

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0083002 (43) 공개일자 2010년07월21일
(51) Int. Cl. <i>C01B 21/072</i> (2006.01)	(21) 출원번호 10-2009-0002341 (22) 출원일자 2009년01월12일 심사청구일자 2009년01월12일	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 공동 220번지 충남대학교 (72) 발명자 원창환 대전광역시 유성구 장대동 신성 월드컵패밀리 아파트 109동 301호 (74) 대리인 권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 9 항

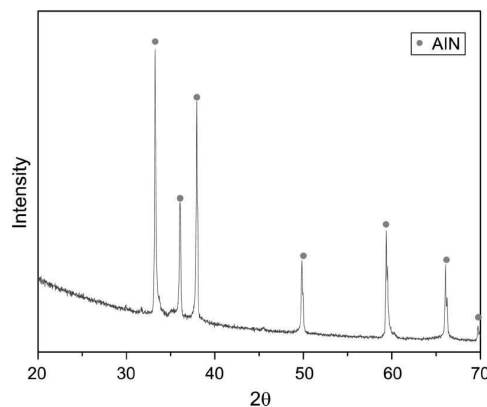
(54) 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자전연소합성법을 이용하여 질화알루미늄을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 알루미늄 분말 및 질화알루미늄 분말을 함유하는 원료를 질소 분위기에서 자전연소반응(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)시켜 질화알루미늄 분말을 제조하는 특징이 있으며, 보다 상세하게는 첨가제로 질소를 함유한 염인 질소염을 사용하는 특징이 있다.

본 발명에 따른 제조방법은 제조 시간이 수분 이내로 매우 짧고, 공정이 안전하고 간단하며, 외부에서 열을 지속적으로 공급할 필요가 없어 열효율이 극히 우수하고, 생산 원가를 크게 절감할 수 있으며, 결정성 및 순도가 높고 균질한 특성을 갖는 질화알루미늄을 대량 생산할 수 있으며, 제조 후, 미반응 물질의 제거 또는 균질한 특성을 얻기 위한 후처리가 불필요한 장점이 있으며, 제조 공정 중 오염물질이 배출되지 않아 환경 친화적인 장점이 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄 분말 및 질화알루미늄 분말을 함유하는 원료를 질소 분위기에서 자전연소반응(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)시켜 질화알루미늄 분말을 제조하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 원료는 질소를 함유한 염(salt)인 질소염을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서

상기 질소염은 염화암모늄, 질화나트륨, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 원료는 상기 질소염을 1 내지 5 중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 원료에 함유된 알루미늄:질화알루미늄의 몰비는 1:1.5 내지 3인 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 알루미늄 분말의 평균 입자크기는 10 내지 40 μ m이고, 상기 질화알루미늄의 평균 입자크기는 5 내지 40 μ m이며, 상기 질소염의 평균입자크기는 1 내지 40 μ m인 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 7

제 2항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항에 있어서,

상기 제조방법은

- (a) 알루미늄; 질화알루미늄; 및 질소염;을 함유하는 원료를 몰드를 이용하여 펠렛(pallet)으로 성형하는 단계;
 - (b) 상기 펠렛을 자전 연소반응기에 장입한 후, 질소 가스 분위기에서 상기 펠렛을 국부적으로 순간 가열·점화시켜 자전연소반응시키는 단계; 및
 - (c) 상기 (b) 단계의 반응 생성물을 분쇄한 후 증류수로 수세하고 건조하는 단계;
- 를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 (b) 단계의 질소 가스는 30 내지 70 atm 인 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 (a) 단계의 성형 압력은 1 내지 10MPa인 것을 특징으로 하는 연소법을 이용한 질화알루미늄의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자전연소합성법을 이용하여 질화알루미늄을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 알루미늄 및 질화알루미늄의 혼합분말을 질소 가스 분위기에서 자전 연소 반응시켜 질화알루미늄 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 질화알루미늄은 높은 열전도도 및 전기 저항성, 비교적 낮은 유전상수, Si와 유사한 열팽창 계수 등의 특징을 가지고 있으며, 이러한 특징들로 인해 고집적 기관 재료로의 사용이 매우 기대되고 있다. 질화알루미늄은 사용 범위가 상당히 넓고 다양하다. 내열충격성이 우수한 재료로의 활용뿐만 아니라 원자로의 각종 주요부품, 반도체 회로의 고집적화와 고정밀화의 추세에 따른 박막저항체로서의 응용, 고강도, 내열성○내마모성○내산화성이 요구되는 세라믹 가스 터빈 및 세라믹 디젤 엔진의 부품, 원자로의 펌프 및 제어봉 구동장치 및 공업용 공구 재료 등 그 이용범위는 매우 넓다. 또한 최근 기계공업의 급격한 팽창 및 고급화 추세에 따라 정밀금형 및 절삭공구 등에 이러한 경질 박막을 코팅시켜 수명증대, 기계가공의 고속화, 고정밀화 및 고 능률화를 추진하고 있다.

[0003] 그러나 이렇게 다양한 활용범위와 산업전분야에 걸쳐 적용할 수 있는 가능성이 있는 반면 현재 국내의 적용분야는 거의 연구차원에서 마무리되는 것이 현실이다. 이러한 질화물계 화합물들, 특히 질화알루미늄의 적용가능분야 및 고부가가치를 고려했을 때 이에 대한 연구개발은 꼭 필요한 것이라 할 수 있다.

[0004] 상용화의 가장 큰 걸림돌은 제조 단계의 복잡함에 기인한 높은 제조 단가를 꼽을 수 있으며, 현재 국내에서는 이러한 재료의 생산은 거의 전무한 상태이며, 더욱이 산업전반에 대한 그 활용은 극히 미미한 수준이다.

[0005] 일반적으로 질화알루미늄 분말을 제조하는 데는 두 가지 방법이 사용되고 있다. 하나는 탄소환원질화법이고 다른 하나는 직접 질화법이다.

[0006] 일본 공개특허 제 2003-54920호와 같은 직접질화법(direct nitridation method)은 알루미늄 분말을 질소나 암모니아 가스 분위기에서 약 1200~1500℃로 가열하여 질화시키는 방법으로 반응 장치가 간단하고 손쉬운 공정이나 완전한 질화 반응이 어렵기 때문에 균질화 처리 등의 후처리 공정이 필요한 번거로움이 있다.

[0007] 대한민국 등록특허 제 10-0788196호, 대한민국 공개특허 제 10-2008-0065159호, 일본 공개특허 제2006-256940호, 일본 공개특허 제2004-182585호와 같은 탄소 환원 질화법(Carbothermal Reduction Method)은 알루미늄 분말과 과잉의 탄소를 혼합한 후 질소 분위기하에서 1700~2800℃로 가열하여 수 시간동안 유지시켜 합성하는 방법으로 높은 반응 온도가 요구되며, 또한 순수한 질화알루미늄을 얻기 위해서는 부가적인 질화단계가 요구되어 생산 단가가 높은 편이다.

[0008] 본 출원인은 알루미늄, 질화알루미늄의 혼합물의 부분 점화시 연소반응이 자발적으로 진행되며, 염화암모늄 또는 질화나트륨을 첨가하여 자전연소반응을 유도할 경우, 미세하고 고른 입자를 제조할 수 있음을 발견하였으며, 이를 이용하여 친환경적이며 안전하고 경제적으로 고순도 질화알루미늄 분말을 대량 생산할 수 있는 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 상술한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 결정성 및 순도가 높고 균질한 특성을 가지는 질화알루미늄 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 상세하게는 제조 시간이 수분 이내로 매우 짧고, 공정이 안전하고 간단하며, 외부에서 열을 지속적으로 공급할 필요가 없어 열효율이 극히 우수하고, 생산 원가를 크게 절감할 수 있으며, 미반응 물질의 제거 또는 균질한 특성을 얻기 위한 후처리가 불필요하고, 제조 공정 중 오염물질이 배출되지 않아 환경 친화적이며, 평균 입자 크기 조절이 가능한 질화알루미늄 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0010] 본 발명의 제조방법은 알루미늄 분말 및 질화알루미늄 분말을 함유하는 원료를 질소 분위기에서 자전연소반응(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)시켜 질화알루미늄 분말을 제조하는 특징이 있다.
- [0011] 본 발명의 제조방법은 자전연소반응에 의해 질화알루미늄 분말을 제조하므로, 제조 시간이 수분 이내로 매우 짧고, 공정이 안전하고 간단하며, 초기 원료(펠렛 형태 포함)의 부분 점화를 제외하고 외부에서 열을 공급할 필요가 없어 열효율이 매우 우수한 장점이 있다.
- [0012] 자전연소반응이 원활히 진행되도록 하며, 원료중 알루미늄 분말의 효과적인 질화반응을 유도하고, 제조원가의 절감을 위해 상기 원료에 함유된 알루미늄:질화알루미늄의 몰비는 1:1.5 내지 3인 것이 바람직하다.
- [0013] 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 상기 원료는 질소를 함유한 염(salt)인 질소염을 더 함유하는 특징이 있다. 상기 질소염은 자전연소반응중 추가적인 질소 공급원이 되며, 물질이동을 억제하여 미세한 질화알루미늄 입자를 얻을 수 있게 한다. 본 발명에 따른 제조방법은 상기 질소염의 함유량을 조절하여 제조된 질화알루미늄의 평균 입자크기를 제어하는 특징이 있다.
- [0014] 바람직하게, 상기 질소염은 염화암모늄, 질화나트륨, 또는 이들의 혼합물이다. 보다 균질한 질화알루미늄 분말의 제조, 미반응 알루미늄의 잔류 방지 및 제조되는 분말의 입자 크기 조절을 위해, 상기 원료는 상기 질소염을 1 내지 5 중량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 원료는 분말 형태이며, 바람직하게, 상기 알루미늄 분말, 질화알루미늄 분말(원료에 함유되는), 및 질소염 분말은 자전연소반응이 원료(펠렛형 원료를 포함함) 전 영역으로 원활히 전파 및 완료되어 균질한 질화알루미늄 분말을 얻기 위해 상기 알루미늄 분말의 평균 입자크기는 10 내지 40 μ m이고, 상기 질화알루미늄의 평균 입자크기는 5 내지 40 μ m이며, 상기 질소염의 평균입자크기는 1 내지 40 μ m인 것이 바람직하다.
- [0016] 상세하게, 상기 질소염이 염화암모늄인 경우, 염화암모늄의 평균 입자크기는 5 내지 40 μ m이며, 상기 질소염이 질화나트륨인 경우, 상기 질화나트륨의 평균입자크기는 1 내지 20 μ m인 것이 바람직하다. 질소염이 염화암모늄 및 질화나트륨의 혼합분말인 경우, 상기 질소염의 평균입자크기는 1 내지 40 μ m인 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명에 따른 제조방법은 (a) 알루미늄; 질화알루미늄; 및 질소염;을 함유하는 원료를 몰드를 이용하여 펠렛(pallet)으로 성형하는 단계; (b) 상기 펠렛을 자전 연소반응기에 장입한 후, 질소 가스 분위기에서 상기 펠렛을 국부적으로 순간 가열·점화시켜 자전연소반응시키는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 반응 생성물을 분쇄한 후 증류수로 수세하고 건조하는 단계;를 포함하여 수행되는 특징이 있다.
- [0018] 상기 효과적인 질화반응 및 원활한 자전연소반응의 전파를 위해 (b) 단계의 질소 가스는 30 내지 70 atm 인 것이 바람직하며, 상기 (a) 단계의 성형 압력은 1 내지 10MPa인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 (c) 단계의 수세는 질소염의 첨가에 의해 반응 후 잔류하는 물질들을 제거하는 단계이다.
- [0020] 상세하게, 도 1에 도시한 바와 같이, 상기 원료는 알루미늄 및 질화알루미늄을 혼합하여 제조되며, 바람직하게는 질소염, 더욱 바람직하게는 염화암모늄, 질화나트륨, 또는 이들의 혼합물을 더 혼합하여 제조된다.
- [0021] 상기 혼합(S10)은 볼밀을 이용하여 수행될 수 있으며, 바람직하게 지름코니아 볼을 이용하여 100 내지 400rpm으로 3 내지 10시간 수행된다.

- [0022] 상술한 바와 같이, 상기 원료에 함유된 알루미늄, 질화알루미늄, 질소염의 평균 입자크기는 10 내지 40 μm (알루미늄), 5 내지 40 μm (질화알루미늄), 1 내지 40 μm (질소염)인 것이 바람직하다. 상기 원료 분말의 입자 크기 조절은 상기 원료의 혼합 단계에서 수행될 수 있으며, 상기 원료의 혼합 전 분쇄 및 체거름을 통하여 수행될 수 있음은 물론이다.
- [0023] 상기 혼합된 원료는 몰드를 이용하여 펠렛(Pellet)으로 성형(S20)되는 것이 바람직하다. 상기 성형은 금속 또는 세라믹 몰드를 이용하여 1 내지 10Mpa의 압력으로 수행되는 것이 바람직하다. 상기 성형 압력은 성형체의 물리적 강도를 유지하며 국부적 접화가 원활히 발생하며 반응 면적을 넓혀 미반응 원료의 잔류를 억제하며, 펠렛 전체의 반응이 완료되기 전 소화될 수 있는 위험을 방지하기 위한 압력이다.
- [0024] 상기 펠렛(성형체), 또는 펠렛이 담긴 몰드를 자전연소반응시키기 위해 자전연소반응기에 장입하는데, 밀폐형 챔버내에 질소 가스 분위기를 조성하고 압력을 유지할 수 있으며, 챔버내에 위치하는 펠렛(시편)을 점화시킬 수 있는 구조라면 어떠한 형태라도 무방하다.
- [0025] 도 2를 기반으로 상기 단계(S30)에서 사용될 수 있는 자전연소반응기를 상술한다.
- [0026] 자전연소반응기(100)는 주로 반응기 챔버(102) 및 그 주변장치로 구성된다. 자전연소반응기(100)의 반응기 챔버(102) 내부 중앙에는 연소받침대(10)가 위치한다. 연소받침대(10)위에는 (a) 단계의 상기 펠렛(12)이 위치된다.
- [0027] 반응기 챔버(102)는 자전연소반응시 발열반응이 일어나므로 바람직하게 250기압 이상의 압력을 견딜 수 있어야 하며, 스테인리스강으로 제조되는 것이 바람직하다.
- [0028] 반응기 챔버(102) 내에서, 펠렛(12)을 점화시키기 위한 Ni-Cr 필라멘트(22, 저항 발열체)가 위치한다. 텅스텐 필라멘트(22)는 반응기 챔버(102) 외부에 위치한 전력 공급원(24)으로부터 전류를 인가받는다.
- [0029] 반응기 챔버(102)의 하단에는 반응기 챔버(102) 내에 진공을 조성하기 위한 진공 파이프(29)가 연결된다. 진공 파이프(29)는 반응기 챔버(102)외부에 위치하는 진공펌프(28)가진 연장된다. 진공펌프(28)는 필요에 따라서 반응기 챔버(102)내의 공기를 빼내어 진공을 조성한다. 또한, 반응기 챔버(102)의 하단에는 반응기 챔버(102)내로 질소 가스를 주입하기 위한 질소 가스 공급용 파이프(31)가 연결된다. 질소 가스 공급용 파이프(31)는 반응기 챔버(102) 외부에 위치하는 질소 가스 공급원(30)까지 연장된다. 질소 가스 공급원(30)은 반응기 챔버(102)내로 질소(N_2)를 제공한다.
- [0030] 또한, 반응기 챔버(102)의 하단 일측에 형성된 배출관(32)은 반응기 챔버(102)의 입력을 일정하게 유지하거나 또는 반응 후 펠렛을 회수 할 때 반응기 챔버(102) 내의 압력을 외부로 배출시킨다. 반응기 챔버(102)의 외부 위쪽에는 개폐 가능한 마개가 위치한다.
- [0031] 상기 단계(S30)에서 몰드 안에 있는 분말성형체 또는 성형된 펠렛은 상술한 자전연소반응기로 장입되고, 장입 후, 위치한 반응기 챔버내 산소를 제거하기 위해 진공 및 질소 가스의 공급을 반복하는 과정(퍼징, purging)이 수행된다. 충분한 퍼징이 수행된 후, 질소 가스 분위기에서 상기 펠렛의 일부분을 부분 점화시켜 자전연소반응을 유도한다. 자전 연소 반응시 반응기 챔버의 질소가스는 30 내지 70atm 압력인 것이 바람직하다.
- [0032] 상술한 바와 같이, 저항발열체와 같이 국부적인 가열 수단에 의해 상기 펠렛이 국부적으로 순간 가열 및 점화되면, 국부적으로 발생한 초기 합성 반응에서 발생한 반응 생성열이 펠렛 전체의 스스로 전파되어 반응이 진행, 완료되는 자전연소반응이 수행된다.
- [0033] 본 발명의 제조방법은 자전연소반응의 특성상, 반응에 소요되는 시간이 수초 내지 수분 이내이며, 초기 점화 시에만 외부 에너지가 공급되면 자체 반응열에 의해 전체적인 반응이 진행/완료되므로 열효율이 높고, 원료의 혼합 및 부분 가열로 그 공정이 단순하며, 유해 가스 또는 유해 반응물이 생성되지 않아 친환경적이고, 값싼 원료 물질 및 최소의 에너지 공급으로 높은 수율의 질화알루미늄 분말을 제조하므로 대량생산 가능한 경제적인 방법이다.
- [0034] 상기 단계(S30) 후 입자들이 일정부분 서로 뭉쳐지는 응집체가 얻어지므로, 이후, 물리적으로 이를 분쇄하는 분쇄단계(S40)가 수행되는 것이 바람직하다.
- [0035] 반응에 의해 생성된 분말들을 물리적으로 분쇄하는 단계는 통상의 볼밀, 롤밀링 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 바람직하게는 롤 밀링을 이용하여 수행된다.
- [0036] 상기 분쇄 단계(S40) 후, 수세는 증류수(바람직하게 60 내지 90℃의 증류수)와 분쇄 처리된 분말을 혼합, 교반

한 후, 분말을 분리 회수하는 방식으로 수행되며, 이러한 수세 단계(S50)는 한회 이상 반복되어 수행될 수 있으며, 5 내지 10회 반복 수행되어 상기 반응 생성물에 잔류하는 염을 충분히 제거하는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 수세 후, 분리 회수된 분말을 건조(S60)하여 고순도의 질화알루미늄 분말을 얻을 수 있다.

효 과

[0038] 본 발명에 따른 제조방법은 고온의 화학로(furnace)등을 사용하지 않고, 제조 시간이 수분 이내로 매우 짧고, 공정이 안전하고 간단하며, 외부에서 열을 지속적으로 공급할 필요가 없어 열효율이 극히 우수하고, 생산 원가를 크게 절감할 수 있으며, 제조 공정 중 오염물질이 배출되지 않아 환경 친화적이며, 질화알루미늄 분말의 크기 조절이 가능하며, 제조 후, 미반응 물질의 제거 또는 균질한 특성을 얻기 위한 후처리가 불필요하고, 결정성 및 순도(99%이상)가 높고 균질한 특성을 갖는 질화알루미늄을 대량 생산할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0039] (실시예 1)

[0040] 알루미늄(Al, 삼전화학, A0495) : 질화알루미늄(AlN, READE, 24304-00-5)의 몰비가 1:2.1이 되도록 칭량하여 볼밀에서 균일하게 혼합하고, 이 혼합물을 5Mpa의 압력으로 냉간 압축하여 지름 30mm, 높이 40mm의 크기의 펠렛을 제조하였다.

[0041] 제조된 펠렛을 도 2와 유사한 반응기 챔버 내에 장입한 후, 챔버 내의 산소를 완전히 제거하기 위하여 질소 가스를 충전-진공 배출하는 퍼징과정을 3회 이상 반복한 후, 반응기 내부를 50atm의 질소 가스로 충전 시켰다.

[0042] 이후, 저항 발열체(Ni-Cr 저항 발열체)를 이용하여 펠렛을 국부적으로 점화시켜 연소 반응을 진행하였다.

[0043] 자전연소반응이 완료된 생성물을 볼 밀을 이용하여 분쇄한 후, 분쇄된 생성물을 수세 및 여과를 반복하였다. 여과된 분말을 80℃에서 24시간 건조하여 질화알루미늄 분말을 제조하였다.

[0044] (실시예 2)

[0045] 알루미늄(Al, 삼전화학, A0495), 질화알루미늄(AlN, READE, 24304-00-5)의 몰비가 1:2.1이 되도록 칭량한 후, 전체 원료의 5 중량%가 되도록 염화암모늄(NH₄Cl, 삼전화학, A0711)을 더 첨가하여 볼밀로 균일하게 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 유사하게 질화알루미늄 분말을 제조하였다.

[0046] 도 3은 실시예 2에서 제조된 분말에 대한 X-선 회절 분석결과를 도시한 것이다. 본 발명의 제조방법에 의해 질화알루미늄의 단일상이 합성됨을 확인 할 수 있으며, 질화알루미늄 외의 기타 다른 상(phase)이 생성되지 않음을 알 수 있다.

[0047] 도 4는 실시예 2에서 제조된 질화알루미늄 분말의 주사전자현미경 사진으로, 자전연소반응을 이용하여 제조된 질화알루미늄 입자는 침상 구조를 가지고 있으며, 입자의 크기는 1~5 μ m임을 확인할 수 있었다.

[0048] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 장치와 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0049] 따라서 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

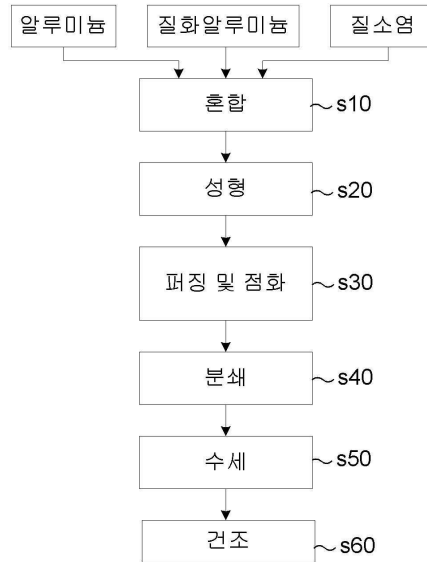
도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 본 발명의 제조방법을 도시한 일 순서도이며,

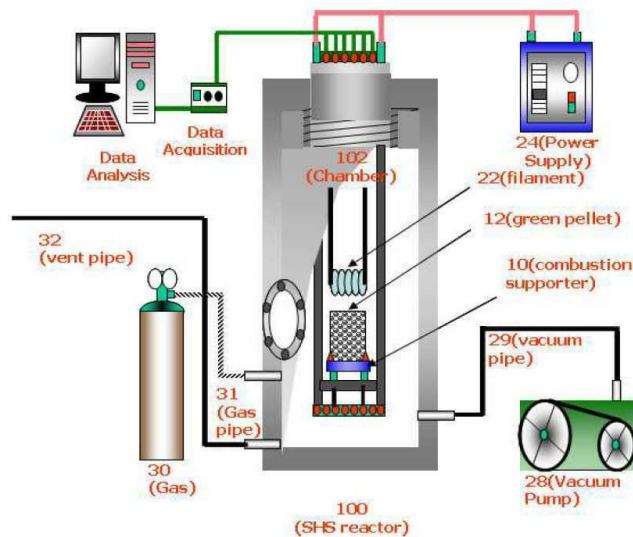
- [0051] 도 2는 본 발명의 제조방법에 사용될 수 있는 자전연소반응기의 일 장치도이며,
 [0052] 도 3은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 분말에 대한 X-선 회절 분석결과를 도시한 것이며,
 [0053] 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 질화알루미늄 분말의 주사전자현미경 사진이다.

도면

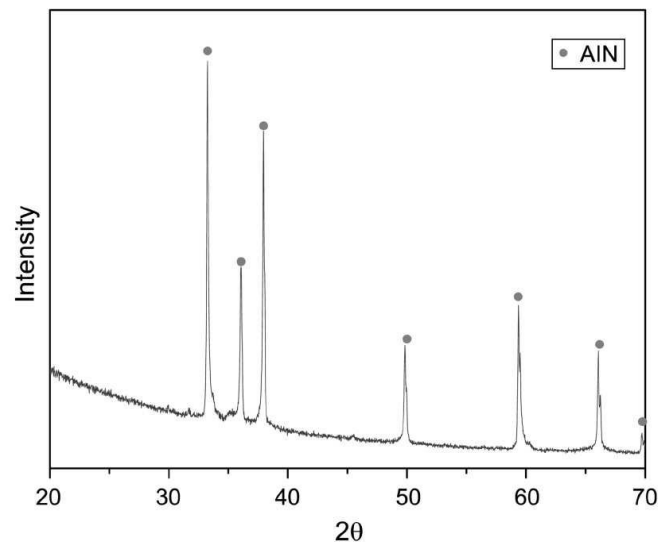
도면1



도면2



도면3



도면4

