 기계적 합금화 분위기에 따른 분말내의 질소 함량은 LECO TC-136을 사용하여 측정하였다. 또한, 기계적 합금화한 분말내의 AIN의 형성여부는 XRD를 사용하여 분석하였으며, 분말 내의 상변화를 관찰하기 위하여 DTA를 수행하였다. DTA는 Ar 분위기에서 분말을 10°C/min의 승온 속도로 900°C까지 가열하며 수행하였다. 기계적 합금화 시간에 따라 생성되는 AIN 함량은 기계적 합금화한 분

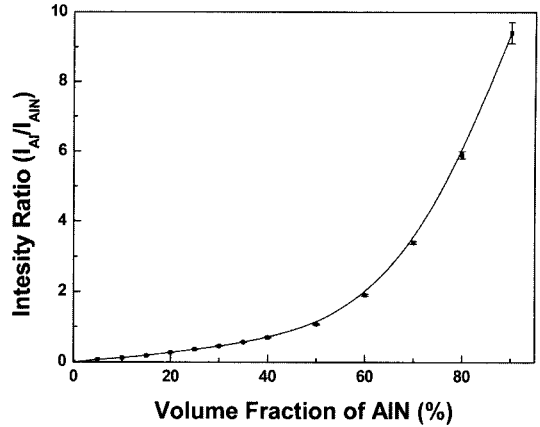


Fig. 1. Variations of XRD peak intensity ratio as a function of AIN volume fraction in Al.

말 시편을 Ar 분위기에서 900°C까지 가열하여 분말 내부에 존재하는 질소 화합물을 AIN으로 완전히 반응시킨 후, XRD 외부표준법을 사용하여 분석하였다. 외부표준법에 사용한 표준시편은 입자의 크기가 44 μm 이하인 AI 분말과 4~7 μm인 AIN 분말을 일정한 비율로 혼합하여 제조하였으며, AIN의 (100), (002), (102), (110) 피크와 AI의 (200) 피크의 회절 강도비를 AIN의 부피비에 대한 그래프로 나타내었다. 그림 1은 AIN (100) 피크와 AI (200) 피크의 회절 강도비를 표준시편의 AIN의 부피비에 대하여 나타낸 그래프로, AIN의 (002), (102), (110) 피크에 대하여도 동일한 형태의 그래프를 구하였다. 후열처리한 분말의 AIN 함량은 AIN의 각 피크에 대한 XRD 회절강도비를 측정하고 후 그림 1과 같은 그래프와 비교하여 AIN의 함량을 측정하였으며, 이 값들의 평균치를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 원료분말 및 N₂ 분위기와 NH₃ 분위기에 서 35시간 동안 기계적 합금화한 분말의 XRD 회절 도형이다. 기계적 합금화 직후에는 분위기에 관계없이 AIN의 회절 도형을 관찰할 수 없었으나, NH₃ 분위기에서의 peak broadening이 N₂ 분위기에 비하여 많이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 표 1은 두 가지 분말내의 질소 함량을 분석한 결과이다. N₂ 분위기의 경우 질소 성분이 전혀 검출되지 않는데 반

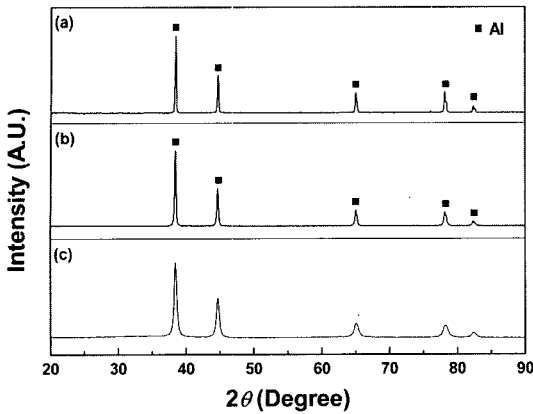


Fig. 2. XRD patterns of various Al powders; (a) elemental Al powders, (b) 35 hour milled powders in N₂ and (c) 35 hour milled powders in NH₃.

Table 1. Nitrogen contents of the as-milled powders in N₂ and NH₃

Milling Atmosphere	N Content (at. %)
N ₂	0%
NH ₃	26%

해, NH₃ 분위기에서는 26%의 질소 성분이 검출되었다. 그림 3의 DTA 실험결과에서도 N₂ 분위기에서 기계적 합금화한 경우에는 Al 용융에 따른 피크만을 확인할 수 있었으나, NH₃ 분위기의 경우에는 Al의 용융점 이하의 온도에서 두 개의 뚜렷한 발열 피크가 관찰되었다. 첫 번째 발열반응은 360°C에서 시작하여 430°C에서 정점을 이루었으며, 두 번째 발열반응은 540°C에서 시작하여 565°C에서 정점을 이루었다. DTA 실험에서 관찰된 두 개의 발열 피크는 기계적 합금화시 생성된 질화물의 상변화와 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되어, NH₃ 분위기에서 35시간 기계적 합금화한 분말을 DTA 실험과 동일한 조건인 Ar 분위기하에서 500°C, 600°C, 900°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열한 후, 1시간 동안 유지한 후 XRD 회절 실험을 행하였다. 그림 4의 XRD 회절 도형에서 500°C에서는 Al 이외에 다른 상의 피크가 관찰되지 않았으나, 600°C에서는 AlN의 피크가 관찰되었으며, 900°C에서의 열처리를 통하여 AlN의 피크가 뚜렷해졌음을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 NH₃ 분위기에서의 기계적 합금화는 Al내에 XRD 회절 실험에서 관찰되지 않는 다양한 형태의 질화물 혹은 AlN의 전구체를 생성하며, 이 AlN 전

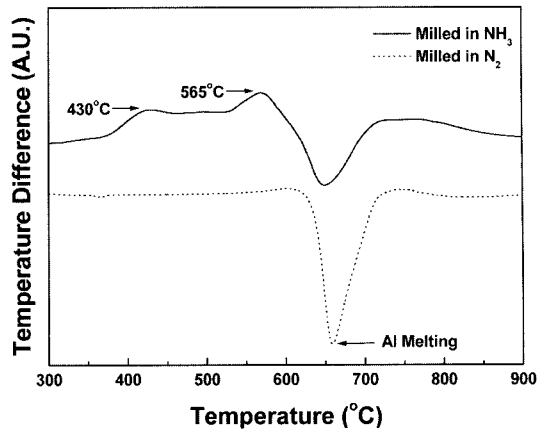


Fig. 3. DTA curves of the 35 hour milled powders in NH₃ and N₂.

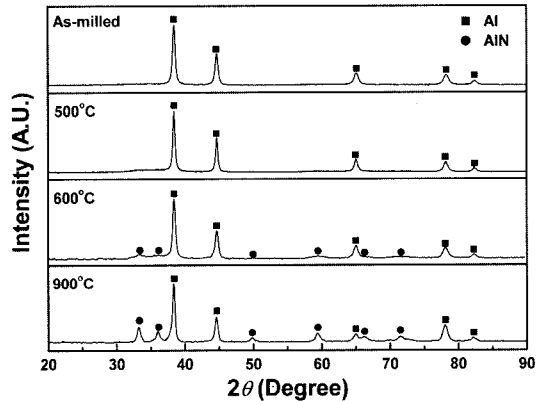


Fig. 4. XRD patterns of the 35 hour milled powders milled in NH₃ and subsequently heated to various temperatures.

구체는 540°C~565°C 사이에서 AlN으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 그림 2의 XRD 회절 도형에서 NH₃ 분위기에서 기계적 합금화한 경우에 peak broadening이 많이 일어난 것은 NH₃와 Al과의 반응으로부터 생성된 다양한 형태의 질화물에 의하여, N₂ 분위기에서 기계적 합금화한 경우보다 결정립 미세화가 현저하였기 때문으로 생각할 수 있다. 또한, NH₃에 비하여 반응성이 낮은 N₂ 분위기에서는 기계적 합금화시 이러한 AlN의 전구체가 형성되지 않음을 확인할 수 있었다.

NH₃와 Al과의 반응은 기계적 합금화시 강구와의 충돌에 의한 Al분말의 파괴에 의하여 생성되는 화학적으로 청정한 고상 표면과 관계가 있을 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여, 순수한 Al 분말을 Ar

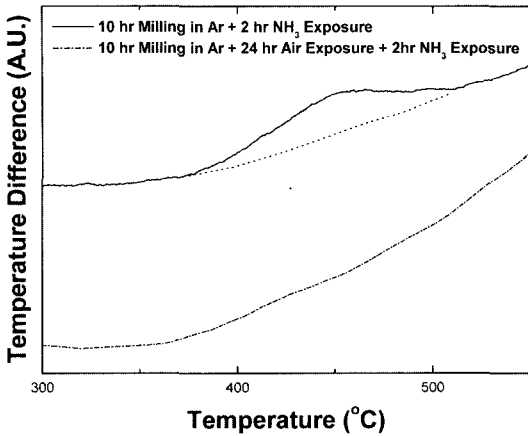


Fig. 5. DTA curves of the powders milled in Ar and exposed to NH₃ after milling.

분위기에서 10시간 동안 기계적 합금화한 후, 한 종류의 분말은 기계적 합금화에 의하여 형성된 표면을 유지한 채 용기내의 분위기를 NH₃로 교환한 후 2시간 동안 유지하였으며, 다른 한 종류의 분말은 표면에 대기와의 반응에 의한 산화막의 형성을 유도하기 위하여 24시간 동안 대기 중에 노출한 후 NH₃ 분위기에서 2시간 동안 유지하였다. 이후, 각각의 분말에 대하여 DTA 실험을 행하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 대기 중에 노출된 시편의 경우에는 뚜렷한 피크가 관찰되지 않은 반면, 대기 중에 노출되지 않은 시편의 경우에는 450°C 근처에서 발열 피크가 관찰되었다. 이는 그림 3에서 관찰된 첫 번째 발열반응이 일어나는 온도와 동일한 범위로서, 기계적 합금화시 파괴에 의하여 청정한 표면을 가진 분말에서는 NH₃와 Al과의 반응이 일어났음을 의미하며, 기계적 합금화 이후 대기 중에 노출되어 표면 산화막이 형성된 분말에서는 NH₃와 Al 사이의 뚜렷한 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이상으로부터 NH₃와 Al 간의 반응은 Al 분말의 파괴에 의해 생성된 청정한 표면의 지속적인 제공에 의하여 일어났음을 알 수 있다. 그러나, NH₃ 분위기에서 기계적 합금화한 분말의 경우에는 두 번의 발열반응 후에 AlN의 생성이 관찰되었으나, Ar 분위기에서의 기계적 합금화에 의해 생성된 청정한 표면을 단순히 NH₃ 분위기에 2시간 동안 노출만 하였을 경우에 생성된 반응물로부터는 후열처리를 통한 AlN의 생성이 관찰되지 않았다. 청정한 표면에서의 반응에 의하여

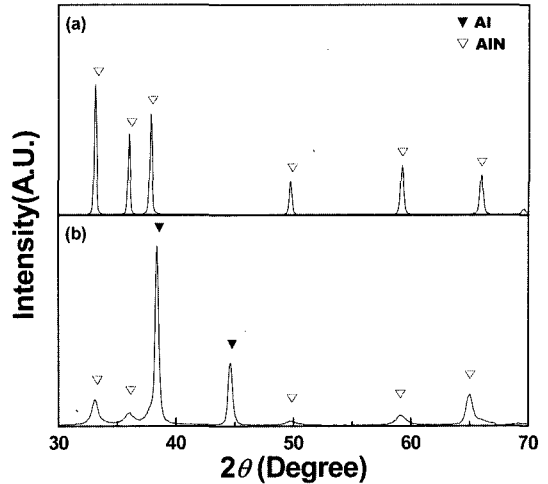


Fig. 6. XRD patterns of the 20 hour milled powders in NH₃ after heat treatment in (a) N₂ and (b) Ar.

생성된 반응물은 기계적 합금화시 파괴와 압접의 반복에 의하여 분말 내에 균일하게 분포하게 되고, 강구의 충돌에 의한 분말 내부의 국부적인 에너지의 증가에 의하여 또 다른 상으로 변화한 것으로 생각할 수 있다. 기존의 연구 결과에 의하면, 국부적으로 집중된 에너지는 분말 주위의 온도 상승뿐만 아니라 분말로 전달되어 반응 활성화를 유발하는 것으로 보고되고 있다²³⁾. 강구의 충돌로부터 발생하는 에너지의 형태 및 분포양상은 강구의 운동 궤도 및 운동에너지와 분말의 특성에 크게 영향을 받으므로 이의 측정은 극히 어려운 일이나, 고온에서만 합성 가능한 금속간 화합물이 기계적 합금화 및 반응 활성화에 의하여 저온에서도 합성이 가능함이 보고되고²⁴⁾ 있음을 볼 때, 이러한 에너지가 본 실험에서의 AlN의 생성에도 영향을 미친 것으로 판단된다.

그림 6에 NH₃ 분위기에서 20시간 동안 기계적 합금화한 분말을 900°C 및 N₂ 분위기에서 1시간 동안 열처리한 후, XRD 실험을 행한 결과를 Ar 분위기에서 열처리한 분말의 결과와 함께 나타내었다. 추가적인 질소의 공급이 없는 Ar 분위기에서 열처리한 경우에는, 기계적 합금화하는 동안에 분말 내에 생성된 AlN의 전구체만이 AlN으로 변화하기 때문에, Al과 AlN의 피크를 모두 관찰할 수 있었지만, 질소의 공급이 가능한 N₂ 분위기에서 열처리한 경우에는 AlN의 피크만을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 미세한 결정립과 분말 내에 축적된 에너지에 의한 반

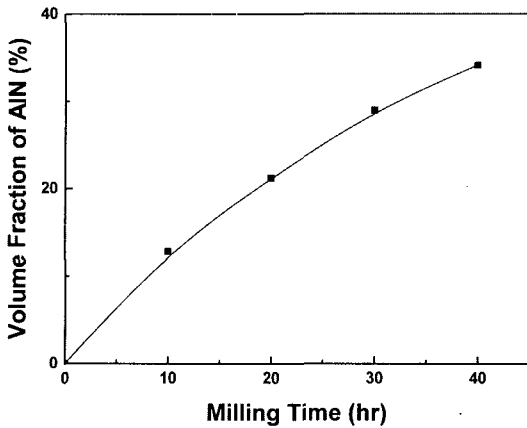


Fig. 7. Variations of the volume fraction of AlN as a function of milling time in NH_3 .

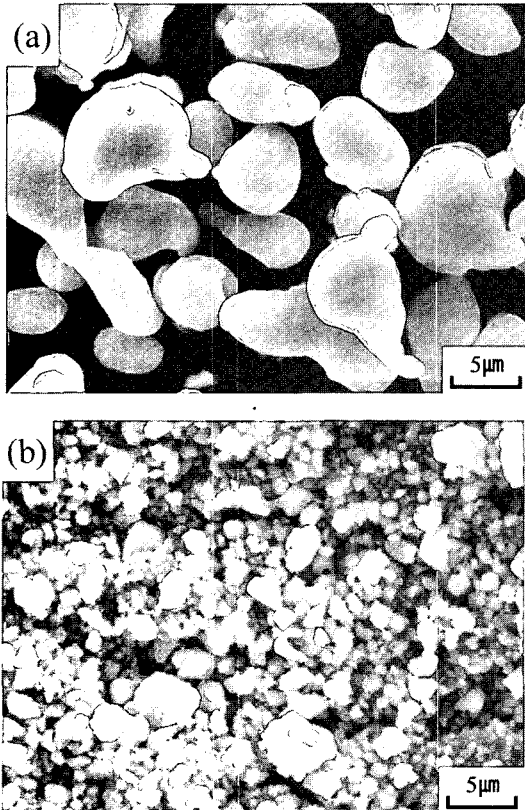


Fig. 8. SEM micrographs of (a) elemental powders and (b) 35 hour milled powders in NH_3 .

응 활성화에 의하여 일어난 것으로 생각된다.

그림 7은 기계적 합금화 시간에 따라 생성된 AlN의 부피비를 나타낸 것으로 기계적 합금화 시간을 변

화시킴으로써 분말 내에 생성되는 AlN의 함량을 조절할 수 있음을 알 수 있다. 그림 8은 원료분말과 NH_3 분위기에서 35시간 기계적 합금화한 Al 분말의 형상을 SEM으로 관찰한 사진이다. 원료분말은 구형으로 매끄러운 표면을 유지하고 있으나, 기계적 합금화한 분말의 형상은 구형에 가까우나 다소 거친 표면을 나타내며, 입도분포는 상당히 균일한 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 분말의 입도는 원료분말에 비하여 훨씬 미세한 2~4 μm 의 크기를 지니고 있었다. 이는 기계적 합금화시 Al 분말 표면에 생성된 다양한 형태의 질화물이 분말의 압접을 방해하고, 강화 효과를 증대시켜 파괴가 지배적으로 일어났기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

기계적 합금화시 AlN의 생성에 미치는 N_2 와 NH_3 의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 질화 유도가스인 N_2 와 NH_3 분위기에서 기계적 합금화 직후에는 XRD상에서 AlN의 피크가 관찰되지 않았으나, NH_3 분위기의 경우에는 DTA 실험 결과, 540°C~565°C에서 발열반응이 관찰되었으며, 그 이상의 온도에서 열처리시 AlN이 생성되었다. 그러나 N_2 분위기에서 기계적 합금화를 행한 경우에는 AlN의 생성을 관찰할 수 없었다.

2. 기계적 합금화시 분말의 파괴에 의하여 생성된 청정한 Al 표면과 NH_3 사이의 반응에 의하여, AlN 형성을 위한 전구체가 형성되었다.

3. NH_3 분위기에서 기계적 합금화한 분말을 N_2 분위기에서 열처리한 결과, 전체 분말이 AlN으로 변화하였으며, 이는 기계적 합금화시 분말 내에 축적된 에너지에 의한 반응 활성화에 의하여 일어나는 것으로 생각된다.

4. NH_3 분위기에서 기계적 합금화시, 질화물 생성에 의한 압접의 방해와 강화 효과 증대로 인하여 파괴가 촉진되어 Al 분말을 미세화 시켰으며, 분말의 입도는 2~4 μm 를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. I. Dutta, S. Mitra and J. Cooper: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **264** (1992) 395.
2. S. Loughin, R. H. French, W. Y. Ching, Y. N. Xu and G. A. Slack: *Appl. Phys. Lett.*, **6** (1993) 1182.
3. A. F. Wright: *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 2833.
4. Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez and Pere Alemany: *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 7115.
5. M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones and R. M. Crispin: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 2679.
6. Hidetoshi Fujii, Hideo Nakae and Koji Okada: *Metall. Trans. A*, **24A** (1993) 1391.
7. F. Delannay, L. Froyen and A. Deruyttere: *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 1.
8. G. Elssner and G. Petzow: *ISIJ International*, **30** (1990) 1011.
9. Pere Alemany: *Surf. Sci.*, **314** (1994) 114.
10. Koji Atarashiya: *J. Mater. Process. Tech.*, **54** (1995) 54.
11. Shy-Wen Lai and D. D. L. Chung: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 6181.
12. Jow-Lay Huang and Ching-Hsiung Li: *J. Mater. Res.*, **9** (1994) 3153.
13. S. W. Lai and D. D. L. Chung: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **323** (1994) 207.
14. S. W. Lai and D.D.L Chung: *Advanced Metal Matrix Composites for Elevated Temperatures Conference Proceedings, Ohio* (1991) 195.
15. H. Scholz and P. Greil: *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 669.
16. A. Calka and J. I. Nikolov: *NanoStructured Materials*, **6** (1995) 409.
17. A. Calka, J. I. Nikolov and G. H. J. Wantenaar: *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 4953.
18. R. Hayes, V. Tellkamp and E. Lavernia: *Scripta Mater.*, **41** (1999) 743.
19. M. Naranjo, J. A. Rodriguez and E. J. Herrera: *Scripta Mater.*, **49** (2003) 65-69.
20. H. M. Liao, R. N. S. Sodhi and T. W. Coyle: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11** (1993) 2681.
21. A. D. Katnani and K. I. Papatomas: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987) 1335.
22. K. S. A. Butcher, T. L. Tansley and Xin Li: *Surf. Interface. Anal.*, **25** (1997) 99.
23. M. Atzmon: *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 487.
24. H. S. Park, K. S. Shin and Y. S. Kim: *J. Mater. Res.*, **16** (2001) 3060.