

## Hybrid Plasma Processing에 의한 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC계 미립자의 합성과정 제어

李亨植\* · 吉田豊信

東京大學 金屬工學科

\*江陵大學校 材料工學科

(1992년 2월 21일 접수)

### Process Control for the Synthesis of Ultrafine $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC Powders by the Hybrid Plasma Processing

Hyung-Jik Lee\* and Toyonobu Yoshida

Dept. Metallurgy and Materials Science, The University of Tokyo

\*Dept. Materials Engineering, Kangnung National University

(Received February 21, 1992)

#### 요 약

직류(dc)플라즈마와 고주파(rf)플라즈마의 장점만을 취한 hybrid 플라즈마를 이용하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ +SiC 혼합분말을 합성하여 그 생성과정을 검토하였다.  $\text{SiCl}_4$ 는 arc jet로부터 도입되어 hybrid 플라즈마에서 완전히 원자상태로 분해되고,  $\text{CH}_4$  또는  $\text{NH}_3$ 는  $\text{H}_2$ 와 혼합되어 플라즈마 tail flame에서 slit 쪽 가변 2단 분사장치에 의해서 분사되었다.  $\text{NH}_3$  또는  $\text{CH}_4$  반응가스와  $\text{H}_2$  냉각가스 혼합물을 거의 일정량으로 하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말합성시는 1단 분사보다는 2단분사를 이용하여 질화율의 향상을 꾀할 수 있었고, 이때 각 경우의  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  생성률은 분사속도와 분사방법에 의존하였으며,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ +SiC 혼합분말 합성의 경우에는 2단분사에 있어서 분사속도와 분사방법을 조절하여 N/C의 비를 제어할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Ultrafine  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ +SiC mixed powders were synthesized through thermal plasma chemical vapor deposition (CVD) using a hybrid plasma, which was characterized by the supersposition of a radio-frequency plasma and arc jet. The reactant  $\text{SiCl}_4$  was injected into an arc jet and completely decomposed in a hybrid plasma, and the second reactant  $\text{CH}_4$  and/or  $\text{NH}_3$  mixed with  $\text{H}_2$  were injected into the tail flame through double stage ring slits. In the case of ultrafine  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder synthesis, reaction efficiency increased significantly by double stage injection compared to single stage one, although crystallizing behaviors depended upon injection speed of reactive quenching gas ( $\text{NH}_3$ + $\text{N}_2$ ) and injection method. For the preparation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ +SiC mixed powders, N/C composition ratio could be controlled by regulating the injection speed of  $\text{NH}_3$  and/or  $\text{CH}_4$  reactant and  $\text{H}_2$  quenching gas mixtures as well as by adjusting the reaction space.

#### 1. 서 론

열플라즈마 CVD법은 고유의 초고온, 급격한 온도 구배 및 빠른 냉각 속도 이용이 가능하며 이상적인 세라믹스 원료 분체 합성에 가장 유효한 방법 중의 하나이다<sup>1-3)</sup>. 일반적으로 파인세라믹스의 이상적인 원료분체란

응집하지 않고, 고순도로써 조성이 화학 양론비에 가깝고, 균일 입경을 지닌 구성의 초미립자를 말한다. 그 중에서도 입경에 관해서는 Si에 있어서 자기 확산계수와 입경반경의 비가  $4 \times 10^{-8}$  m/s 이상의 경우, 조제 무첨가에도 소결이 가능해질 수 있고, 공유결합의 경우에도 상기조건을 만족하는 분체를 사용할 경우에는 과거에

지적되어 왔던 소결법에 관한 열역학적 장벽을 극복할 수 있는 가능성이 제시되어 왔다<sup>4)</sup>.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  미립자 합성에 관해서는 질화물, 결정화, 산화물 등이 이상적인 분체의 조건을 만족하는 중요한 인자가 되고<sup>5-7)</sup>,  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  혼합미립자 합성에 관해서는 조성 및 입도의 독립제어가 nano 복합재료<sup>8-10)</sup> 뿐만 아니라 조제 무침가 무가압 소결에 중요한 인자로서 고려되어 진다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 프로세스의 주요한 변수의 하나인 분사속도 조절과 분사방법에 의한 반응과 냉각 제어용 2단 분사장치를 개발하여 반응공간에서의 반응과 냉각을 동시에 일으키는 reactive quenching법<sup>11-16)</sup>에 의해  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 계 미립자를 합성함에 있어서 그 생성과정을 검토했다.

## 2. 실험방법

실험장치를 Fig. 1에 나타낸 바, 고주파 전원(4 MHz-20 kW), 직류전원(5 kW), 반응용기, 가스 공급계, 배기계, 및 수냉계로 되어 있다. 반응용기는 hybrid 플라즈마 발생용 torch, quenching gas를 계에 분사하는 O-ring상

가변식 2단 slit, 및 합성분체 포집용 pyrex 관(내경 105 mm)의 3부로 구성되어 있다. Torch 상에는 직류 arc jet 발생부가 있고, 직경 5 mm의 토리아를 함유한 텅스텐재 음극과 외경 41 mm의 구리재 양극으로 구성되어 있다. Arc jet는 양극 중심축상에 열려져 있는 직경 6 mm의 hole에서 축방향으로 분출된다. 양극 hole 측면에는 직경 2 mm의 hole이 2개소 확대칭으로 나있고,  $\text{SiCl}_4$ 는 Ar carrier 가스에 의해 arc jet 중에 반경방향으로 도입된다. 고주파발생부는 수냉식 석영2중관(외경 60 mm, 내경 46 mm) 및 테프론튜브로 피복한 수냉동관으로 만든 고주파 유도코일로 구성된다. Tail flame에의 가스분사장치로서 본 연구에서 새로 개발한 냉각과정 제어용 가스분사 slit 장치의 개략도를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 이 slit는 플라즈마 torch와 포집 chamber의 사이에 설치되어, 특징으로서는 slit의 폭을 3  $\mu\text{m}$ 의 정밀도로 30에서 400  $\mu\text{m}$ 까지 연속적으로 조절할 수 있고, 플라즈마 tail flame에의  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  혹은  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$  가스의 분사속도를 임의로 변화시킬 수 있고, slit 부가 고온 부식성가스에 접하기 때문에 재질로는 SUS 316을 사용하고, slit 상부 및 하부를 수냉에 의해 열팽창에 의한

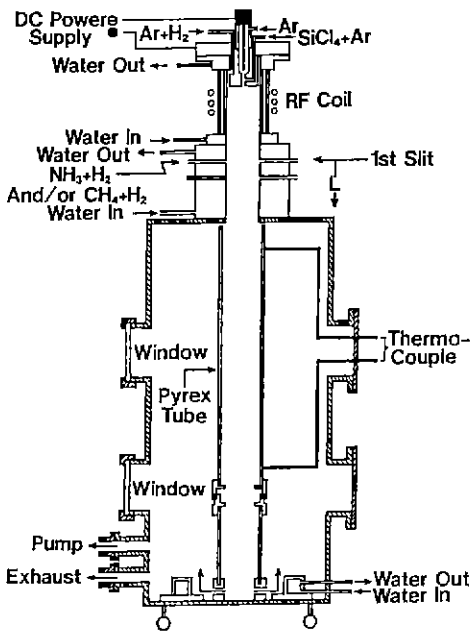


Fig. 1. Schematic view of a hybrid plasma reactor chamber designed for the preparation of ultrafine ceramic powders: L represents the distance from the 1st slit.

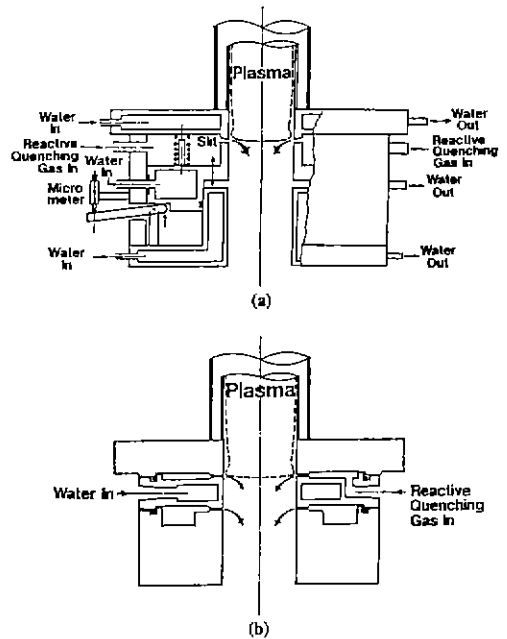


Fig. 2. Schematic view of gas quenching systems: (a) The slit width can be controlled by adjusting the micrometer. (b) Double-stage slit gas quenching is also possible by inserting flange.

**Table 1.** Experimental Conditions

(1) Gas flow rate(SLM*)	
Arc jet gas	10 (Ar)
Sheath gas	30-35(Ar)+0.2(H <sub>2</sub> )
Carrier gas	2-2.5(Ar)
(2) Reactants injection rate	
CH <sub>4</sub> (SLM)	0.1-0.3
NH <sub>3</sub> (SLM)/0.5-2	
SiCl <sub>4</sub> (g/min)	0.5-2
(3) Quenching H <sub>2</sub> (SLM)	15-20
(4) Injection positions	
L(L <sub>1</sub> ), (L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> )(cm)**	0-2
(5) Slit width(μm)	30-400
(6) DC power supply(kW)	6
(7) RF plate power output(kW)	18-20

\*SLM is standard L/min. \*\*(L<sub>1</sub>) and (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>) represent injection positions described as a function of the distance (L) from the 1st slit in the case of a single- and double-stage injection respectively.

slit 변형을 최소한으로 막고 실험의 재현성을 좋게 하였다. 또, Fig. 2(b)와 같이 수냉식 flame을 삽입하여 slit를 2단으로 하였고 Table 1에 그 대표적인 실험조건을 나타내었다. 반응물질인 SiCl<sub>4</sub>는 상부양극부에서, NH<sub>3</sub> 및 CH<sub>4</sub>는 플라즈마 tail flame에서 분사시켰다. 생성미립자는 pyrex 유리관 내부에 퇴적시켜 포집한 후, 전탄소량 및 질소는 LECO사제 Model EF-400 및 HF-100에 의해서 분석하였고, 결정율과 free-Si 함유량은 직접결량선을 만들어 산출하였다. Pyrex 유리관은 500 K(하부)에서 700 K(상부)까지 가열되기 때문에 보조가열장치 없이 NH<sub>4</sub>Cl의 생성물에서의 혼입을 극소화할 수 있었으며 진공가열로에서 800 K, 2시간 열처리하면 완전히 제거할 수 있었다. 합성한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 본질적으로 비정질이었으며

소량의 α상을 함유하고 있었고, SiC는 완전한 β상이었다. 따라서, 대부분의 경우 혼합미립자층의 분말에 들어있는 β-SiC는 TEM의 암시야에 의해서 확인할 수 있었다. 또한 본 공정에 있어서 분말층에 들어있는 free-Carbon량은 2 wt% 이하이기 때문에<sup>15)</sup> β-SiC의 탄소량은 total carbon량으로부터 산출하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 미립자 합성

플라즈마를 이용한 미립자 합성프로세스에서 플라즈마 tail flame에 설치한 분사용 slit의 폭을 변화시키면 분사되어지는 반응성 냉각(reactive quenching) 가스의 선속도가 변화하고 이에 의해 플라즈마 tail flame에서의 반응이 이루어질 수 있는 시간, 반응이 이루어지는 공간의 온도, 및 반응가스들의 혼합도가 달라지게 된다. 이것은 반응성 냉각효율이 달라지게 됨을 의미하고 따라서 생성과정에 영향을 미치고 또한 반응물에 영향을 미친다. 먼저 반응성 냉각 가스인 NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>를 1단분사할 때 slit폭 제어에 의한 분사선속도가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 미립자의 생성과정에 미치는 영향을 검토하기 위해 Table 2의 run serice 1에 나타난 조건에 의해 실험을 하였다. Fig. 3에서 ○ symbol에 의해 slit 폭과 질소, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 free-Si 함유량과의 관계를 나타내었다. 여기에서 가장 효율이 좋게 반응이 이루어진 slit 폭은 60~120 μm인 것을 알 수 있다. Slit 폭이 60 μm에서 30 μm로 작아짐에 따라 질화율이 떨어지고, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 함유량이 감소하고 free-Si 함유량이 증가하는 경향을 보여주는데 이는 분사선속도의 증가에 의해 반응성 냉각가스(NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>)가 고온부에 분사되기 때문으로 생각되고, 120 μm에서 400 μm로 커짐에 따라 역시 질화율이 떨어지고, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 함유량이 감소하고 free-Si 함유량이 증가하는 경향을 보여주는데

**Table 2.** Process Variables for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Synthesis

Run series	Injection method (position)	Q <sub>SiCl<sub>4</sub></sub> (g/min)	Q <sub>NH<sub>3</sub></sub> (SLM*)		NH <sub>3</sub> /SiCl <sub>4</sub> molar ratio	Q <sub>H<sub>2</sub></sub> (SLM)		W <sub>s</sub> ** (μm)	
			L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>		L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>
1	Single-stage (L <sub>1</sub> =0 cm)	1.5	2		10	20		30	
		1.5	2		10	20		60	
		1.5	2		10	20		120	
		1.5	2		10	20		400	
2	Double-stage (L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> )=(0, 2 cm)	1.5	1	1	10	10	10	50	50-400
		1.8	1	1	8	10	10	150	50-400
		1.5	1	1	10	10	10	400	50-400

\*SLM is standard L/min, \*\*W<sub>s</sub> represents slit width.

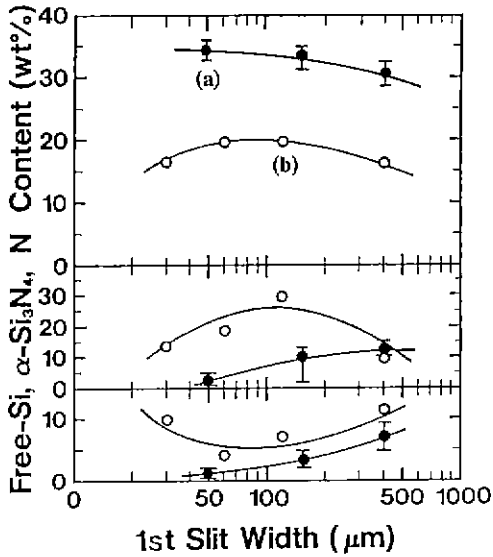


Fig. 3. Effect of slit width on the free-Si,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and nitrogen contents in products: (○) single-stage injection, (●) double-stage injection.

이는 분사선속도가 감소하여 온도구배가 완만해지고 또한 혼합상태가 나빠짐에 의한 것으로 생각된다. 그러나 1단분사의 질소함유량은 실험조건이  $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4=10$ 임에도 불구하고 최고 질소함유량이 20 wt%에 머무르고 있다. 보다 질화율을 높이기 위한 방법으로서 1, 2단으로 같은양씩 나누어 동시분사를 하여 합성하면 앞서 실험한 1단분사에서 사용한 반응성 냉각가스량과 거의 같은 량으로도 반응영역의 확대에 의한 질화율의 상승효과가 기대된다. 1, 2단 동시분사의 유효성 및 slit 폭 조절에 의한 분사선 속도 제어가  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 생성과정에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Table 2의 run series 2에 나타낸 조건에 의해서 실험을 했다. Fig. 3에서 ● symbol에 의해 분사 slit 폭과 생성물의 질소함유량,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  및 free-Si 함유량과의 관계를 나타내었다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 1, 2단 동시 분사에 의해서 합성된 것은 최고 35 wt%의 질소함유량으로 1단분사에 의해서 합성된 미립자에 비교해서 훨씬 질화율이 상승되고,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  함유량과 free-Si 함유량이 감소된 것을 알 수 있다. 전체적으로는 1단의 slit 폭이  $50\ \mu\text{m} \rightarrow 150\ \mu\text{m} \rightarrow 400\ \mu\text{m}$ 로 폭이 커짐에 따라서 2단 slit 폭의 변화에 따라 약간의 차이는 있으나 질소함유량이 약간 감소하고  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  함유량과 free-Si 함유량이 증가하는 경향을 보이는데, 이것은 1단 slit 폭이 증가함에 따라 반응성 냉각가스의 분사선속도가 작아지게 되고 따라서 온도구배가 완만하

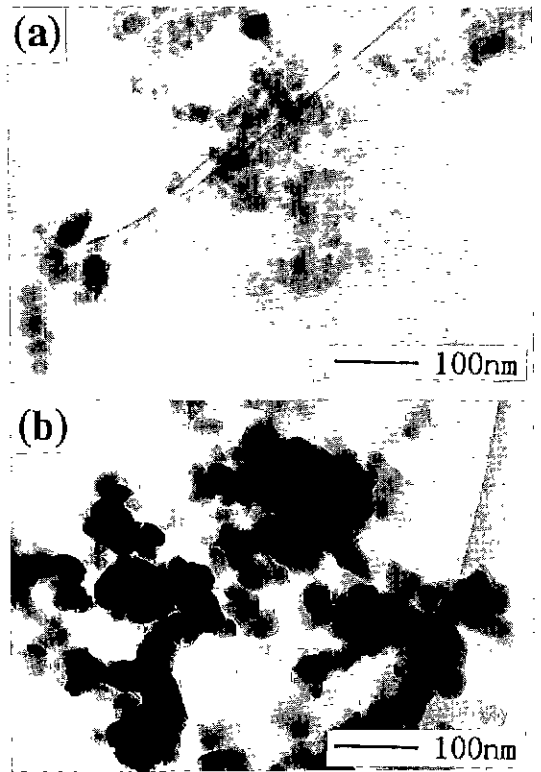


Fig. 4. Electron micrographs of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders prepared by regulating the slit width: micrographs (a) and (b) correspond (a) and (b) in Fig. 3, respectively.

게 되어 냉각속도가 느려지기 때문으로 생각된다. 여기에서 1단분사와, 1, 2단 동시 분사에서의 질화율의 증감에 따라  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  생성거동을 살펴보면 서로 상반하는 것을 알 수 있다. 즉, 20 wt%의 낮은 질화율이 얻어지는 1단 분사의 경우는 반응성이 부족하여 생성과정에 있어서 질화가 결정화보다 먼저 이루어지기 때문에 질화율의 증감에 따라  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  량이 증감하는 상용관계를 보여주고, 한편 최고 35%의 높은 질화율이 얻어지는 1, 2단 동시분사는 반응성이 충분하기 때문에 단지 냉각속도에 의해서 질소함유량과  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  생성율이 지배되어, 빠른 냉각속도일수록 반응성 냉각효율이 높아져 질소함유량은 높아지고 따라서  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 감소하는, 서로 상반하는 관계를 보여주는 것으로 생각된다.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 Table 3의 조건에 의해서 1단 분사와 2단분사에 의해서 얻어진  $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말의 TEM 사진이다. 여기에서 (a)와 (b)를 비교하면 알 수 있는 바와 같이 질소함유량이 높고,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  함유량과 Free-

**Table 3.** Process Variables for the Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC Mixed Powders

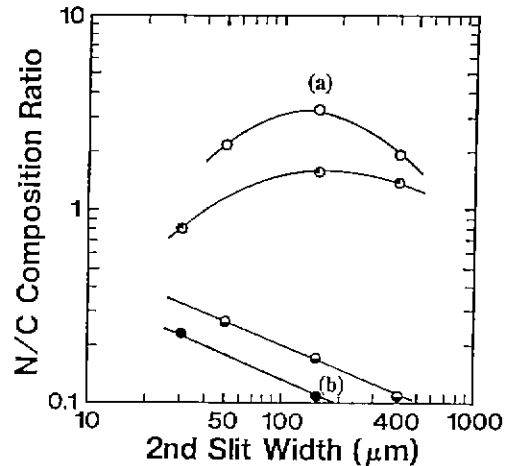
Run series	Q <sub>SiCl<sub>4</sub></sub> (g/min)	Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (SLM*)		Q <sub>NH<sub>3</sub></sub> (SLM)		Q <sub>H<sub>2</sub></sub> (SLM)		W <sub>s</sub> **( $\mu$ m)		Injection position (L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> )
		L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	
1	1.0	0.3			0.5	10	10	50	50	(0, 2)
	0.9	0.3			0.5	10	10	50	150	(0, 2)
	1.2	0.3			0.5	10	10	50	400	(0, 2)
2	1.1	0.3			0.5	10	10	150	30	(0, 2)
	0.9	0.3			0.5	10	10	150	150	(0, 2)
	0.8	0.3			0.5	10	10	150	400	(0, 2)
3	1.1		0.1	0.5		10	10	50	50	(0, 2)
	0.9		0.1	0.5		10	10	50	150	(0, 2)
	1.0		0.1	0.5		10	10	50	400	(0, 2)
4	0.9		0.1	0.5		10	10	150	30	(0, 2)
	0.9		0.1	0.5		10	10	150	150	(0, 2)

\*SLM is standard L/min, \*\*W<sub>s</sub> represents slit width.

Si량이 거의 없는 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 미립자는 질소함유량이 낮고 부분적으로 결정화되어 있고, Free-Si도 어느 정도 함유하고 있는 미립자보다 size가 작고 또한 보다 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 고순도의 비정질 미립자 합성에는 더욱 효율적인 반응성 냉각이 이루어진 것을 알 수 있고 또한 응집이 비교적 작은 결정질 미립자 합성과는 상반하는 프로세스임을 보여주고 있다.

### 3.2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC 혼합미립자 합성

플라즈마 tail flame에서 반응성 냉각가스(NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>)의 분사선속도가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC 혼합미립자의 생성과정에 미치는 영향을 검토하기 위해 Table 3의 process 변수에 의해서 실험했다. 실험조건은 1단의 slit 폭을 50  $\mu$ m, 150  $\mu$ m, 2단을 30  $\mu$ m 또는 50  $\mu$ m, 150  $\mu$ m, 400  $\mu$ m로 변화시키면서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC 혼합미립자를 합성하여 2단 slit 폭과 N/C의 비의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. ○ 및 ● symbol에서 알 수 있는 바와 같이 1단에서 CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, 2단에서 NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>를 동시에 분사한 실험에서는 대체적으로 N/C의 비가 1.7 전후로 실험조건 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>=1.7에 가깝게 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC 혼합미립자가 생성하는 경향을 보였다. 이것은 1단으로 CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>가 분사되지만 CH<sub>4</sub>가 분해하는 속도가 비교적 낮고, 반면 2단으로 분사되는 NH<sub>3</sub>는 분해속도가 빨라서 결과적으로 탄화와 질화의 양쪽 반응에 균등한 반응속도를 주는 분사방법임을 의미한다. 또한, 1단 slit 폭의 변화에 관계없이 2단의 slit 폭이 150  $\mu$ m일 경우 N/C 함유량비는 최대치를 보여주었다. 2단 slit 폭이 150  $\mu$ m에서 30  $\mu$ m 또는 50  $\mu$ m로



**Fig. 5.** Effects of double slits width on the N/C composition ratio in products: (○) run series 1, (●) run series 2, (●) run series 3, and (●) run series 4 in table 3, respectively.

작아짐에 따라서 N/C 함유량비는 감소하는데 이는 NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> 가스의 분사선속도가 빨라질수록 고온영역으로 분사되기 때문으로 생각된다. 또한 2단 slit 폭이 150  $\mu$ m에서 400  $\mu$ m로 커짐에 따라 N/C 함유량비가 역시 감소하는 경향을 보여주고 있는데 이것은 분사선속도가 작아짐에 따라 온도구배가 완만해지고 또한 NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>와 Si(g)의 혼합상태가 나빠지게 되기 때문으로 생각된다. ○ symbol과 ● symbol을 비교하면 알 수 있는 바와 같이 2단의 slit 폭의 전범위에서 1단 slit 폭이 좁아짐에 따라 N/C 함유량비가 증가하는데 이것은 1단의 분사속도가

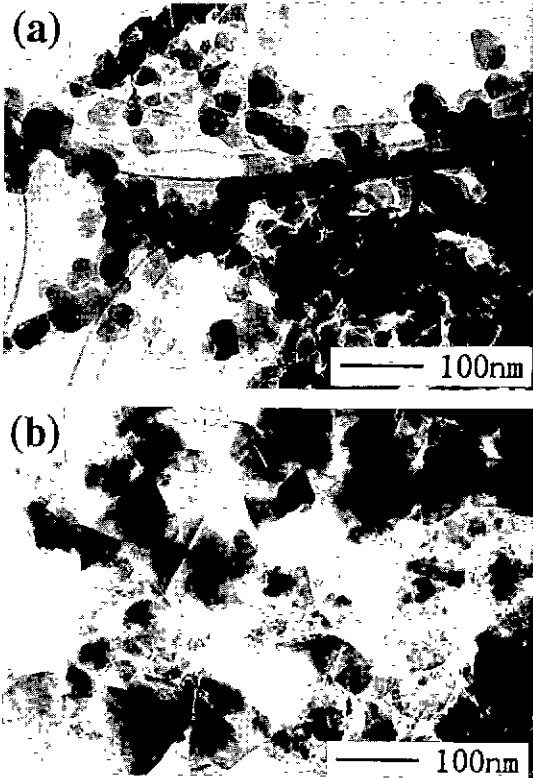


Fig. 6. Electron micrographs of the  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  mixed powders prepared by regulating the slit width: micrographs (a) and (b) correspond to (a) and (b) in Fig. 5, respectively.

벨라짐에 따라 온도구배가 급하게 되어 2단에서 분사되는  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 와  $\text{Si(g)}$ 가 반응하기에 보다 적당한 조건이 되어지기 때문으로 생각된다. 한편,  $\ominus$  및  $\bullet$  symbol에서 알 수 있는 바, 1단에서  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ , 2단에서  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ 를 분사하면서 1, 2단 slit 폭을 변화시키면서 행한 실험에서는  $\text{NH}_3/\text{CH}_4 = 5$ 임에도 전체적으로 N/C의 비는 0.3~0.1로 상당히 작은 값, 즉 SiC가  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 보다 우선적으로 생성되는 경향을 보였다. 1단으로 분사된  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$  가스는 더욱 고온부위에 분사되고 따라서 반응성 냉각이 충분히 않아, 상대적으로 탄화반응이 우세하게 진행된 것으로 생각된다. 1단의 slit 폭 변화에 관계없이 2단의 slit 폭이 증가함에 따라서 N/C의 비가 감소하게 되는데 이것은  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  반응가스의 선속도가 느려질 수록 반응공간의 온도구배가 완만하게 되고 이것이 탄화반응에 유리한 조건이 되기 때문으로 생각된다.  $\ominus$  symbol과  $\bullet$  symbol을 비교하면 알 수 있는 바와 같이 2단의 slit 폭이 전번위에서 1단 slit 폭이 넓어질 수록, N/C 값이 감소

하는데 이것도 1단의 선속도가 느려질 수록 반응 공간의 온도구배가 완만해짐에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 6(a)와 (b)는 합성된  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  혼합분말의 TEM 사진이다. 여기에서 N/C의 값이 높은 조성, 즉  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 주로 함유되어 있는 혼합미립자는 Fig. 6(a)에서 알 수 있는 바와 같이 30~50 nm의 비교적 미세한 미립자임을 알 수 있었고, N/C 함유량 값이 낮은 조성, 즉 SiC가 주로 많이 함유되어 있는 혼합 미립자는 Fig. 6(b)와 같았으며, 약 100 nm의  $\beta\text{-SiC}$ 와 30 nm 이하의 미세한 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 혼합되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 함량이 많을 수록 응집하는 경향이 큰 것을 알 수 있었다.

#### 4. 고 찰

본 프로세스의 Ar-H-N-Si-Cl계<sup>13)</sup>의 열역학적 평형조건에서는 Si 응축상이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 출현 온도보다 높기 때문에 1단 slit를 이용한  $\text{NH}_3$ , 또는  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 의 분사에 의해서는 Fig. 3의  $\circ$  symbol에서 볼 수 있는 바와 같이 고순도의 미립자는 얻어지기 힘들다. 고순도의 미립자를 얻기 위해서는 Si(l, s)의 핵을 억제함과 동시에  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 핵을 증가시키는 것이 필요한데, 그러기 위해서는 반응성 급냉 등의 비평형 프로세스가 요구되어지기 때문에 다량의  $\text{NH}_3$ , 혹은  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$  분사가 필요하였다<sup>11-13)</sup>. 그러나 tail flame에서 분사되는 반응성 냉각 가스량( $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ )이 같음에도 1, 2단으로 반씩 나누어 분사함에 의해 현저한 질화율의 향상을 얻었는데 이것은 1, 2단 동시 분사에 의해  $\text{NH}_3$ 의 radical  $\text{NH}_x(x=1, 2)$ 가 존재하는 질화반응공간이 넓어짐에 의한 것으로 고려된다. 이것은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자의 nucleation과 growth가 반응공간에 존재하고 있는  $\text{NH}_x$ 에 의해 주로 결정되는 것을 의미한다. 즉 1, 2단 동시분사에 의해 질화율이 향상된 것은 Si(g) 상을  $\text{NH}_x$ 의 수명내에 반응시키는 확률을 높이고  $\text{Si}_3\text{N}_4$  합성에 적합한 반응성 냉각이 유효하게 이루어졌기 때문으로 고려되어 진다. Ar-H-N-Si-Cl<sup>13)</sup> 및 Ar-H-C-Si-Cl<sup>14)</sup>계의 열역학적 평형조건에서는 SiC와  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 응축 온도가 각각 약 2500 K와 2000 K로 예상된다. 또한  $\text{NH}_3$ 의 radical  $\text{NH}_x(x=1, 2)$ 로의 분해속도가  $\text{CH}_4$ 의 radical  $\text{CH}_x(x=1-3)$ 로의 분해속도보다 몇배 빠르기 때문에<sup>17,18)</sup> 급격한 온도구배에 의한 비교적 짧은 반응시간과 냉각된 반응공간은 질화반응을 촉진시키고 반대의 반응조건에서는 탄화반응이 우선적으로 진행된 것으로 고려되어 진다.

생성 입자의 size는 nucleation과 growth에 의해서

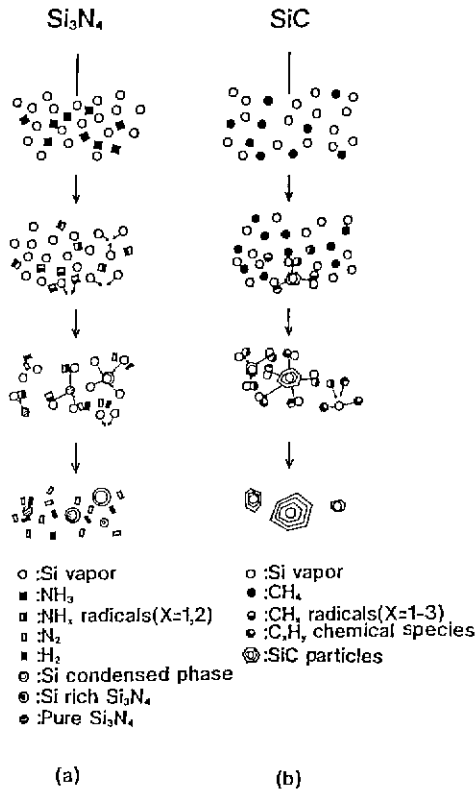


Fig. 7. Formation models of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiC}$  particles by a thermal plasma CVD.

정해지는 것으로 그 모델을 Fig. 7에 나타내었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  생성에 있어서 nucleation과 growth 속도는 주로 반응 공간에 존재하는  $\text{NH}_x$  radical과  $\text{Si}(g)$  농도에 의해서 정해진다. 반응공간에서  $\text{NH}_x$  radical과  $\text{Si}(g)$ 이 지속적으로 많이 존재하여야  $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자의 nucleation이 반응 초기단계에서 많이 생성되고 성장하는데,  $\text{NH}_x$  radical의 수명은 대단히 작아  $\text{N}_2$ 와  $\text{H}_2$ 로 변환하여 반응성을 잃는다. 이 때문에  $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자는 근소한 성장에 멈추게 되고 질화반응도 어렵게 되는 것으로 고려된다(Fig. 7(a)). 반면  $\text{CH}_x$  radical 등 탄화반응에 유익한 화학종( $\text{C}_x\text{H}_y$ )이 많은 반응공간에서는  $\beta$ -SiC가 될 수 있는 가스상의  $\text{Si}(g)$ 와 radical 및 화학종이 입자 표면에 증착함에 의해 입자가 성장하기 때문에 SiC 입자의 size는 반응시간이 지남에 따라 어려움 없이 탄화반응과 함께 성장이 진행되는 것으로 고려된다. 따라서 이 결과는 본 프로세스만으로는 SiC 입자크기는 독립적 제어가 가능하지만  $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자크기 제어는 한계가 있다는 것을 의미한다.

## 5. 결 론

1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  미립자 합성성은  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 의 1단분사에 의해서 질소함유량은 최대 20 wt% 정도로 낮았으나 1단분사와 같은 량의  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 를 반씩 나누어 2단분사함으로써 반응성 냉각 효율성을 높혀 질소 함유량을 35 wt%까지 높일 수 있었으며 결정질 미립자 생성률을 높이는 데는 질화율을 높이는 프로세스와는 상반관계를 나타내었다.

2.  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  혼합미립자 합성시에는  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  유량 비를 고정하고  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 와  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ 의 분사 위치 및 분사선속도를 제어함으로써 N/C의 비율 제어할 수 있었으나  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 SiC 입자 크기의 독립제어에는 본 프로세스로서는 한계가 있었다.

## REFERENCES

1. Y. Chang and E. Pfender, "Thermochemistry of Thermal Plasma Chemical Reaction Part 1: General Rules for the Prediction of Products", *Plasma Chem Plasma Proc.*, 7(3), 275-297 (1987).
2. Y. Chang, R.M. Young and E. Pfender, "Thermochemistry of Thermal Plasma Chemical Reactions Part 2: A Survey of Synthesis Routes or Silicon Nitride Production", *ibid.*, 7(3), 299-316 (1987).
3. H. Anderson, T. Kodas and J.D. Smith, "Vapor-Phase Processing of Powders: Plasma Synthesis and Aerosol Decomposition," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68(5), 996-1000 (1989).
4. C. Grescovich and J. H. Rosolowski, "Sintering of Covalent Solids," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(7-8), 336-343 (1976).
5. K.S. Mazdiyasi and Charles M. Cooke, "Synthesis, Characterization, and Consolidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Obtained from Ammonolysis of  $\text{SiCl}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(12), 628-633 (1973).
6. W.R. Cannon S.C. Danforth, J.S. Haggerty and R.A. Marra, "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: II, Powder Characteristics and Process Variables," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(7), 330-335 (1982).
7. F.F. Lange, "Relation between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-Pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(10), 518-522 (1973).
8. D. Seyferth and G.H. Wiseman, "High-Yield Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(7), C-132-C-133 (1983).
9. G.W. Rice, "Laser Synthesis of Si/C/N Powders from

- 1,1,1,3,3,3 Hexamethyldisilazane." *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(8), C-183-C-185 (1986)
10. J. Hojo, H. Maeda and A. Kato, "Preparation of Composite Particles of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> System by Vapor Reaction Method," *J. Jpn. Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(1), 45-49 (1987).
  11. T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura and K. Akashi, "Characterization of a Hybrid Plasma and its Application to Chemical Synthesis," *J. Appl. Phys.*, **54**(2), 640-646 (1983).
  12. T. Yoshida, Y. Tamou, K. Eguchi and K. Akashi, "The Preparation of Ultrafine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC Powders in a Hybrid Plasma," Proc. 8th-ICVM, Linz, Austria, 437-451 (1985).
  13. T. Tani, T. Yoshida and K. Akashi, "The Synthesis of Ultrafine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in a Hybrid Plasma," *J. Jpn. Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(1), 1-6 (1986).
  14. Y. Tamou, T. Yoshida and K. Akashi, "The Synthesis of Ultrafine Silicon Carbide in a Hybrid Plasma," *J. Jpn. Inst. Met.*, **51**(8), 737-742 (1987).
  15. K. Eguchi, I.Y. Ko, T. Sugawara, H.J. Lee and T. Yoshida, "Process Control for the Formation of Fine SiC in a Thermal Plasma Flame," *ibid.*, **53**(12), 1236-1241 (1989).
  16. H.J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida, "Preparation of Ultrafine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC Mixed Powders in a Hybrid Plasma," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3356-3362 (1990).
  17. H. Drost, H.D. Klotz, G. Schulz and H.J. Spangenberg, "The Influence of Hydrogen on the Kinetics of Plasmapyrolytic Methane Conversion," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **5**(1), 55-65 (1985).
  18. J.E. Nichols, A.I. Spiers and N.A. Martin, "Kinetic and Mechanism in the Decomposition of NH<sub>3</sub> in a Radio-Frequency Pulse Discharge," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **6**(1), 39-51 (1986).