

Ethyl Silicate 로 부터 Silicon Nitride 의 合成(II) :  
窒化反應에서 添加劑의 影響

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 8월 18일 접수)

Synthesis of Silicon Nitride from Ethyl Silicate(II) :  
Effect of Additive on the Nitridation of Silicon Nitride

Il-Hwan O\* and Keum-Churl Park

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ.

\*Dept. of Ceramic DaeKu Technical Junior Colledge

(Received August 18, 1988)

요 약

Ethyl Silicate 의 加水分解로 生成된 單分散球狀실리카(平均粒徑  $0.46 \mu\text{m}$ )와 Carbon/SiO<sub>2</sub>의 mole 비가 10 이 되게 Carbon black 을 加한 混合物에 各種의 添加劑를 加하여 窒素流入下에 1450°C에서 窒化反應시켰다.

그 結果 添加量은 大體로 2.0 wt%以下에서 窒化反應에 效果적인 것으로 여겨진다.

1450°C에서 1 시간동안 窒化反應을 시키면 添加劑는 窒化反應을 促進시키고  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 生成을 促進시키나 長時間 窒化反應시키면 促進效果가 減少되고  $\alpha/\beta$  비가 크게 나타났다

$\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 添加劑로 添加하면 生成된 窒化物의 結晶相은  $\alpha$ 相이고, 窒化率도 增大되어 生成된 結晶의 크기가 작아지고 있으며 轉移元素를 添加하면 窒化物은 whisker 狀 結晶을 이루었다.

添加劑의 種類나 反應時間의 差에 따라서 生成되는  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 格子定數의 값은 差異가 생기나  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 格子定數의 값은 別差異가 없었다.

ABSTRACT

Mixtures of very small amounts of additive, carbon and silica (about  $0.46 \mu\text{m}$ ) which synthesized by the hydrolysis of ethyl silicate, the molar ratio of SiO<sub>2</sub>/C was fixed to 1/10, was nitrided at 1450°C.

It was considered that the optimum amount of additive to promote the nitridation reaction was below 2.0 wt%.

By the addition of additive, the nitridation reaction was promoted and formation of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was promoted

at 1450°C for 1 hour, but, the nitridation reaction was decreased and the ratio of  $\alpha/\beta$  of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was increased at 1450°C for 5 hours.

The crystal phase was  $\alpha$  phase and the nitridation reaction was promoted and the particle size of silicon nitride was become smaller by the addition of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , but, silicon nitride of whisker-like form was produced by the addition of transition elements.

There was a difference in the lattice constants of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , but no difference in its of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  according to kinds of added substance and reaction time.

## 1. 緒論

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 合成方法中 現在 工業的으로 重要시되고 있는 製法의 一種인 Silica의 Carbon과 窒素가스에 의한 還元 窒化法<sup>1)~10)</sup>에서 筆者는 Silica 원으로 알루미노의 加水分解 生成物을 使用한 경우에 關하여 報告한 바 있다.<sup>12)</sup>

本研究은 ethyl silicate의 加水分解로 單分散球狀의 Silica 粒子가 生成되는 條件<sup>11)</sup>에서 Carbon/SiO<sub>2</sub> mole比가 10이 되게 Carbon black을 混在시켜 加水分解反應을 일으킨 混合物에 各種의 添加劑를 加하여 還元窒化反應을 시켰을때 窒化生成物의 特性을 調査하였다.

## 2. 實 驗

### 2-1. 窒化反應

Ethyl silicate의 加水分解 溶液의 組成은 前報<sup>12)</sup>와 같이  $\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$  0.2 mol/l,  $\text{H}_2\text{O}$  18.40 mol/l,  $\text{NH}_3$  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  $\mu\text{m}$ )의 比率이 되게하고 여기에 Carbon/SiO<sub>2</sub>의 mole比가 10이 되게 Carbon black을 加하여 Rotary evaporator에서 加水分解, 混合및 乾燥가 되게 하였다. 여기에 0.5~5.0 wt%가 되게 添加劑를 加하여 充分히 混合한 다음 109 kg/cm<sup>2</sup>의 壓力下에서 成形하고 管狀爐에서 2.2 cm/sec의 流速으로  $\text{N}_2$  Gas를 流入시켜 窒化시켰다. 이때 成形된 試片의 크기는 6.6 mm×12.8 mm  $\phi$ 이며 이것은 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~1450°C는 5°C/min 이었고 1450°C에서 1時間 및 5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. 添加劑

添加劑는 特級試藥의 純度를 갖는 20種을 使用하였다.

### 2-3. 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한 다음 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,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 는 昭和電工(株)製 100% 것이고, 內部標準物質로  $\text{CaF}_2$ 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 Messier<sup>13)</sup>가 제시한 구조관계인자를 적용시켰다.

### 2-4. 粒子의 形狀및 粒徑

粒子의 形狀및 粒徑은 SEM으로 관찰 및 측정을 하였다.

### 2-5. 格子定數

X-線回折分析條件에서 scanning speed는 1°/min로, chart speed는 40 mm/min로 하였다.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 는 (201), (210)面에서,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 는 (101), (210)面에서 面間隔 d를 求하고 Hexagonal의 面間隔 d와 格子定數의 關係인 式 (1)에

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

代入하여, a, c를 計算한 다음 Unit volume은  $\sin 60^\circ \times c$  式의 關係에서 求하였다.

## 3. 結果 및 考察

Ethyl Silicate의 加水分解生成物과 Carbon black 混合物에 添加劑를 添加하여 1450°C에서 1時間 및 5時間 窒素氣流下에 窒化反應시킨 結果는 다음과 같다.

### 3-1. 窒化率 및 結晶相

#### (1) 添加劑의 添加量

豫備實驗에서 窒化反應의 促進效果가 큰것으로 認知된 添加成分中,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , MgO 및 CaO 의 3 種類에 對하여 이들의 添加量을 變化시켰을때 窒化元素의 生成量關係를 Fig.1에 나타냈다. Fig.1에서 알수 있듯이 添加劑의 種類에 따라서 窒化反應에 미치는 效果가 다르다.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 添加할 경우에는 添加量의 變化에 따른 窒化反應의 差異가

僅少하였다. MgO를 添加할 경우에는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成量은 添加量 2.0 wt%에서 極大값을 나타내고 있고  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成量은 添加量이 增加함에 따라서 增大되는 傾向을 나타냈다. 또한, CaO를 添加할때는 添加量이 增加함에 따라서  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成量은 減少되었고,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成量은 增大되는 傾向을 나타내었다. 以上の 結果로 보아, 添

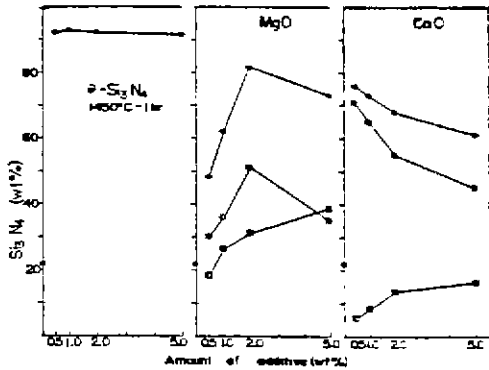


Fig. 1. Relation between reaction products and amount of various additive.

● :  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  +  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ○ :  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , □ :  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

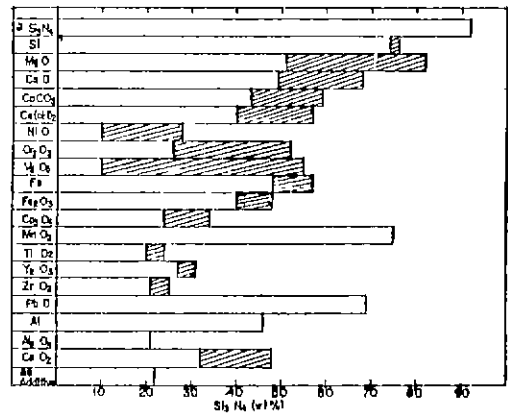


Fig. 2. Effect of various additive (2%) on production of silicon nitride at 1450°C for 1 hour □ :  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ▨ :  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

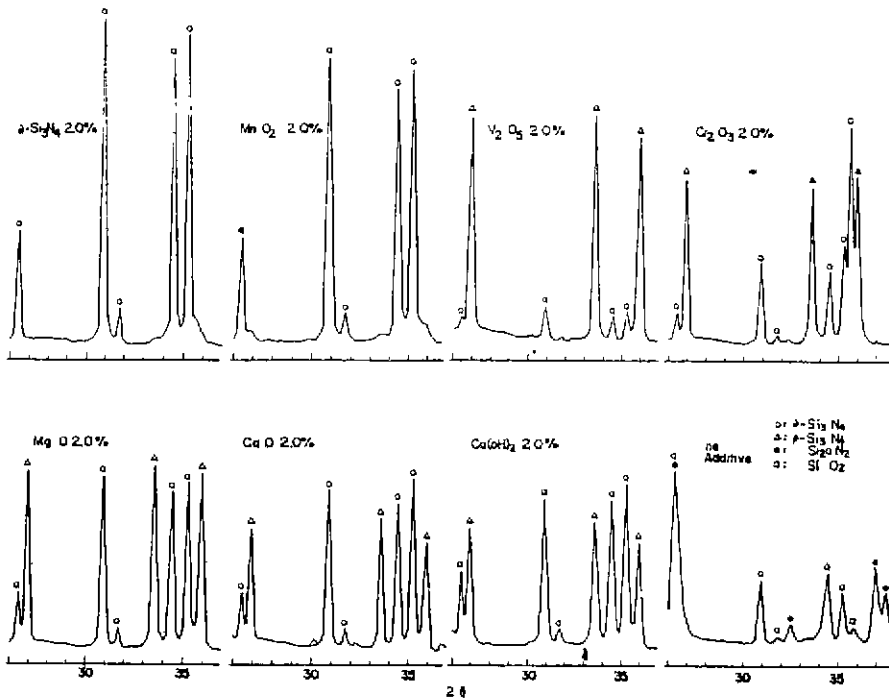


Fig. 3. XRD patterns of nitriding products formed at 1450°C for 1 hour.

加劑의 添加量은 大體로 2.0 wt% 以下에서 效果的인 것으로 여겨진다.

(2) 添加劑의 種類 및 反應條件

各種 添加劑를 各 2.0 wt% 씩 添加하여 1450°C 에서 1 時間 동안 窒化反應시킨 후 生成窒化珪素를 結晶相別로 定量的 結果를 Fig 2 에 나타내었고 그 X 線回折圖은 Fig.3 과

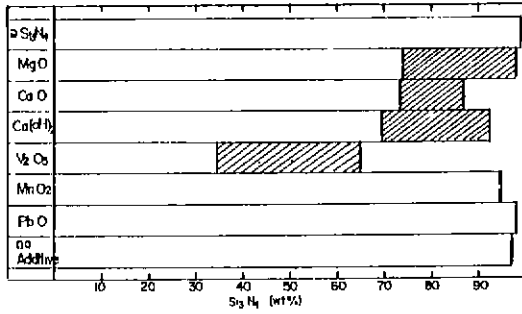


Fig. 4. Effect of various additive (2 wt%) on production of silicon nitride at 1450°C for 5 hours.  
□ : α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ▨ : β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

같다 Fig.2 를 보면 窒化珪素의 生成率은 添加劑의 種類에 따라서 현저하게 다르며 本實驗에서 使用한 添加劑들은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 除外하고는 窒化珪素의 生成率을 增加시키는 效果를 나타내고 있다. 窒化反應效果가 큰것부터 작은것의 순서를 보면 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> > MgO > Si > MnO<sub>2</sub> > PbO > CaO > CaCO<sub>3</sub> > Fe > Ca(OH)<sub>2</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub> > Al > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>으로 나타나고 있으며 이들 添加劑가 效果的인 것은 SiO의 生成을 容易하게 하기 때문인 것으로 생각되고, 窒化反應에 Seed로서 役割한 것으로 보여진다.

添加劑의 種類에 따라서 生成하는 窒化珪素의 結晶相에 미치는 效果도 相異하다. 前報의 實驗에서 Ethyl Silicate의 加水分解 生成物과 C/SiO<sub>2</sub> mole比가 10이 되게 Carbon black을 混合하여 1350°~1500°C間에서 窒化反應시킨 窒化生成物의 結晶相은 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>이었다.<sup>12)</sup> 그리고 本實驗에서 添加劑로 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO, Al 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加시켜서 窒化反應시킨 生成物의 結晶相도 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>이다. 그러나, 그 以外의 添加劑를 添加하여 窒化反應시

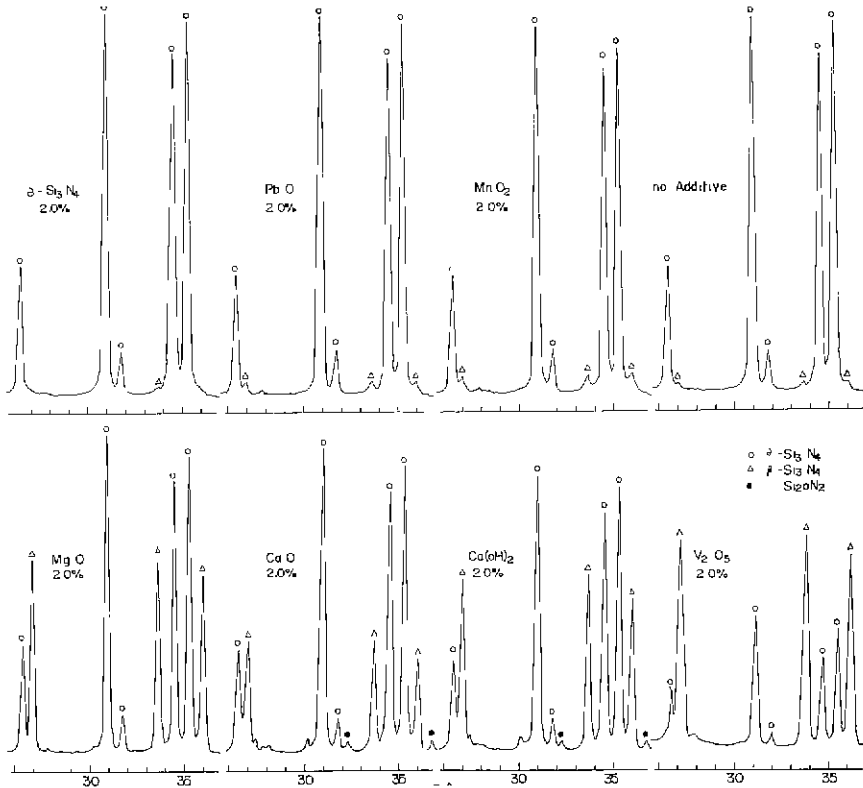


Fig. 5. XRD patterns of nitriding products formed at 1450°C for 5 hours.

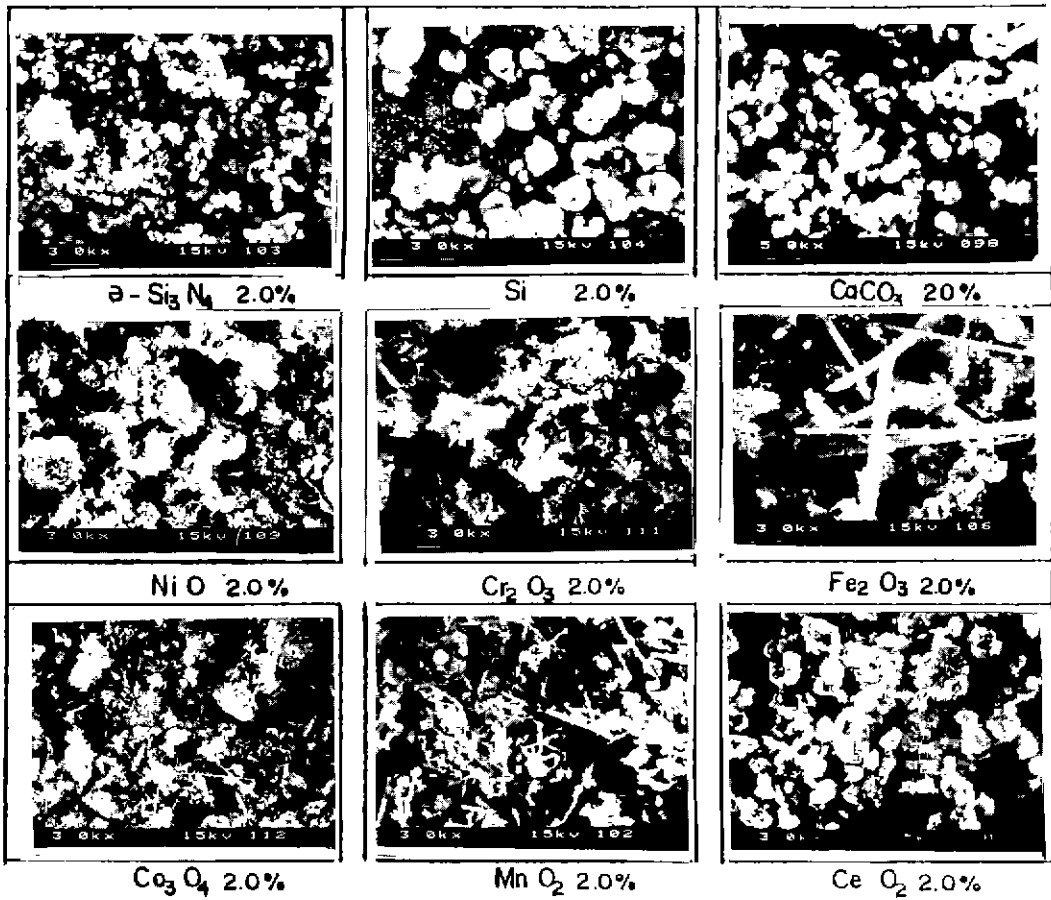


Fig. 6. The SEM photographs of silicon nitride crystals formed with various additives at 1450°C for 1 hour.

킨 생성물의 結晶相은  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로서, 添加劑가  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成反應을 促進시키고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에서 窒化反應生成物中  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成率이 높은 것부터 낮은 것의 順序로 添加劑를 열거하면  $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{NiO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CeO}_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CaO} > \text{CaCO}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Fe} > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Si}$ 의 順序로 되어 있다.

1450°C 1시간의 反應에서 窒化反應의 促進效果가 큰 添加劑  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 選定하고 이를 2.0 wt% 添加하여 1450°C에서 5時間 窒化反應시켰을때 生成된 窒化珪素를 結晶相別로 定量한 結果는 Fig. 4와 같고 그 X線回折圖는 Fig. 5와 같다. Fig. 4를 보면 長時間 窒化反應시키는 경우는 添加劑로서

效果가 거의 없음을 알 수 있다. 卽 添加劑  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{MgO}$  및  $\text{PbO}$ 를 添加시킨 경우에는 添加하지 않을때 보다 窒化率이 약간 높게 나타나고 있으나, 그 以外의 添加劑의 경우는 窒化率이 오히려 낮게 나타났으며 生成된 窒化珪素中의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 存在比率도 減少되는 傾向을 나타내고 있다. 窒化反應時間이 길어짐에 따라서  $\alpha/\beta$ 比가 커지는 것은 前報<sup>12)</sup>의 實驗에서와 같이  $\alpha$ 相의 結晶成長속이 현저하기 때문인 것으로 생각된다.<sup>1)</sup>

以上の 結果에서 添加劑를 加하여 1450°C에서 1時間 窒化反應을 시켰을 때는 窒化反應을 促進시키는데 效果의이고  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成을 促進시키나, 長時間 窒化反應 시키면  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{MgO}$  및  $\text{PbO}$  以外는 窒化反應을 억제시키며,  $\alpha/\beta$ 比가 커지는 현상을 나타냈다.

### 3-2. 窒化物의 形狀 및 크기

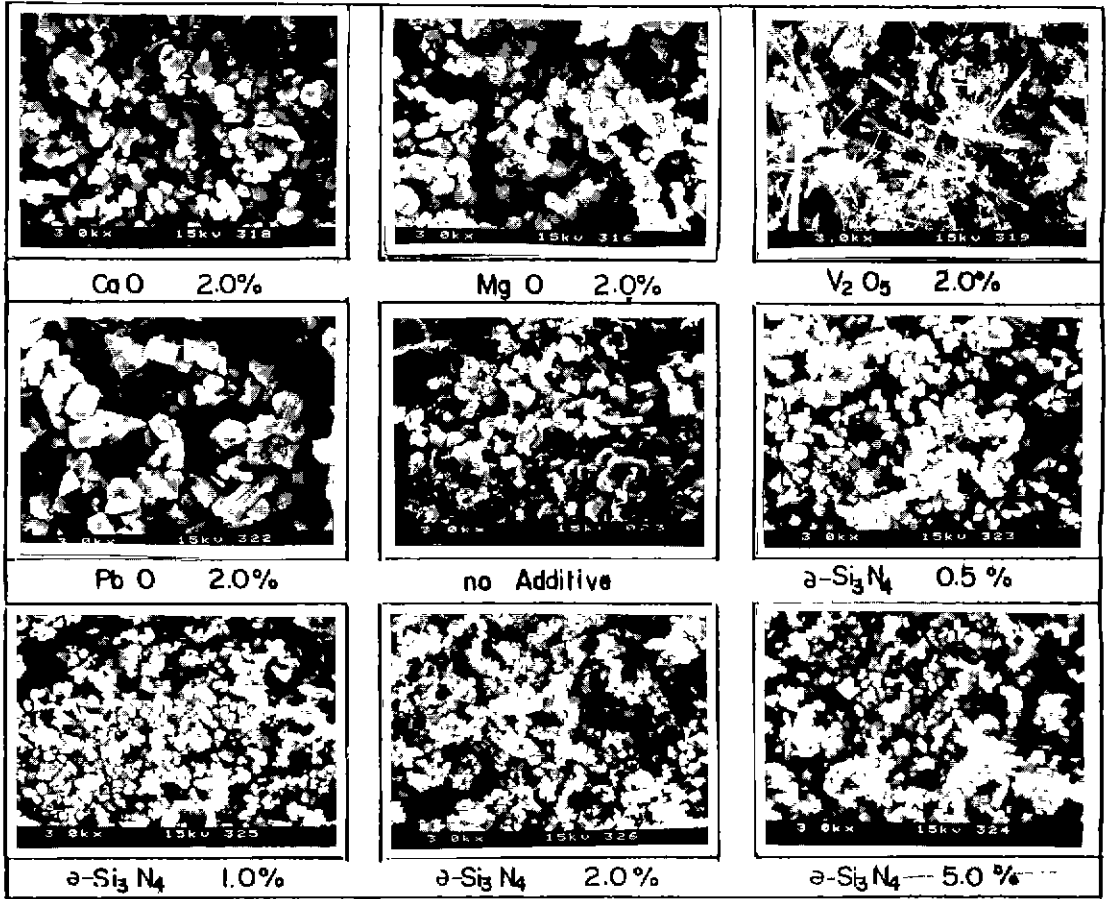


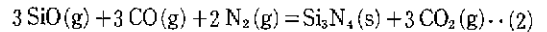
Fig. 7. The SEM photographs of silicon nitride crystals formed with various additives at 1450°C for 5 hours.

添加劑가 生成되는 窒化珪素의 結晶形狀에 미치는 영향을 檢討하기 위해서 反應生成物을 SEM으로 관찰한 結果는 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다.

窒化反應率을 높이는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , MgO, Si, PbO, CaO,  $\text{CaCO}_3$  및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  등을 添加시켰을때 生成된 窒化物의 結晶은 六角柱狀을 나타내고 있다. 그리고  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 添加한 경우는 Fig. 7에서와 같이 添加量이 增加함에 따라서 生成된 窒化物의 結晶의 平均粒徑이 2.3  $\mu\text{m}$ (無添加)에서 0.9  $\mu\text{m}$ (5.0 wt%)로 점차 작아지고 있다. 이는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 結晶核을 生成하는 役割을 하기 때문인 것으로 窒化反應의 促進效果가 큰 添加劑는 結晶核의 生成쪽에 우선적으로 作用하는 것으로 생각된다.<sup>19)</sup> 따라서,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 添加는 窒化物의 生成率을 增大시키고 生成된 窒化物의 結晶相은  $\alpha$ -상이며, 結晶의 크기를 작게하고 있으므로 Seed로

서의 役割로 매우 效果의이라고 생각된다.

轉移元素를 添加하여 窒化反應시킬때 生成된 窒化物의 結晶은 whisker 狀을 이루고 있으며, Fe 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 添加할 경우는 whisker 狀의 直徑이 1.5  $\mu\text{m}$ 에 이르고 있다. 轉移元素의 添加는 whisker 狀結晶을 生成하고 있으므로 이는 結晶成長에 기여하고 있음을 알 수 있고 이때 生成反應式은 다음과 같이 생각된다.<sup>4)</sup>



### 3-3. 格子定數

本實驗에서 窒化反應으로 生成된  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 格子定數 測定値와 既히 報告된 文獻上的 값을 比較하면 Table. 1과 같다.

本實驗에서 測定된  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 Axis ratio(c/a)는 1450°C - 1 hr 반응에선 0.727, 1450°C - 5 hrs 반응에선

Table 1. Lattice constants of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Phase	Component of additive	Reaction temperature and time	Lattice constants		Axis ratio $c/a$	Unit volume ( $\text{\AA}^3$ )		
			$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$				
$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{V}_2\text{O}_5$	"	7.759 ( $\pm 0.005$ )	5.636 ( $\pm 0.005$ )	0.726	293.6	This work	
	Al and $\text{Al}_2\text{O}_3$	"	7.772 ( $\pm 0.005$ )	5.651 ( $\pm 0.005$ )	0.727	295.6		
	other additive	1450 °C-1hr	7.761 ( $\pm 0.005$ )	5.639 ( $\pm 0.005$ )	0.727	294.1		
	no additive	"	7.761 ( $\pm 0.005$ )	5.639 ( $\pm 0.005$ )	0.727	294.1		
	$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$	1450 °C-5hrs	7.757 ( $\pm 0.005$ )	5.627 ( $\pm 0.005$ )	0.725	293.2	This work	
	MgO	"	7.761 ( $\pm 0.005$ )	5.625 ( $\pm 0.005$ )	0.725	293.4		
	CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$	"	7.758 ( $\pm 0.005$ )	5.631 ( $\pm 0.005$ )	0.726	293.5		
	$\text{V}_2\text{O}_5$	"	7.744 ( $\pm 0.005$ )	5.606 ( $\pm 0.005$ )	0.724	291.1		
	$\text{MnO}_2$	"	7.761 ( $\pm 0.005$ )	5.639 ( $\pm 0.005$ )	0.727	294.1		
	PbO	"	7.761 ( $\pm 0.005$ )	5.632 ( $\pm 0.005$ )	0.726	293.8		
	no additive	"	7.758 ( $\pm 0.005$ )	5.631 ( $\pm 0.005$ )	0.726	293.5		
	$\text{SiO}_2$ -B		7.771 ( $\pm 0.003$ )	5.620 ( $\pm 0.003$ )	0.723	293.9	Reference 4)	
	py- $\text{Si}_3\text{N}_4$		7.752 ( $\pm 0.002$ )	5.622 ( $\pm 0.002$ )	0.725	292.6	16)	
			7.755 ( $\pm 0.005$ )	5.616 ( $\pm 0.005$ )	0.724	292.5	14), 17)	
	$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$	whole additive	1450 °C-1hr	7.615 ( $\pm 0.005$ )	2.911 ( $\pm 0.005$ )	0.382	146.2	This work
		MgO	1450 °C-5hrs	7.611 ( $\pm 0.005$ )	2.910 ( $\pm 0.005$ )	0.382	146.0	This work
CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$		"	7.611 ( $\pm 0.005$ )	2.909 ( $\pm 0.005$ )	0.382	145.9		
$\text{V}_2\text{O}_5$		"	7.595 ( $\pm 0.005$ )	2.903 ( $\pm 0.005$ )	0.382	145.0		
$\text{MnO}_2$		"	7.615 ( $\pm 0.005$ )	2.911 ( $\pm 0.005$ )	0.382	146.2		
			7.606 ( $\pm 0.005$ )	2.907 ( $\pm 0.003$ )	0.382	145.6	Reference 14), 17)	

0.725-0.726으로 他報文의 값에 比하여 약간 큰 값을 나타내고 있다. unit volume은 또한 他報文의 값보다 약간 크게 나타내고 있고 1450°C-1hr 反應에서 窒化率이 억제되는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 添加할때는 添加劑가 없을 경우보다 unit volume이 커지고 있고,  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成率을 현저하게 축

진시키기는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가할때는 작아지고 있다. 또한 反應時間이 길어짐에 따라서  $c/a$  값이 僅少하게 작아지고 있고 unit volume도 작아지고 있다. 이와같이 反應時間 및 添加劑의 種類에 따라서  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 의 Axis ratio( $c/a$ ) 및 unit volume의 差가 나는 것은  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 의 構造中에 固溶되는

酸素量の 差에 기인되는 것으로 생각된다.<sup>14)</sup>

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 Axis ratio(c/a) 및 unit volume 은 他報文의 값과 類似한 값을 나타내고 있다.

#### 4. 結 論

Ethyl silicate 의 加水分解로 生成된 單分散球狀실리카 (平均粒徑 0.46  $\mu\text{m}$ )와 Carbon/ $\text{SiO}_2$ 의 mole 比가 10 이 되게 Carbon black 을 加한 混合物에 各種의 添加劑를 加하여 窒素流入下에 1450°C에서 窒化反應시킨 結果는 다음과 같다.

1. 添加量은大體로 2.0 wt% 以下에서 窒化反應에 效果인 것으로 여겨진다.

2. 1450°C에서 1時間동안 窒化反應을 시켰을때는 添加劑는 窒化反應을 促進시키고,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 生成을 促進시키나 長時間동안 窒化反應시키면 促進效果가 減少되고  $\alpha/\beta$  比가 커지는 현상을 나타냈다

3.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 添加劑로 添加하면 生成된 窒化物의 結晶相은  $\alpha$  相이고, 窒化率도 增大되며 生成된 結晶의 크기 가 작아지고 있다. 轉移元素를 添加하면 窒化物는 whisker 狀 結晶을 이루었다.

4. 添加劑의 種類나 反應時間의 差에 따라서 生成되는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 格子定數의 값은 差異가 생기나  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 格子定數의 값은 別差異가 없었다.

#### 後 記

本 研究 即 第1報(前報) 및 第2報는 韓國科學財團의 借款研究費 支援으로 進行되었으며 그 配慮에 感謝드립니다.

#### REFERENCE

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 Hayashi and Kazunori Miura, "Vapor Phase Growth of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Whisker by Nitridation of the  $\text{SiO}_2$ -C- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  System", *J. chem of Japan No* 9, 1371-1377 (1981).
4. Y. Fukushige, T. Nagae, K. Shimada and A. Kato, "Reductive Nitridation of Cristobalite with Carbon in  $\text{N}_2$  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, H. Inoue, "Synthesis of the  $\alpha$  form of Silicon Nitride from Silica", *J. Mat. Sci.*(10) 1243-1246 (1975).
7. A. Hendry, K.H. 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. Szweda, A. Hendry and K. H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica by Sol-Gel Processing", *Special Ceramics* 7 Ed. 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)", *요업학회지* 24, (5), 500-506 (1987).
12. 吳一煥, 朴金喆, "Ethyl silicate로 부터 Silicon Nitride 의 合成(I)", *요업학회지* 25 (4) 415-423 (1988).
13. Charles P. Gazzara, Donald R. Messier, "Determination of Phase Content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by X-Ray Diffraction Analysis", *cermic Bulletin*, 56, (9) 777-780 (1977).
14. 森正章, 米屋勝利, 柘植章彦, 井上寛, "窒化ケイ素粉末", *세우믹스* 17, (10) 834-840 (1982).
15. K. Kato, 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, 90-91 (1975).
16. K. Niihara, T. Hirai, "Rapid Chemical Vapor-Deposition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ", *J. Mater. Sci* **12**, 631-632 (1977).
  17. 志儀, 忠輔, "窒化けい素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )", 뉴어세라믹스粉體ハソドブシク, 226-235 (1983).
  18. A. J. Moulson, "Review, Reaction-Bonded Silicon Nitride: its Formation and Properties", *J. Mat Sci* **14**, 1017-1051 (1979).
  19. Soichiro Motoi, 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. 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).
  21. D. R. Messier, F. L. Riley and R. J. Brook, "The  $\alpha/\beta$  Silicon Nitride Phase Transformation", *J. Mat Sci* **13**, 1199-1205 (1978).
  22. 成瀬旦, 野尻政春, 多田雅文, 窒化けい素の2結晶相の生成條件と性質について", 日本金屬學會志 第35卷 731-738 (1971).
  23. Yoshizo Inomata, "Stability Relationship in the System of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  and their Structural Change by Heating above 1600°C", *Yogyo-Kyokai-shi* **82**, (10) 522-526 (1974).