

DC 플라즈마 토치를 이용한 질화규소 분말의 기상합성

황 연, 손용운, 정현생, 최상근

한국자원연구소 광물활용연구부, 대전, 305-350

Vapor phase synthesis of silicon nitride powder using DC plasma torch

Y. Hwang, Y.U. Sohn, H.S. Chung and S.K. Choi

*Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Division of Mineral Utilization,
Taejon 305-350, Korea*

요 약 비이송식 DC 플라즈마 토치를 제작하고 이를 이용하여 질화규소 분말을 제조하였다. Ar 가스를 사용하여 플라즈마를 발생시켰으며, 발생된 플라즈마 flame으로 반응가스 및 reactive quenching 가스를 도입하였다. 토치의 하단부에 2개의 slit를 장착하여 가스의 도입 위치를 변화시킬 수 있게 하였다. SiCl_4 와 NH_3 를 출발원료로 하여 질화규소 분말을 제조하였다. 얻어진 분말은 무정형이었으며, 반응부산물을 제거하고 1420°C 에서 질소 분위기하에서 가열함으로써 결정화된 질화규소 분말을 얻었다. XRD pattern 및 IR 스펙트럼으로부터 질화규소 분말을 확인하였고, TEM을 사용하여 가열 전후의 형상을 관찰하였다.

Abstract DC plasma torch which is a non-transferred type was constructed and silicon nitride powders were produced. Ar gas is used as a plasma gas and gas reactants with the carrier gas are introduced beneath the plasma ignition part. Two slits are attached and a reactive quenching gas is introduced through them. Using SiCl_4 and NH_3 as starting materials, silicon nitride powders were produced. As-produced powders were amorphous and crystalline silicon nitrides were obtained by heating at 1420°C for two hours under nitrogen atmosphere. Silicon nitride phase was identified in the XRD patterns and IR spectrum, and the image of the powders before and after heating was observed from the TEM analysis.

1. 서 론

질화규소 소결체는 내열성, 내식성, 내마모성 등이 우수하고, 고온에서 높은 강도를 가지므로 구조재료용 세라믹스로 크게 기대되는 재료이다[1,2]. 특히 높은 열충격 저항성과 고온 안정성은 여러 비산화물계 세라믹스 중에서도 질화규소를 열기관의 재료에 가장 적합하게 하는 요인이다[3].

질화규소의 원료인 규소와 질소는 각각 지표면과 대기중에 다량으로 존재하나, 질화규소 그 자체는 천연으로 존재하지 않는다. 이러한 질화규소의 합성에는 규소의 직접질화법, 실리카 환원법, 실리콘이미드 열분해법, 기상반응법 등이 적용되고 있다[4-7].

본 연구에서는 DC 플라즈마 토치를 이용한 기상반응법에 의한 합성법으로 질화규소를 합성하였는데, 일반적으로 기상법은 고순도의 기체원료를 사용하므로 순도가 높고, 매우 미세한 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 기상합성법에 사용되는 열 플라즈마법에는 DC 플라즈마, 고주파(RF) 플라즈마, 마이크로파(MW) 플라즈마, 혼합(hybrid) 플라즈마 등이 있으나[8], 본 연구에서 사용한 DC 플라즈마법은 전원장치의 가격이 비교적 싸고, 전력효율이 좋으며 플라즈마의 발생 및 유지가 용이하다는 장점을 갖고 있다.

DC 전원 공급장치 및 DC 플라즈마 제트를 발생시키는 토치를 제작하고, 이를 사용하여 SiCl_4 와 NH_3 를 출발원료로 하여 질화규소 분말을 제조하였으며, DC 플라즈마의 기본 특성을 살펴보고 제조된 질화규소 분말의 특성을 설명하고자 한다.

2. DC 플라즈마 토치의 제작

본 연구에서 제작한 DC 플라즈마 기상합성 장치는 DC power supply, 진공 반응조 및 플라즈마 토치로 구성되어 있다.

DC power supply의 최대 용량은 80 kVA이며, 제어판에는 전원 입력 스위치, 입력 전압계, 출력 전압계, 출력 전류계 및 플라즈마 점화 스위치 등이 부착되어 있다. 또한 토치 및 반응조에 흐르는 냉각수의 유량을 감지하여 수압이 저하될 경우 자동적으로 전원이 차단되게 설계하였다.

진공 반응조는 1×10^{-2} Torr의 진공도가 가능하며, 진공 gauge, pumping port 및 상단부에 DC 토치가 부착되어 있다. 3개의 view port를 부착하여 내부 관찰이 용이하게 하였으며, 중앙부에 Pyrex 또는 SUS 재질의 튜브를 설치하여 분말 포집을 하였다.

DC 토치는 Fig. 1과 같은 형태로 제작되었다. 토치형식은 아크 발생에 의하여 플라즈마를 점화시키고 flame 형태의 플라즈마를 유지시키는 비이송식(non-transferred type)이다. Fig. 1(a)는 플라즈마 아크를 발생시키는 토치의 개략도인데 (a)위치에서 Ar 플라즈마 가스를 주입하여 (f)의 W-ThO₂ 음극과 (e)의 Cu 양극에 의해 플라즈마 아크를 발생시킨다. (b), (c)는 냉각수 공급 위치이며 (d)는 절연체이다. 플라즈마 출구의 직경, d는 5 mm이다. Fig. 1(b)는 토치의 하단부에 설치된 가스 주입용 slit를 나타낸 그림이며, (b)가 반응가스의 도입 slit, (c) 및 (d)가 quenching 가스(본 연구에서는 NH_3 에 해당)의 도입 slit이다. 각 slit의 간격은 0.5 mm이다. (e)는 냉각수용 도관이고, (f)는 반응조에 연결된다.

토치 및 토치를 구성하는 각 부위는 분해 및 조립이 간단하게 설계되어 실험의 목적에 따라서 서로 다른 형태의 토치를 부착시킬

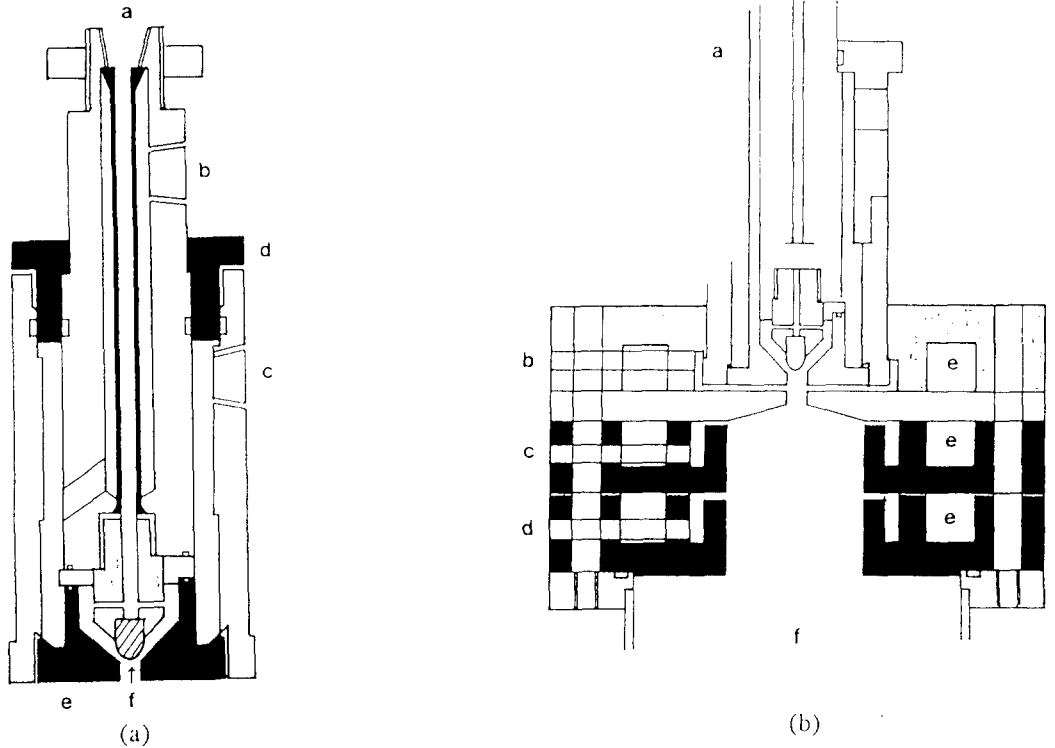


Fig. 1. Schematic view of DC plasma torch (a) and gas introducing slits (b).

(a) - a : Ar gas inlet, (a) - b : cooling water inlet, (a) - c : cooling water outlet, (a) - d : insulator, (a) - e : Cu anode, (a) - f : W-ThO₂ cathode, (b) - a : DC plasma torch, (b) - b : reactive gas inlet, (b) - c : quenching gas inlet (1st slit), (b) - d : quenching gas inlet (2nd slit), (b) - e : cooling water path, (b) - f : reaction chamber.

수 있게 하였다. 특히 2개의 slit를 장착하여 quenching 가스의 플라즈마 flame에 대한 주입 위치를 조절할 수 있게 하였다.

3. 실험 방법

제작된 DC 플라즈마 토치를 사용하여 질화규소를 합성하는 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 플라즈마 가스로 99.999 % 순도의 Ar을 사용하였다. SiCl₄ 용액을 70°C로 가열하면서 Ar을 사용하여 토치로 운송하였다.

질화반응을 위하여 사용한 NH₃ 가스는 99.9995 % 순도를 가진 반도체 공정용 가스를 사용하였다. Rotary 펌프를 사용하여 10⁻² Torr의 초기 진공도로 배기한 후 Ar 가스로 30분간 purge하여 플라즈마 기화반응시에는 대기압 상태에서 운전하였다. 기상반응법으로 제조된 질화규소 분말은 무정형으로 공기 중에서 산화속도가 매우 빠르므로[9] 채취된 분말을 진공 desiccator에서 보관하였다. 분말 제조의 조건을 Table 1에 나타내었다.

얻어진 분말을 Cahn Balance를 사용하여 N₂ 분위기 하에서 1400°C까지 TG 분석을

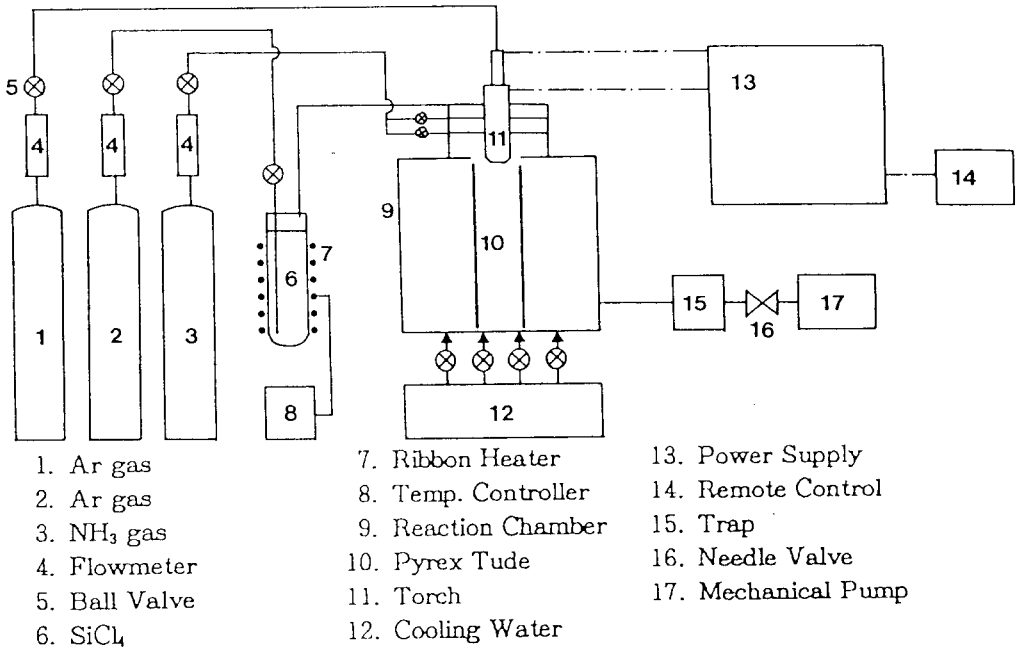


Fig. 2. Schematic diagram of vapor phase reaction powder sythesis system using DC plasma.

Table 1
Experimental conditions for powder prepara-
tion

| | |
|--|----------------------|
| DC power supply | 67 V, 200 A (13.4kW) |
| Plasma gas (Ar) | 8 SLM |
| Carrier gas (Ar) | 1.2 SLM |
| SiCl ₄ feed rate | 7.4 g/min |
| Reaction gas (NH ₃) | 4 SLM |
| NH ₃ /SiCl ₄ molar ratio | 4.0 |

하여 잔류하는 NH₄Cl이 제거되는 온도범위를 측정하였다.

플라즈마 기상반응으로 얻어진 분말을 N₂ 분위기에서 하소하여 잔류 NH₄Cl을 제거하고 분말을 결정화시켰다. 관상로에서 1 × 10⁻⁴ Torr의 진공도를 얻은 후 200 sccm의 유속

으로 N₂ 가스를 공급하면서 1420℃에서 2시간 열처리하였다. 하소시에는 잔류하는 SiO₂를 제거하기 위하여 2 wt%의 carbon을 혼합하여 하소하였다.

하소 전후의 분말을 X선 회절분석기 (Rigaku사)를 사용하여 상분석을 하였고, 이때 CuK_α X선을 사용해서 30 kV, 20 mA의 조건으로 15~65°의 2θ 범위에서 회절도를 얻었다. 또한 Mattson FTIR을 사용하여 기상합성된 분말과 고온에서 하소한 분말의 적외선 스펙트럼을 500~4000 cm⁻¹ 영역에서 얻었다. 분말의 입도분포는 Malvern사의 Zetasizer 4를 사용하여 측정하였으며, Philips사의 CM12 투과형 전자현미경(120 keV)을 사용하여 분말의 형상을 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. DC 아크 플라즈마의 특성

Fig. 3에 Ar 가스의 유속을 4~10 SLM으로 변화시켰을 때 본 연구에서 제작한 DC 토치의 전류·전압 특성을 나타내었다. 일반적으로 고전류 아크방전에서는 전류에 대하여 전압이 증가하거나($dV/dI > 0$) 일정하다고 알려져 있다[10]. 저전류에서는 전류가 증가함에 따라 아크가 자유롭게 팽창할 수 있고, 전극 물질의 증발이 아크에 미치는 영향이 작으므로 전압이 감소하게 된다($dV/dI < 0$). 그러나 전류가 증가하게 되면 아크의 에너지 손실이 커지고, 이에 따라 전압이 증가한다. 따라서 고전류 아크 플라즈마의 이용에는 전극의 손상 및 불순물 혼입의 문제가 중요하다.

본 연구에서 사용한 토치의 전류·전압 특성은 전류에 따라 전압이 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. Ar 플라즈마 가스의 유량이 6 SLM 이하일 때는 유량의 영향이 거의 없으나, 8 SLM 이상부터 유량에 대하

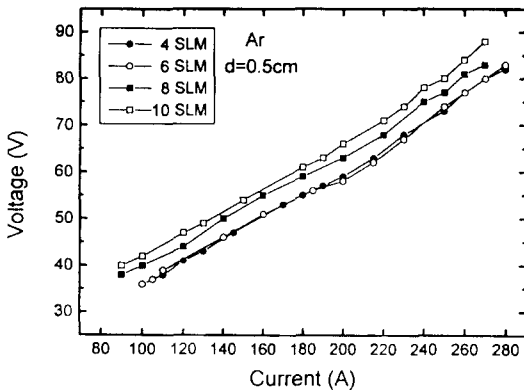
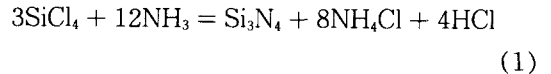


Fig. 3. Measured characteristics of Ar arc at various flow rate.

여 전압이 증가함을 알 수 있다. 기상반응에 의한 원료합성시 반응을 용이하게 하기 위하여 플라즈마의 에너지 밀도를 높일 필요가 있으나, 토치의 구조에 제한을 받으며 불순물 혼입을 주의하여야 한다. 본 연구에서는 Ar 가스의 유량이 8 SLM, 전류 200 A, 전압 67 V인 조건하에서 질화규소의 합성실험을 행하였다.

4.2. 질화규소 분말의 특성

본 실험에서는 완전한 질화반응을 얻고자 과량의 NH_3 가스를 공급하면서 기상합성을 하였다. $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ 비율이 4일 경우 반응식은



과 같이 되며, 다량의 NH_4Cl 부산물이 발생하고 HCl 은 기체상태로 계외로 빠져 나간다. 부산물을 제거하기 위하여 진공, 또는 질소 분위기 하에서 열처리 하여야 하며, 열처리 온도를 알기 위해 Fig. 4에 보는 바와 같이 TG 분석을 하였다. 약 370°C 를 전후로 무게 감소가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 5에는 기상반응 직후에 얻은 분말과 이를 500°C 및 1420°C 에서 하소시킨 분말의 XRD pattern을 나타내었다. Fig. 5(a)는 반응 직후의 분말의 XRD pattern으로 NH_4Cl peak만이 관찰되며 질화규소는 무정형 상태를 알 수 있다. 500°C 에서 하소하면 NH_4Cl 이 제거되었음을 알 수 있으며(Fig. 5(b)), 1420°C 에서 하소하였을 때 질화규소가 결정화됨을 알 수 있다(Fig. 5(c)). 질화규소의 결정상은 α -phase이고 소량의 β - Si_3N_4 가 포함되어 있음이 확인되었다.

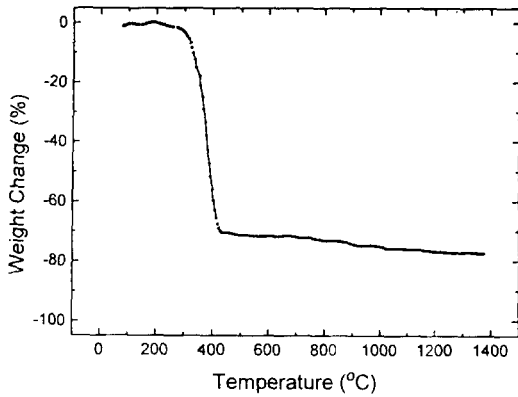


Fig. 4. Thermogravimetry analysis of as-prepared Si_3N_4 powder.

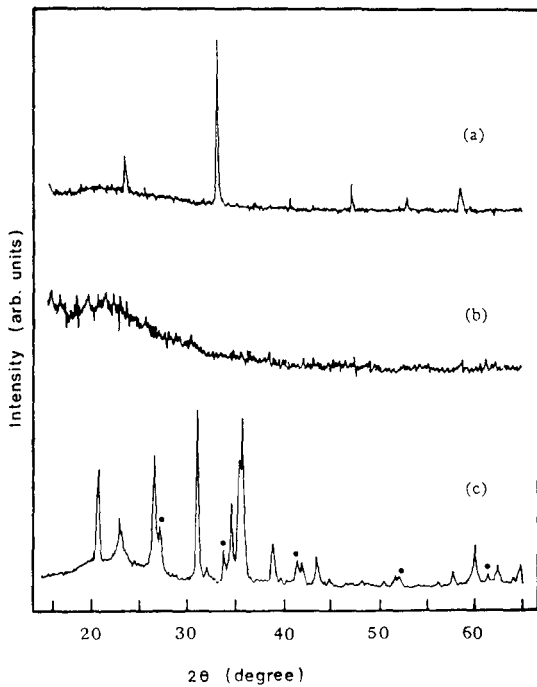


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a) as-prepared powders by DC plasma method, (b) powders heated at 500°C for 1 hour, and (c) powders heated at 1420°C for 2 hours under nitrogen atmosphere. In (c) pattern, main phase is $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and \bullet denotes β -phase of Si_3N_4 .

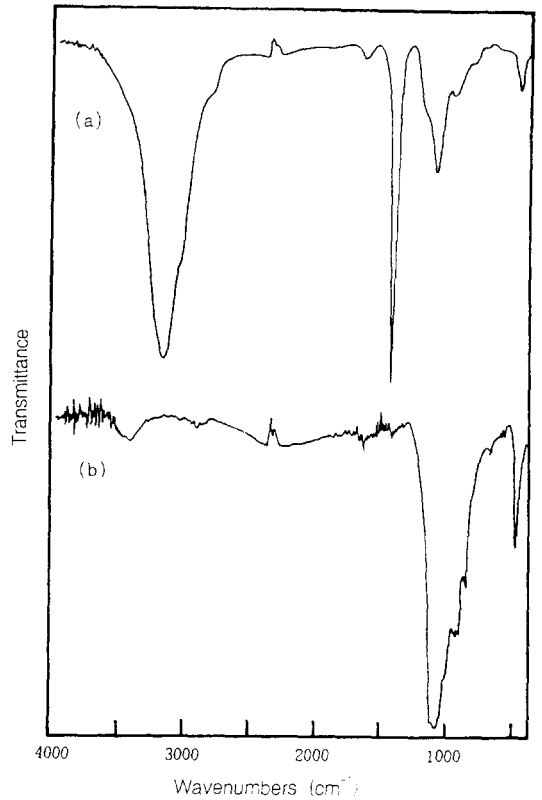


Fig. 6. IR spectra of (a) as-prepared powders, and (b) powders heated at 1420°C for 2 hours under nitrogen atmosphere.

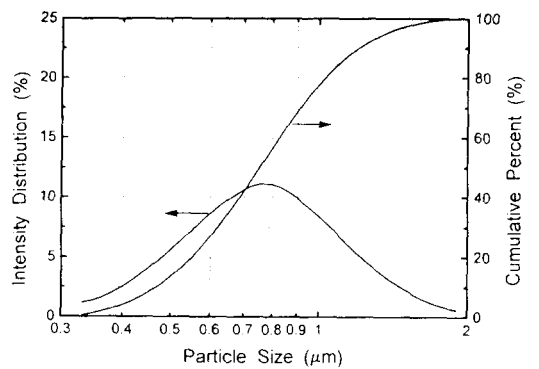
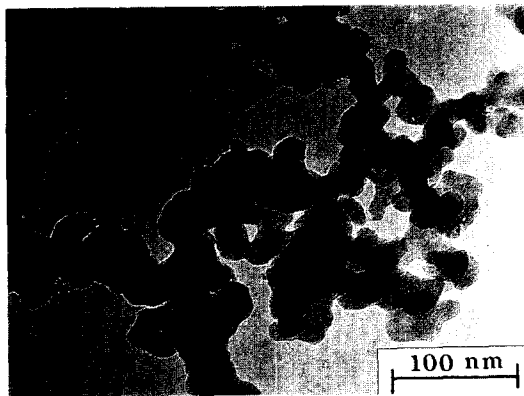
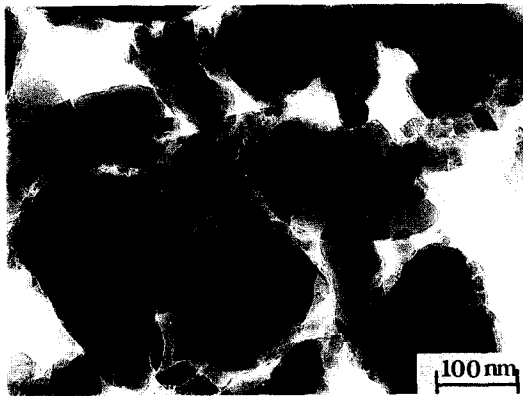


Fig. 7. Particle size distribution of powders heated at 1420°C for 2 hours under nitrogen atmosphere.

반응에서 얻은 분말과 하소한 분말의 FTIR 스펙트럼을 Fig. 6에 표시하였다. Fig. 6(a)는 하소전 분말의 스펙트럼으로, 3145 cm^{-1} 및 1400 cm^{-1} 에서 각각 N-H stretching 모드 및 bending 모드에 해당하는 peak가 나타난다[11]. Fig. 6(b)는 1420°C 에서 하소한 후의 FTIR 스펙트럼으로 N-H에 의한 신호가 없어지고 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 Si-N 결합에 의한 흡수 peak가 나타남을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 8. TEM image of (a) powders heated at 500°C for 1 hour, and (b) powders heated at 1420°C for 2 hours under nitrogen atmosphere.

하소한 분말의 입도분포를 Fig. 7에 나타내었다. 평균 입경이 약 $0.75\text{ }\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다. 레이저 광의 산란을 이용한 입경의 측정 은 응집된 2차 입자의 크기를 측정하므로 자세한 입자의 모양과 크기를 관찰하기 위하여 TEM 사진을 얻었다.

Fig. 8(a)는 500°C 에서 하소한 분말의 TEM image 사진이다. 20 nm 에서 40 nm 에 이르는 1차 입자가 agglomerate를 이루고 있는 것이 관찰된다. 각 입자의 회절 pattern은 넓은 환상 형태를 보이므로 생성된 분말이 무정형임을 알 수 있다. Fig. 8(b)는 1420°C 에서 하소한 분말의 TEM image 사진인데, 크기가 $40\sim 200\text{ nm}$ 정도의 입자들로 이루어져 있으며 입성장이 일어났음을 알 수 있다.

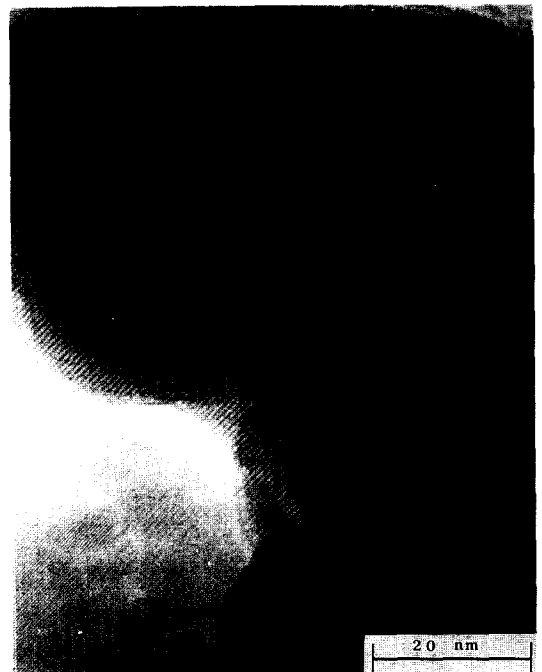


Fig. 9. TEM image of the synthesized silicon nitride powder using DC plasma.

Fig. 9는 Fig. 8(b)의 입자를 250만배로 관찰한 사진으로서 lattice fringe가 관찰된다.

5. 결 론

비이송식(non-transferred type) DC 플라즈마 토치를 제작하고 이를 이용하여 질화규소 분말을 제조하였다.

Ar 가스를 사용하여 플라즈마를 발생시켰으며, 발생된 플라즈마 flame으로 반응가스 및 reactive quenching 가스를 도입하였다. 토치의 하단부에 2개의 slit를 장착하여 가스의 도입 위치를 변화시킬 수 있게 하였다.

플라즈마 토치의 전력을 13.4 kW, 플라즈마 가스의 유량을 8 SLM, $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$ molar ratio를 4.0으로 하여 질화규소 분말을 합성하였다. 얻어진 분말은 무정형이었으며, 반응 부산물을 제거하고 1420°C에서 질소 분위기 하에서 열처리함으로써 결정화된 질화규소 분말을 얻었다. XRD pattern 및 IR 스펙트럼으로부터 질화규소 분말을 확인하였다.

TEM 관찰을 통하여 1420°C에서 하소하였을 때 분말의 입경이 40~200 nm임을 알 수 있었고, lattice fringe도 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] K. Negita, J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985) 755.
- [2] M.J. Hoffman, P.F. Becher and G. Petzow, Silicon Nitride 93, Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics, Stuttgart, October 4-6, (Trans Tech. Publications Ltd, 1993).
- [3] L.J. Schioler, Am. Ceram. Soc. Bull. 64 (1985) 268.
- [4] J.A. Mangels in Progress in Nitrogen Ceramics, Edited by F.L. Riley, (Martinus Nijhoff Publishers, 1983).
- [5] K. Komeya and H. Inoue, J. Mater. Sci. 10 (1975) 1243.
- [6] K.S. Mazdizyasni and C.M. Cooke, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 628.
- [7] H.J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3356.
- [8] Plasma Materials Science Handbook, Edited by K. Akashi, (Ohm, 1992).
- [9] S. Somiya, M. Yoshimura and M. Mitomo, Silicon Nitride Ceramics, (Uchida Rokakuho Publishing Co., 1987).
- [10] E. Pfender in Thermal Plasma Applications in Materials and Metallurgical Processing, Edited by N. El-Kaddah, (TMS, 1992).
- [11] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, (John Wiley & Sons, 1978).