

Ethyl Silicate로부터 Silicon Nitride의 合成(I)

吳一煥* · 朴金喆

漢陽大學校工科大学 無機材料工學科

*大邱工業專門大學 窯業科

(1988년 7월 5일 접수)

Synthesis of Silicon Nitride from Ethyl Silicate(I)

Il-Hwan O* and Keum-Churl Park

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ.

*Dept. of Ceramic Dae Ku Technical Junior Colledge

(Received July 5, 1988)

요 약

Ethyl Silicate의 加水分解로 生成된 單分散球狀실리카(平均粒徑 $0.46 \mu\text{m}$)에 carbon/Alkoxide의 mole 比를 10으로 하여 窒素流入下에 $1350 \sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 窒化反應시켰다.

그 結果, 合成된 Si_3N_4 의 結晶相은 α 型이었고 粒子形狀은 六角柱이었으며 窒化가 完全히 이루어지는 反應條件은 1500°C 에서 5시간이상, 1450°C 에서 7시간이상의 加熱을 必要로 하였다.

反應溫度가 1500°C 以上으로 高溫일때는 反應은 擴散律速의 Jander 式에 따랐으며, Arrhenius plot로 부터 구한 活性化에너지 Q는 101 kcal/mol 이었고, 格子常數의 Axis ratio(c/a)는 0.726 이었으며, unit volume(\AA^3)은 293.5 이었다. carbon/Alkoxide의 mole 比가 커질수록 生成된 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 粒徑은 減少되었다.

ABSTRACT

Mixtures of carbon and silica (about $0.46 \mu\text{m}$) which was synthesized by the hydrolysis of ethyl silicate, the molar ratio of silica/carbon was fixed as 1/10 (weight ratio 1/2), were nitrated in the temperature range $1350^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$.

The phase of the product Si_3N_4 was α phase and the morphology was hexagonal prism and the nitridation reaction was completed in 5 hrs at 1500°C or 7 hrs at 1450°C .

The reaction rate above 1500°C was diffusion-controlled, following Jander equation. Activation energy Q was derived from the Arrhenius plot and the value was about 101 kcal/mol . Axis ratio of Lattice constants(c/a) was 0.726 and unit volume was \AA^3 . the larger the molar ratio of carbon/Alkoxide was, the smaller the particle size of $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ was.

1. 緒 論

Si_3N_4 의 합성 방법에는 ① 珪素粉末의 直接窒化法 ② Silica의 Carbon에 의한 還元窒化法, ③ 氣相合成法 ④ 熱分解法 등이 있으며 現代 工業的인 製法으로서 ① ②가 重要시되고 있다. ①의 방법은 製造工程도 비교적 단순하고 많은 研究가 행하여지고 있으나 反應을 억제하는 技術이 要求된다 ②의 방법은 反應의 制御가 비교적 용이하고, 出發原料인 Silica와 Carbon의 高純度品이 입수 가능하며, 合成後에 粉碎工程이 不必要하는 등 長點이 있다. 그러나, 이에 關한 研究는 Silica 원으로 친연 규석을 利用한 것은 많으나^{1)~6)} 알루시드의 가수분해 생성물을 使用한 것은 많지 않다.⁹⁾¹⁰⁾

本 研究는 Ethyl Silicate의 加水分解로 單分散球狀의 Silica 粉자가 生成되는 條件을 택하여, 여기에 Carbon/Alkoxide mole 比가 10이 되게 Carbon을 加하고 加水分解 反應을 일으켜 얻은 混合物의 窒化反應條件과, 窒化生成物의 特性을 調査하였다.

2. 實 驗

2-1. 反應溶液의 組成 및 窒化反應

Ethyl Silicate의 加水分解 溶液의 組成은 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 0.2 mol/l, H_2O 18.40 mol/l, NH_3 1.40 mol/l, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10.12 mol/l (生成 Silica의 平均粒徑이 0.46 μm)로 하고,¹¹⁾ 여기에 Carbon/Alkoxide의 mole 比가 10이 되게 Carbon black을 加하여 Rotaty evaporator에서 加水分解, 混合 및 乾燥가 되게 하였다. 이를 82 kg/cm²의 壓力下에 成形하고, 管狀爐에서 2.2 cm/sec의 流速으로 流入되는 N_2 Gas 분위기에서 窒化시켰다. 이때 成形된 試片의 크기는 4.4 mm × 12.8 mm ϕ 이며 alumina boat에 담겨져 內徑 64 mm의 mullite 質 爐芯管內에 놓이도록 하였다. 昇溫 速度는 0°C ~ 1200°C는 30°C/min, 1200°C ~ 所定溫度는 5°C/min 이었고, 所定溫度에서 所定時間 反應시킨後 自然 冷却시켰으며, 700°C까지는 窒素 Gas를 流入시킨 狀態에서 冷却하였다.

2-2. 定量分析

窒化反應後의 試片은 空氣中에서 650°C에서 5時間 加熱하여 殘留 Carbon을 除去한다음 X-線回折分析으로 定量하였다. X-線回折分析 장치는 Rigaku社製로, Filter Ni, Target $\text{CuK}\alpha$, Slit 1° - 1° - 0.15 mm, 管電壓,

管電流 40 kv, 30 mA, Full scale 8000 cps, scanning speed 2°/min, chart speed 20 mm/min 이었다. 標準物質로 使用한 $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 昭和電工(株)製 98.5%와 Toyo Soda製 98.4%의 것이며, 희석제로서의 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 昭化 戰功(株)製 100% 것이고, 內部標準物質로 CaF_2 를 10 wt% 添加하여 檢量線을 作成하고 定量하였다. 檢量線을 作成하고 定量할때, 結晶의 方向性의 影響을 最小化하기 위해서 Gazzar와 Messier¹²⁾가 제시한 구조관계인자를 적용시켰다.

2-3. Si_3N_4 의 生成率, 生成速度 및 活性化에너지

Si_3N_4 의 生成率 α 는 XRD에 의한 定量分析으로 求하였다. 反應形式 및 速度式은 Sharp, Brindley 및 Achar 方法²⁸⁾과 Hancock 및 Sharp 方法²⁹⁾에 의해서 求하고 活性化 에너지는 Jander 式과 Arrhenius 式을 代入한 速度定數式을 Plot 하여 그 直線의 기울기로 부터 求하였다.

2-4. 格子常數

X-線回折分析條件에서 Scanning Speed는 1°/min로, Chart Speed는 40 mm/min로 하였다. (201) (210)面에서 面間隔 d 를 求하고 Hexagonal의 面間隔 d 와 格子常數의 關係인 式(1)에서 代入하여, a, c 를 계산한 다음 Unit volume

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

은 $\text{Sin } 60^\circ \times a^2\text{C}$ 式의 關係에서 求하였다.

2-5. 粒子의 形狀 및 粒徑

粒子의 形狀 및 粒徑은 SEM과 TEM으로 관찰 및 측정하였다.

3. 結果 및 考察

Ethyl Silicate의 加水分解生成物과 Carbon black 混合物를 1350°C ~ 1500°C에서 窒素氣流下에 窒化反應시킨 結果는 다음과 같다.

3-1. C/SiO₂의 molar ratio

Carbon 量을 變化시켜 1450°C에서 5시간 窒化反應시킨 것의 XRD pattern은 Fig. 1과 같고, Carbon/alkoxide의 mole 比에 따른 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 生成率은 Fig. 2와 같다. Fig. 1을 보면 Carbon/Alkoxide의 mole 比가 2.0일때 反應物의 結晶相은 $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$, Cristobalite 및 Si_2ON_2 이지만 Carbon/SiO₂의 mol 比가 5~10일때는 $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$

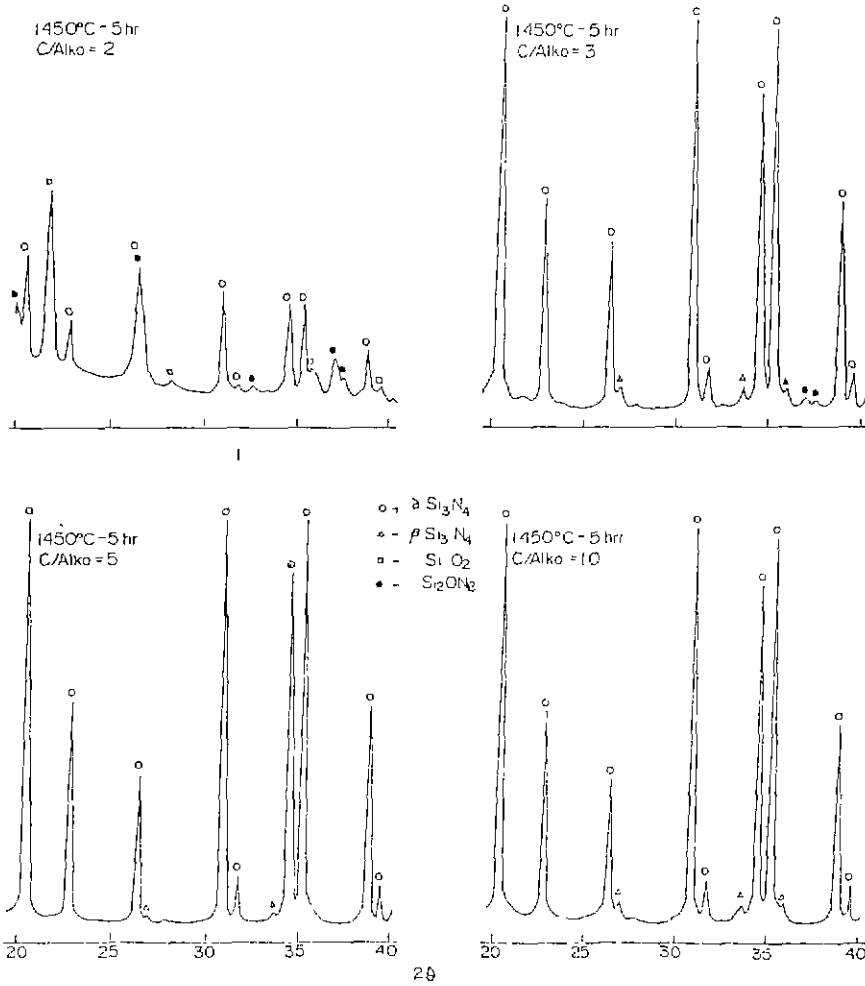


Fig 1. XRD patterns of nitriding products formed in various molar ratio of carbon/alkoxide.

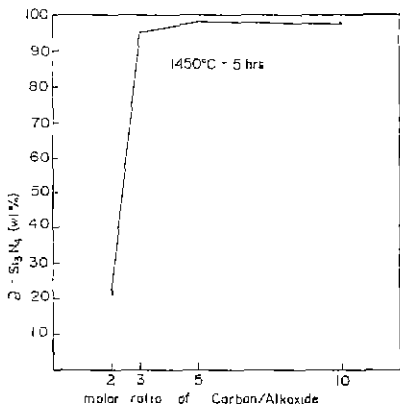


Fig. 2. α Si_3N_4 contents of products vs molar ratio of carbon/alkoxid.

의 特性 peak 만이 나타나고 있다. 또한 Carbon/ SiO_2 mole 비를 2, 3, 5, 및 10 으로變化시킬때 $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成率 (wt%)은 各各 21 %, 95, 6%, 98.1% 및 97.2% 이며 대체로 Carbon/ SiO_2 mole 비가 클수록 生成率이 커지는 傾向을 보이고 있다. 한편 生成된 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 粒徑은 Fig. 8 에서와 같이 Carbon/ SiO_2 mole 비가 증가할수록 작아지는 傾向을 나타내고 있다.

3-2 反應溫度 및 時間

Carbon/alkoxide의 mole 비가 10 인데 反應溫度 및 時間에 따른 反應物의 XRD pattern 은 Fig. 3 과 같다.

變化反應溫度가 높을수록, 또 反應時間이 길수록 Si_3N_4 의 回折強度는 相對的으로 크게 나타나고 있으며 反應溫度가 낮거나 反應時間이 짧을때는 Si_3N_4 外에 未反應

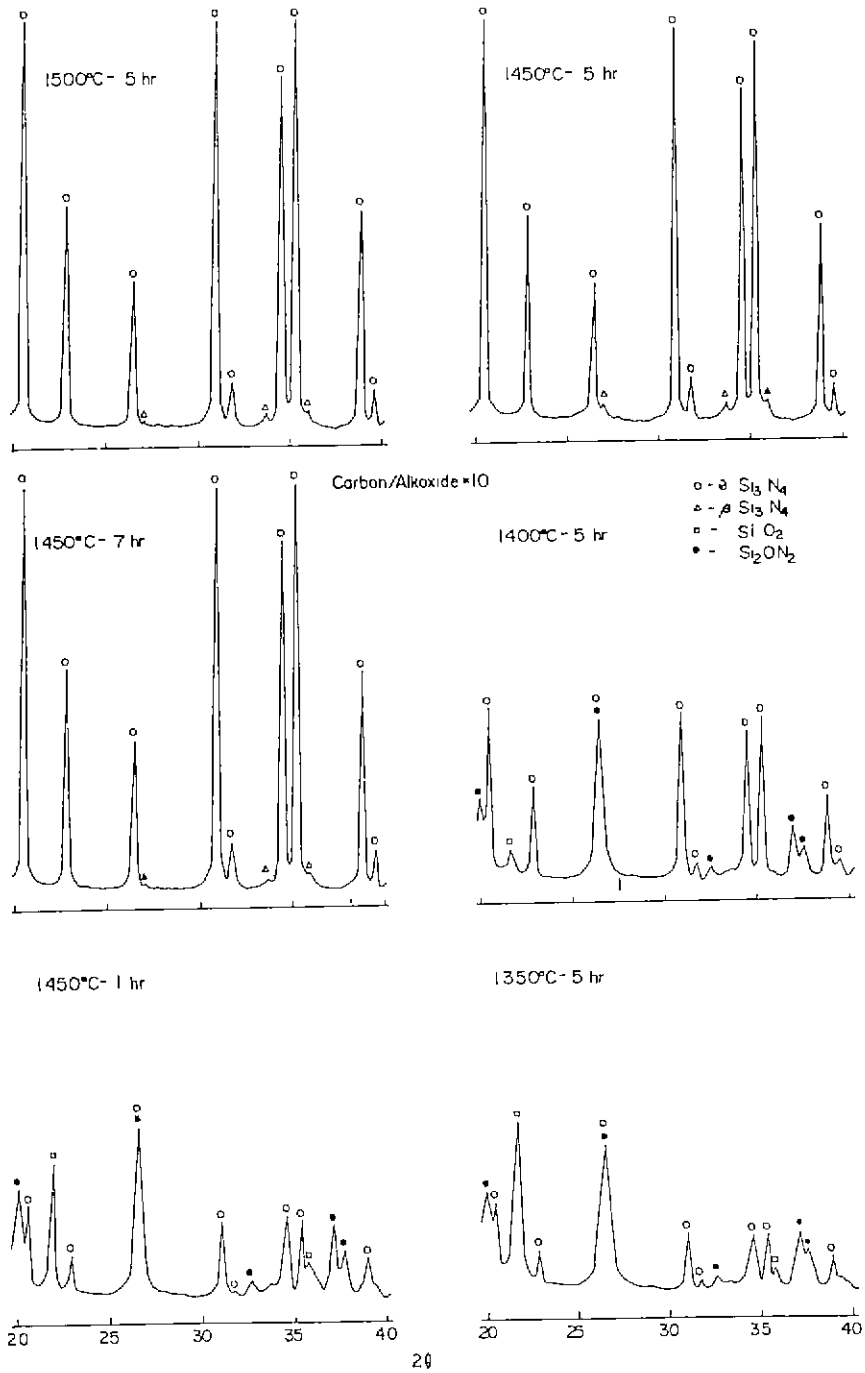


Fig.3. XRD patterns of nitriding products formed at various temperature for various time.

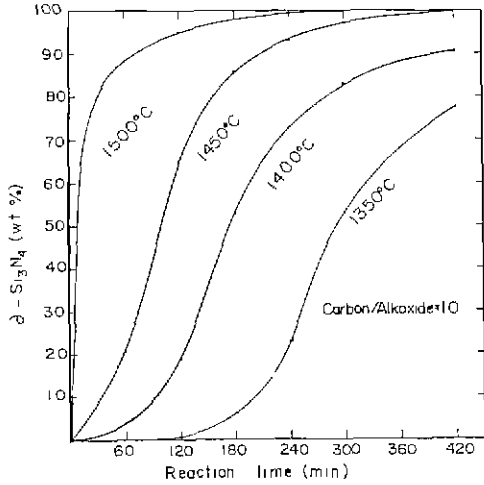


Fig 4 Silicon Nitride contents of products vs reaction time at respective reaction temperatures.

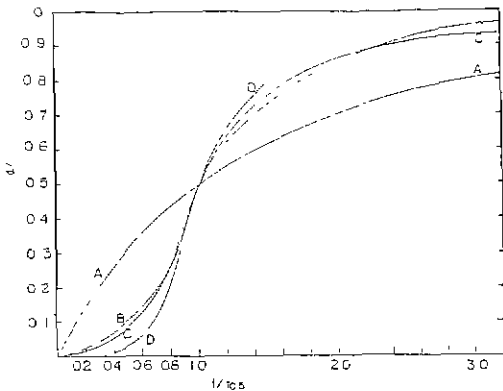


Fig 5. Fraction reacted, α vs $1/t_{0.5}$ characteristics calculated by the results of Fig. A 1500°C, B 1450°C, C 1400°C, D 1350°C.

Silica와 Si_2ON_2 의 結晶相이 보이고 反應溫度가 높거나 反應時間이 길어지면 $\beta-Si_3N_4$ 가 生成되는 것을 알수 있다.

Si_3N_4 生成過程에서 生成된 Si_2ON_2 는 1350°C에선 7시간 반응함으로써 소멸되었고, 1400°C에선 7시간 반응후, 1450°C에선 3시간 반응후에 소멸되었다. 이는 本實驗의 供試體가 加壓形成되었기 때문에 窒素 Gas의 擴散이 억제된 部位에서는 다음과 같은 關聯反應中(7)식에서 의한 Si_2ON_2 의 生成이 된것으로 보아지며

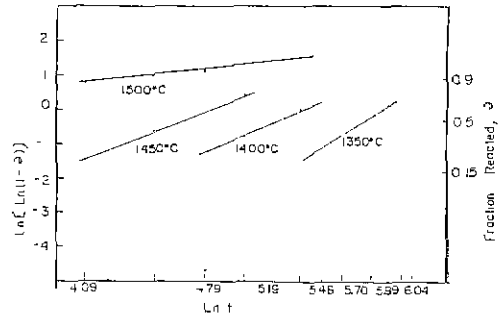
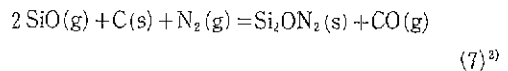
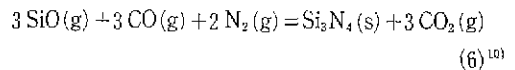
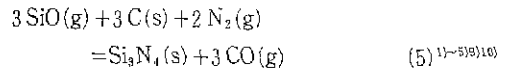
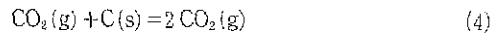
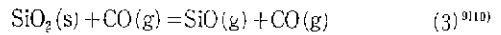
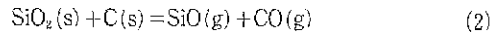
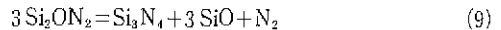
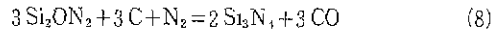


Fig. 6. Plot of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $\ln(\text{time})$ for Si_3N_4 products at respective reaction temperatures.



生成된 Si_2ON_2 는 窒素분위기에서 長時間유지시키면 다음의 反應을 거쳐서 점차 Si_3N_4 로 變化해 가는 것으로 생각된다.²¹



窒化가 完全하게 이루어지는 反應條件은 1500°C에서 5시간 이상, 1450°C에서 7시간 이상이였다. (Fig 4)

3-3 反應形式 및 活性化에너지

XRD 方法에 의해서 反應生成物中の $\alpha-Si_3N_4$ 含量(wt%)을 求한 結果는 Fig.4와 같다. 이와같은 $\alpha-Si_3N_4$ 含量으로부터 反應率 α 를 求하고 Sharp, Brindley 및 Achar 方法²⁶⁾에 따라 α 를 $t/t_{0.5}$ 의 關係를 나타내면 Fig.5와 같으며 여기서 $t_{0.5}$ 와 反應率 0.5에 이룰때의 時間이다. 또한 Hancock 및 Sharp의 方法²⁹⁾과 같이 固體反應에서 反應生成物의 核生成 및 成長의 律速일때 速度式인 Avrami 式 $\alpha = 1 - \exp(-kt^m)$ 으로 부터 얻어진 다음關係에서

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + m \ln t \quad (10)$$

m 값을 구하기 위하여 $\alpha=0.15\sim 0.5$ 범위에서 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 對 $\ln t$ 관계를 plot 한 결과는 Fig.6 과 같다. 그리고 Fig.6 의 直線의 기울기로부터 구한 m 값은 Table 1. 과 같다. table 에서 보면 低溫度에선 核生成 및 成長速度式인 Avrami 速度式을 따르고 高溫度에선 擴散律速反應式인 Jander 式을 따르는 결과를 나타내고 있다. 또한 다음과 같은 Jander 의 擴散律速反應式에서

$$(1-\sqrt[3]{1-\alpha})^2 = Kt \quad (11)$$

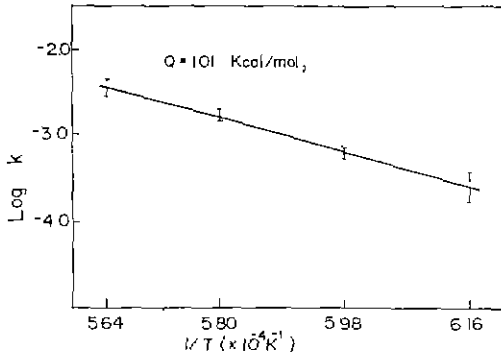


Fig. 7. Arrhenius plot of the obtained data on the rate of reaction.

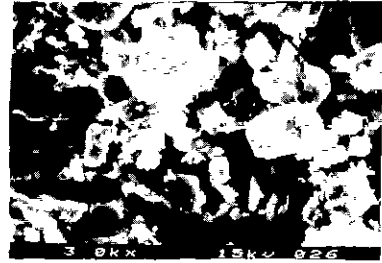
Table 1. Reaction Rate Equations and Values of m* for Nitriding products.

Reaction Temperature(°C)	Equation	m
1500	$[1 - (1 - \theta)^{\frac{1}{3}}]^2 = kt$	1.54
1450	$[-\ln(1 - \theta)]^{\frac{1}{2}} = kt$	1.96
1400	$[-\ln(1 - \theta)]^{\frac{1}{2}} = kt$	2.05
1350	$[-\ln(1 - \theta)]^{\frac{1}{2}} = kt$	3.00

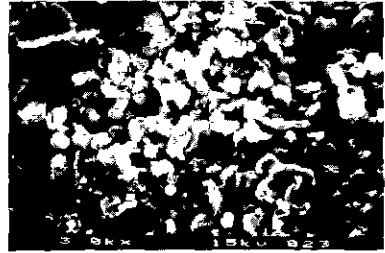
* $\ln[-\ln(1-\theta)] = \ln k + m \ln t$

Table 2. Lattice Constants of α -Si₃N₄

Sample	Lattice constants		Axis ratio c/a	Unit Volume (Å ³)	
	a (Å)	c (Å)			
C/Alko 10	7.758 (±0.003)	5.631 (±0.005)	0.726	293.5	This work
Hexagonal prism	7.813 (±0.003)	5.591 (±0.004)	0.716	295.9	Reference 15)
Py-Si ₃ N ₄	7.752 (±0.002)	5.622 (±0.002)	0.725	292.6	16)
SiO ₂ -B	7.771 (±0.003)	5.620 (±0.003)	0.723	293.9	4)



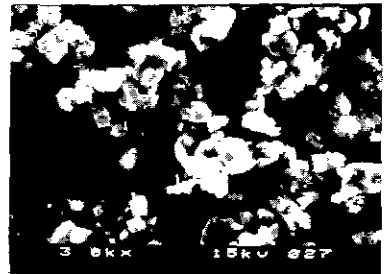
C/Alko=3, 1450°C-5 hrs



C/Alko=5, 1450°C-5 hrs



C/Alko=10, 1450°C-5 hrs



C/Alko=10, 1500°C-5 hrs

Fig.8. SEM photographs of nitriding products.

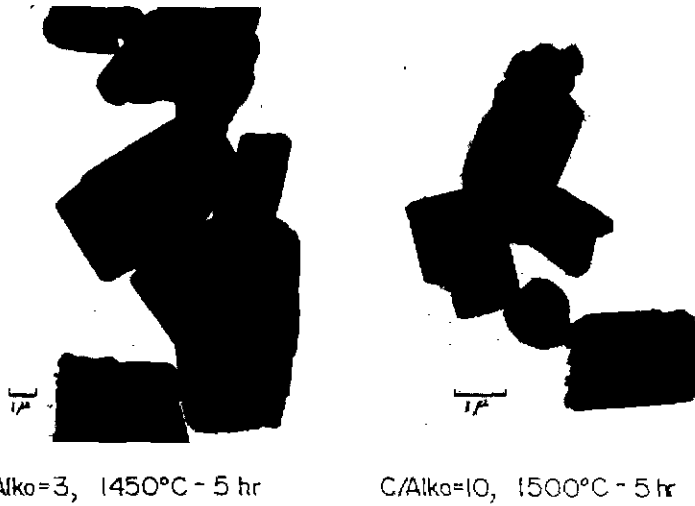


Fig. 9. TEM photographs of nitriding products.

速度定數 k 와 反應溫度 $T^{\circ}K$ 間에는 Arrhenius 의 式이 成立된다.

$$\log k = \log k_0 - \frac{Q}{2.3 \times RT} \quad (12)$$

α 의 實測值로부터 K 를 求하고 $\log K$ 를 $1/T$ 에 대하여 plot 한 結果는 Fig. 7 과 같으며 直線의 기울기로부터 活性化에너지 Q 를 구하면 101 kcal/mol 이다. 이 값은 Mori 및 Inoue⁹⁾가 구한 값 163 Kcal/mol 보다 작고, Fukushima 및 Kato⁴⁾가 구한 값 150 Kcal/mol 보다 작으며, Zhang 및 Cannon⁹⁾이 구한 값 401 KJ/mol (95.84 Kcal/mol) 와 유사한 값을 나타냈다. 本實驗의 窒化反應에서 活性化에너지 Q 가 작은 값을 나타내는 것은 주로 使用한 原料 Silica 가 粒度가 均一한 微粒子이기 때문인 것으로 생각된다.

3-4 α Si_3N_4 의 格子常數

本實驗에서 窒化反應으로 生成된 α Si_3N_4 의 格子常數 測定値와 既히 報告된 文獻上的 값을 比較하면 Table 2. 와 같다. 本實驗에서 測定된 Axis ratio(c/a)는 0.726 으 1로 他報文의 값에 比하여 약간의 큰 값을 나타내고 있으며 Unit volume 은 中間程度의 값을 나타내고 있다.

3-5. 粒子의 形狀 및 크기

本實驗에서 生成된 Si_3N_4 粒子의 SEM 및 TEM 사진은 Fig. 8, Fig. 9 와 같다.

α Si_3N_4 粒子의 形狀은 六角柱의 頂角頂을 나타내고 있으며 1450°C에서 5시간 窒化反應시킨 것의 粒徑은

Carbon/Alkoxide 의 mole 比가 3, 5, 10 밑에 各各平均 6.2 μm , 5.6 μm , 2.3 μm 로 Carbon/Alkoxide 의 mole 比가 增加함에 따라서 작아지는 경향을 나타내고 있다. Carbon/Alkoxide 의 mole 比가 증가할 때 粒徑이 작아지는 것은 Carbon 의 混合比가 높으면 式(2), (3), (4)에 依해서 $SiO(g)$ 生成率이 많아지고 式(5), (6)에서 $SiO(g)$ 와 $C(s)$ 또는 $CO(g)$ 의 농도도 커지게 됨으로 Si_3N_4 核의 生成率이 많아지고 이들이 다 같이 成長되기 때문으로 생각된다.

4. 結 論

Ethyl Silicate 의 加水分解로 合成된 Silica (平均粒徑 0.46 μm)에 Carbon/Alkoxide 의 mole 比가 2~10 이되게 Carbon black 을 混合하여 1350°C ~ 1500°C에서 窒化反應시킨 結果는 다음과 같다.

1. 合成된 Si_3N_4 의 結晶相은 α 型이었고 粒子의 形狀은 六角柱이었으며 窒化가 完全히 이루어지는 反應條件은 1500°C에서 5시간 이상, 1450°C에서 7시간 이상의 加熱을 必要로 하였다.

2. 反應溫度가 1500°C以上으로 高溫일 때는 反應은 擴散律速의 Jander 式에 따랐으며, Arrhenius plot 로 부터 구한 活性化에너지 Q 는 101 Kcal/mol 이었다.

3. 格子常數의 Axis ratio(c/a)는 0.726 이었고, unit volume(\AA^3)은 293.5 이었다.

4. Carbon/Alkoxide 의 mole 比가 커질수록 生成된 α - Si_3N_4 의 粒徑은 減少되었다.

REFERENCES

1. Soichiro Motoi, Shozo Hidaka, "Synthesis of Silicon Nitride from Silica", *Denki Kagaku* **43**(1), 33~38(1975).
2. Soichiro Motoi, "Nitridation of Molded Silica-Carbon Mixtures", *Denki Kagaku*, 181-186 (1977).
3. Hajime SAITO, TaKashi Hayshi and Kazunoui Miura, "Vapor Phase Growth of Si_3N_4 Whisker by Nitridation of the SiO_2 -C- Na_3AlF_6 System", *J. Chem of Japan* (9)1371-1377 (1981).
4. Y.FuKushige, T.Nagae, K.Shimada and A. Kato, "Reductive Nitridation of Cristobalite with Carbon in N_2 Atmosphere", *Yogyo-Kyokai-Shi* **92**(4)179-187 (1984).
5. M.Mori, H.Inoue and T.Ochia, "Preparation of Silicon Nitride Powder from Silica", *Progress in Nitrogen Ceramics*, Edited by F.L.Riley, 149-156 (1983).
6. K Komeya and H.Inoue, "Synthesis of the α form of Silicon Nitride from Silica", *J. Mat Sci*, (10) 1243-1246 (1975).
7. A.Hendry and K.M.Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica", *Special Ceramics 6*, Ed by P.Popper, Brit Ceram. R A, Stoke-on-Trent, 199-209 (1975)
8. Hiroshi Inoue, KaisuToshi Komeya and AKihiKo Tsuge, "Synthesis of Silicon Nitride Powder from Silica Reduction", *Communications of the American Ceramic Society*, C-205 (1982).
9. SHI CHANG ZHANG, W.ROGER CANNON, "Preparation of Silicon Nitride from Silica", *J Am Ceramic Society*, **67**(10) 691-695 (1984)
10. A Swzeda, A.Hendry and K.H.Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica by Sol-Gel Processing", *Special Ceramics 7Ed.* by P. Popper, B.C.RA Stoke-on-Trent 107-118 (1981).
11. 吳一煥, 朴金喆, "Ethyl silicate 의 加水分解에 의한 單分散 silica 微粒子의 合成(I)", *오일학회지* **24** (5) 500-506 (1987).
12. Charles P.Gszzara, Donald R.Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-Ray Diffraction Analysis", *Ceramic Bulletin*, **56** (9) 777-780 (1977).
13. 鈴木和夫, 菅野善則, " Si_3N_4 中の α 分率 簡易定量法", *樂業協會誌* **92** (2)101-102 (1984).
14. 森正章, 米屋勝利, 拓植卓彦, 井上寛, "窒化ケイ素粉末", *セラミックス* **17**(10) 834-840 (1982)
15. K.Nato, Z.Inoue, K.Kijima, I.Kawamata and H. Tanaka, "Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in Alpha Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc*, **58** 90-61 (1975).
16. K.Niihara, T.Hirai, "Rapid Chemical Vapor-Deposition of Si_3N_4 ", *J. Mater. Sci* **12** 631-32 (1977).
17. A J.Moulson, "Review, Reaction-Bonded Silicon Nitride; Its Formation and Properties", *J. Mater Sci*, **14** 1017-1051 (1979).
18. Hiroshige Suzuki and Takao Hosaka, "On Nitriding Reactions in the Silicon-Silica-System", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **75** (4) 111-119 (1967).
19. Soichiro Motoi and Shinichi Sasaki, "Effects of very small Amounts of Components on the Nitridation of Silica-Carbon Mixtures", *Yogyo-kyokai-shi* **85** (11) 537-542 (1977).
20. Kinji Shimada, Yasuo Fukushige and Yoshihiro Hirata "Nitrides Formed by Reducing Process of the Shirasu Glass with Carbon", *Yogyo-Kyokai-Shi* **86** (1) 5-18 (1978).
21. LEO Brewer, Russel K Edwards, "The Stability of SiO Solid and Gas", *J Phys. Chem.* 351-358 (1954).
22. P Popper, B.Sc., M.I EE, A.Inst.P, S.N. Ruddlesden "The Preparation Properties and Structure of Silicon Nitride", *Transactions of the British Ceramic Society*, 603-626 (1961)

23. D.R.Messier, F L.Riley and R.J.Brook. "The α/β Silicon Nitride Phase Transformation", *J. Mat. Sci.*, **13** 1199-1205 F(1978).
24. 成瀬 旦, 野尻政春, 多田雅文, "窒化ケイ素の2結晶相の生成條件と性質について", 日本金屬學會誌, 第35卷 731-738 (1971)
25. Yoshizo Inomata, "Stability Relationship in the System of β - Si_3N_4 - $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and Their Structural Change by Heating above 1600°C", *Yogyo - Kyokai - shi* **82** (10) 522-526 (1974).
26. T.Turkdogan, Patricia M.Bills and Valerie A. Tippett, "Silicon Nitrides: Some Physico-Chemical Properties", *J. Appl. Chem.* 296-302 (1958).
27. K.Kijima, N.Setaka and H.Tanaka, "Preparation of Silicon Nitride Single Crystals by Chemical Vapor Deposition", *J. Crystal Growth*, **24/25**, 183-187 (1974).
28. J H sharp, G.W.Brmdley and B.N.Narahari Achar, "Numerical Data for Some Commonly used Solid State Recaton Equations", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (7) 397-382 (1966).
- 29 J D.Hancock and J.H.Sharp, "Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite and BaCO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (2) 74-77 (1972).
- 30 S.F Hulbert, "Models for Solid-state Recatons in Powdered Compacts: A Review", *J. Brit. Ceram. Soc.*, **6** 11-20 (1969).