

## 기상반응에 의한 $\beta$ -SiC 초미분말 합성시 수소 가스유량과 TMS 농도의 영향

유용호 · 어경훈 · 소명기  
강원대학교 재료공학과  
(1999년 4월 30일 접수)

### The Effect of H<sub>2</sub> Flow Rate and TMS Concentration on Synthesizing Ultrafine $\beta$ -SiC Powder by Vapor Phase Reaction

Yong Ho Yoo, Kyoung Hoon Er and Myoung Gi So

Department of Material Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea  
(Received April 30, 1999)

#### 초 록

기상반응법을 이용하여 초미분의 탄화규소 분말을 합성할 때 수소 가스 유량과 TMS[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 농도의 영향을 알아보기 위해 반응온도를 1100°C로 고정하고 이들을 각각 200~2000 cc/min 및 1~10%로 변화시켜 조사하였다. 제조된  $\beta$ -SiC 입자들의 형태는 구형이었고 수소 가스 유량이 증가할수록 입자크기가 감소하였고 보다 균일한 입자가 형성되었다. 이 경우  $\beta$ -SiC 외에 Si 입자가 동시에 생성되었다. TMS 농도가 2% 이상인 조건과 수소 가스 유량이 1500 cc/min 이하인 조건에서 Si의 생성없이 순수한 초미분의 탄화규소분말을 제조 할 수 있었다.

#### ABSTRACT

To investigate the effect of H<sub>2</sub> flow rate and TMS[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] concentration on synthesizing ultrafine  $\beta$ -SiC powder by vapor phase reaction, the experiment was performed at 1100°C of the reaction temperature under the condition of 200~2000 cc/min of H<sub>2</sub> gas flow rate and 1~10% of TMS concentration, respectively. The shape of  $\beta$ -SiC particles synthesized was spherical and the size of particles decreased and the distribution of particles was more uniform with increasing H<sub>2</sub> gas flow rate. In this case, Si powders were coexisted with  $\beta$ -SiC. Pure and ultrafine  $\beta$ -SiC powders without Si were obtained under the condition of above 2% of TMS concentration and below 1500 cc/min of H<sub>2</sub> gas flow rate.

**Key words :** Ultrafine,  $\beta$ -SiC powder, TMS, Vapor phase reaction

#### 1. 서 론

탄화규소는 약 80% 이상이 강한 공유결합을 하고 있는 전형적인 공유결합성 물질로서 화학적, 열적 특성이 매우 안정하여 고온강도, 고경도, 높은 열전도도, 우수한 산화저항, 내마모성 등으로 인해 비산화물계 세라믹스 중 가장 널리 산업분야에 적용되어지고 있는 물질 중의 하나이다. 그러나 강한 공유결합으로 인해 입계에너지가 크고 입내나 입계에서의 확산속도가 낮기 때문에 2000°C 이상의 고온에서 소결이 가능한 난소결성물질로 알려져 있다.<sup>1,8)</sup> 이들을 이용한 고성능 제품을 제조하기 위해서는 양질의 소결용 원료분말을 얻는 것이 중요하다. 그러므로 탄화규소 소결시 우수한 소결성을 얻기 위해서는 초미분, 고순도 탄화규소 분말 제조가 필수적이며 Okabe<sup>3)</sup> 등에 의하면 초미분, 고순도의 분말을 얻기 위해

서는 여러 가지 방법들 중 기상합성법이 가장 유망한 방법이라고 보고하였다.

기상합성법으로 탄화규소분말을 얻기 위해서는 출발 물질로 TMS[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-H<sub>2</sub>계,<sup>2)</sup> MTS[Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>계, SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>계<sup>3)</sup> 그리고 SiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>계를 이용하는데 이들 중 TMS-H<sub>2</sub>계를 이용한 연구가 많이 보고 되고 있다. 그 이유는 TMS가 탄화규소분말 형성에 요구되는 평형상수 값이 다른 출발물질에 비해 대단히 높으며(TMS>SiH<sub>4</sub>>MTS>SiCl<sub>4</sub>)<sup>5)</sup> 이로 인해 비교적 낮은 반응온도에서 탄화규소분말의 합성<sup>3)</sup>이 가능하기 때문이다. 이와 같은 TMS-H<sub>2</sub>계를 이용한 기존의 연구들<sup>2,5)</sup>은 반응온도, 반응가스 비, 총유량의 변화에 의한 입자크기 변화를 조사하여 초미립의 탄화규소합성 조건을 제시한 것이 대부분이었다. 그러나 TMS를 사용하여 기상합성을 할 경우, 출발물질이 열분해 된 후 핵생성과 핵성장이 일어나므로 출발물질의

에 분위기 가스로 첨가되는 수소 가스 유량의 변화가 최종적으로 합성되는 탄화규소의 조성 및 입자크기에 영향을 미칠 것으로 생각되지만 이에 대한 체계적인 연구는 아직 이루어지지 않은 상태이다. 본 연구팀에서는 총유량이 증가함에 따라 탄화규소이외에 다결정 Si 입자가 동시에 생성됨을 확인하였으며 순수한 탄화규소분말을 얻기 위해서는 적정의 수소양이 필요함을 이미 발표한 바 있다.<sup>9)</sup> 그러므로 본 연구에서는 TMS 농도와 수소가스유량을 변화시킬 때 입자 크기 및 제조된 탄화규소의 조성 변화를 알아보아 탄화규소 분말 합성시 다결정 Si 입자가 적게 생성되면서 순수한 초미립의 탄화규소분말을 얻을 수 있는 조건을 알아보고자 한다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 TMS와 H<sub>2</sub> 가스를 출발물질로하여 기상합성장치를 이용하여 탄화규소분말을 합성하였다. 출발원료인 TMS(제조사 : Acros Organics, 순도 : 99.9%)는 휘발성 및 인화성이 강하므로 열을 이용하여 항상 0°C를 유지시켜 주었으며, 반응시 고순도질소(99.99%)를 이용하여 bubbling시켜 반응관내로 유입하였다. 기상합성장치를 이용한 탄화규소분말의 합성방법은 다음과 같다. 먼저 반응관내의 불순물을 제거하기 위해 질소를 이용하여 반응관은 계속 purging하면서 원하는 반응온도까지 승온시킨 후 반응온도가 1100°C로 일정하게 유지되었을 때 반응물질인 TMS와 수소가스를 반응관내로 유입시켜 탄화규소분말을 합성하였으며, TMS의 농도 변화는 TMS가 질소에 의해 bubbling되므로 질소 유량을 변화시켜 1~10%로 조절하였으며 수소가스 유량 변화는 200~2000 cc/min으로 변화시켜 실험하였다. 모든 탄화규소분말은 2시간 동안 합성한 후 반응을 종료시켰으며 반응관의 온도가 상온까지 냉각된 상태에서 얻어진 분말을 포집하였다. 포집된 탄화규소 분말은 건조로에서 충분히 건조시킨 후 건조된 분말을 가지고 특성평가를 행하였다.

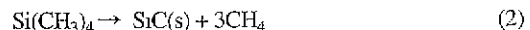
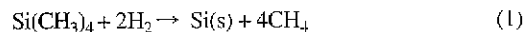
합성된 탄화규소분말의 상변화 및 결정성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 행하였고 합성된 탄화규소분말의 원자결합 상태를 알아보기 위하여 FTIR(fourier transform-infrared spectrophotometry, 제조사 : BIO-RAD)를 이용하여 분석하였다. FTIR 분석을 위한 시편은 KBr과 제조된 탄화규소분말을 섞어 지름 13 mm, 두께 1 mm 크기의 환형태로 제작하였으며 scan range는 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 wave number 범위에서 분석을 행하였다. 합성된 탄화규소 분말의 결정상, 입자의 모양 및 크기 등을 관찰하기 위하여 TEM 분석(제조사 : Jeol)을 행하였다. TEM 시편은 미량의 분말을 에탄올과 혼합하여 초음파세척을 5분간 행하여 분산된 탄화규소 분말을 탄소 코팅된 구리 그

리드 위에 떨어 뜨린후 건조시켜 준비하였으며 가속전압 200 kv인 조건에서 덩시아상 분석을 하였다. 또한 입자의 평균입도는 TEM 사진을 image analyzer를 통하여 분석하였다. 합성된 탄화규소 분말의 조성을 조사하기 위해 EA(elemental analyzer : 제조사-Carlo Erba) 분석을 행하였다. 일정한 양(2.5 mg)을 측정하여 수분이 완전히 제거되도록 건조시킨 후 He 분위기하에서 시료를 연소시켜 C, H, N, O 함량을 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. TMS농도의 영향

반응온도 1100°C, 총유량 1050 cc/min인 조건에서 TMS 농도 변화에 따라 얻어진 탄화규소분말의 조성을 알아보기 위해 EA 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. EA 분석결과 TMS 농도 변화에 따라 제조된 탄화규소분말의 조성은 Fig. 1처럼 TMS 농도가 1%에서 2%로 증가함에 따라 C의 함량은 급격히 증가하고 Si의 함량은 급격히 감소하지만 TMS 농도가 2%에서 10%까지 증가시에는 C와 Si 모두 변화가 작음을 알 수 있다. 일반적으로 TMS의 열분해는 다음과 같은 두가지 반응에 의해 이루어진다고 보고되고 있다.



TMS 농도가 적을경우, 수소의 양이 상대적으로 많이 존재함에 따라 기상반응시 분해된 수소들이 CH<sub>x</sub> 종들을 CH<sub>4</sub>로 탈착시킬 수 있는 가능성 증가<sup>10)</sup>로 인해 SiC(s)보다는 Si(s)의 생성이 증가되고 TMS 농도가 클 경우에는 분해된 수소의 양이 적어 SiC(s) 입자의 생성이 용이하게 된다.<sup>6)</sup> 그러므로 Fig. 1의 성분분석 결과에서 보듯이 TMS 농도가 1% 일때는 반응식 (1)이 반응식 (2)보다 우세하게 일어나 Si 입자가 형성되어 Si의 함량이

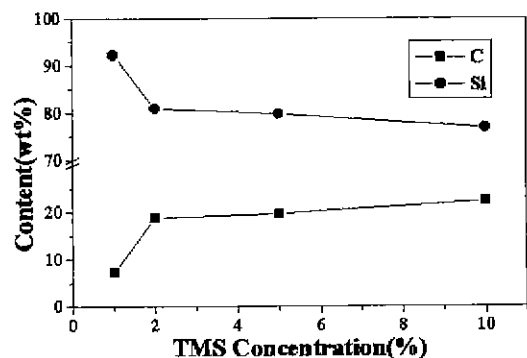


Fig. 1. Si and C Contents of SiC powder as a function of TMS concentration (reaction temperature, 1100°C, total flow rate : 1050 cc/min).

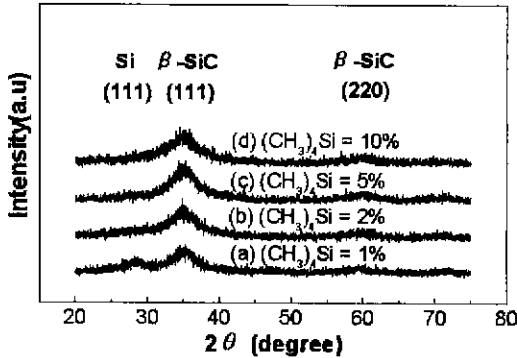


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of SiC powder as a function of TMS concentration (reaction temperature : 1100°C, total flow rate : 1050 cc/min).

않음을 알 수 있고 TMS 농도가 2% 이상일때는 반응식 (1)보다 반응식 (2)가 우세하게 일어나 SiC 입자가 더 많이 생성된다고 생각된다. 반응온도 1100°C, 총유량 1050 cc/min인 조건에서 TMS 농도 변화에 따라 얻어진 탄화규소분말의 상과 회절패턴을 알아보기 위해 XRD 분석과 TEM 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 TMS 농도가 1%인 조건에서는  $\beta$ -SiC(111) peak 이외에 Si(111) peak도 함께 존재하지만 TMS 농도가 2% 이상인 조건에서는  $\beta$ -SiC(111) peak만 보이고 있다. 한편 전자회절패턴 (Fig. 3)의 변화도 XRD 분석결과와 같은 경향을 나타내고 있다. 따라서 앞의 EA, XRD, TEM 분석결과를 종합해 볼때 TMS 농도가 1%인 조건 즉 수소의 양이 상대적으로 많이 존재할 때는 반응식 (1)에 의해 Si 입자가  $\beta$ -SiC와 동시에 생성되지만 TMS 농도가 2% 이상인 조건 즉 상대적으로 수소의 양이 적게 존재할 때는 반응식 (2)에 의해 주로 SiC 입자가 생성됨을 알 수 있다.

반응온도 1100°C, 총유량 1050 cc/min인 조건에서 TMS 농도의 변화에 따라 얻어진 탄화규소분말들의 원자 결합상태를 분석하기 위해 FT-IR을 분석하여 Si-C bond의 wavenumber 변화를 조사하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 의하면 TMS 농도가 증가함에 따라 Si-C bond의 wavenumber가 높은 쪽으로 이동함을 알 수 있는데 이는 Fig. 1에 나타난 성분분석 결과인 TMS 농도 증가에 따른 C의 함량이 증가하는 결과와 잘 일치한다. 즉 TMS 농도가 증가함에 따라 반응이 SiC 입자가 보다 더 많이 생성되어 Si-C bond가 순수한 즉 높은 wavenumber 쪽으로 이동한 것으로 사료된다.

### 3.2. 수소 가스 유량의 영향

반응온도 1100°C, TMS 농도 2%인 조건에서 수소 가스 유량 변화에 따라 제조된 탄화규소분말의 입자 크기

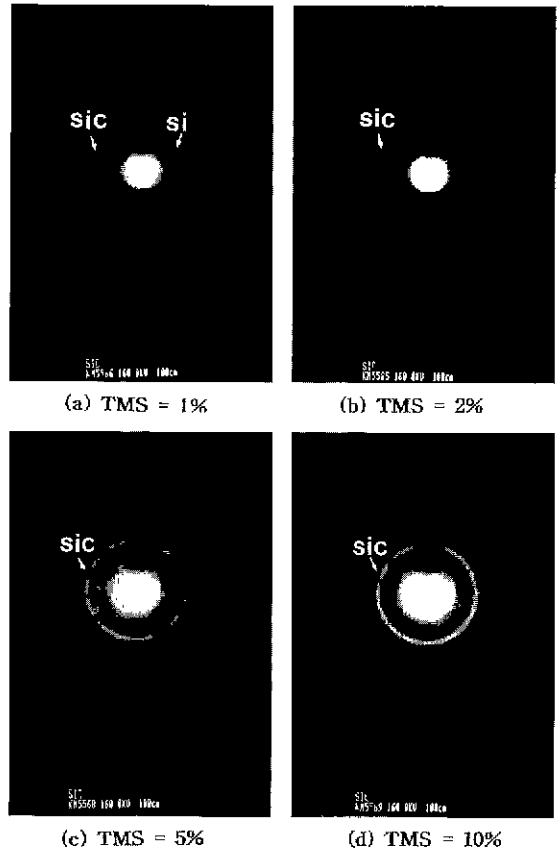


Fig. 3. TEM diffraction patterns of SiC powder synthesized at various TMS concentration (reaction temperature : 1100°C, total flow rate : 1050 cc/min).

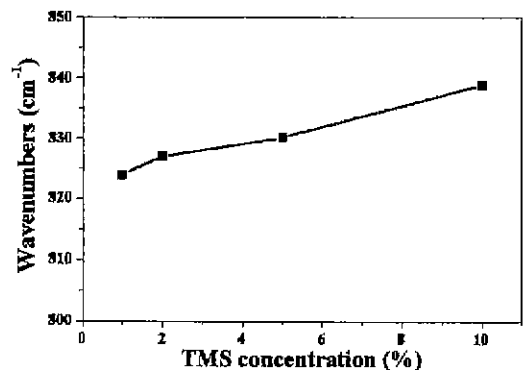


Fig. 4. Wavenumber of Si-C bond observed in FT-IR spectra for SiC powder as a function of TMS concentration (reaction temperature 1100°C, total flow rate : 1050 cc/min).

를 알아보기 위해 TEM 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. TEM 분석결과 수소 가스 유량 변

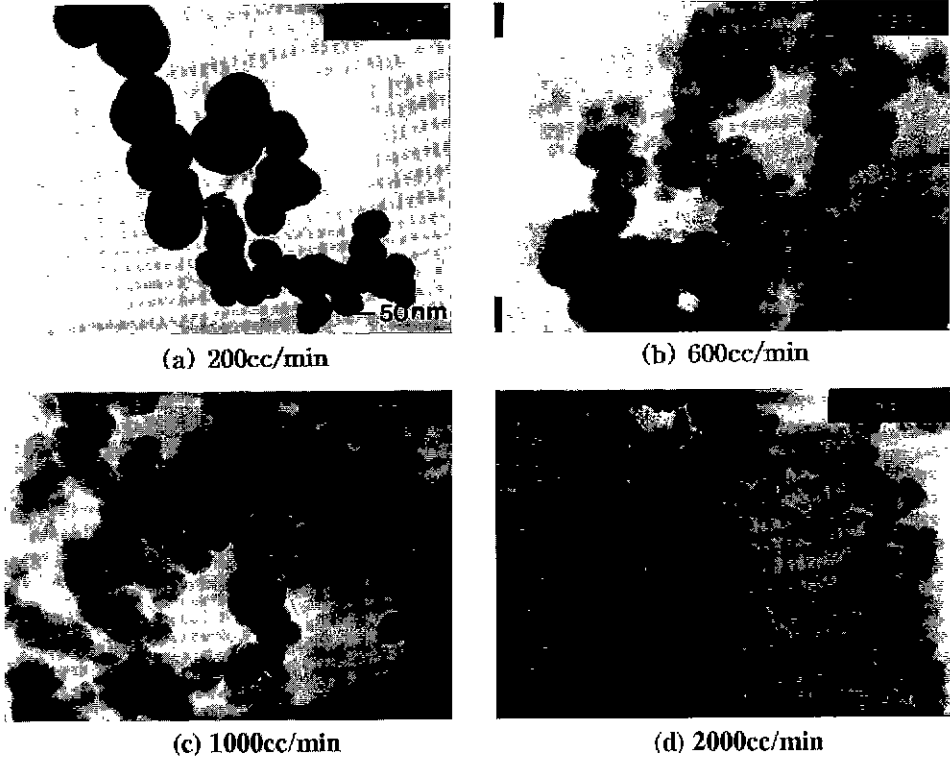


Fig. 5. TEM bright field images of SiC powder as a function of  $H_2$  flow rate (reaction temperature :  $1100^\circ\text{C}$ , TMS concentration : 2%).

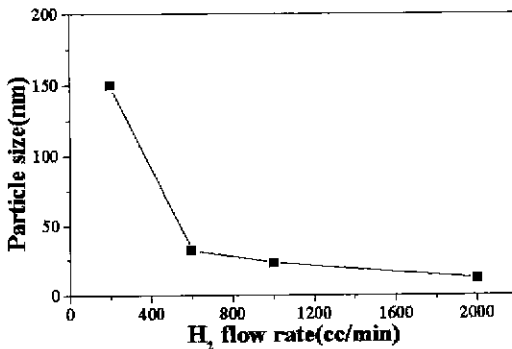


Fig. 6. Particle size of SiC powder as a function of  $H_2$  flow rate (reaction temperature :  $1100^\circ\text{C}$ , TMS concentration : 2%).

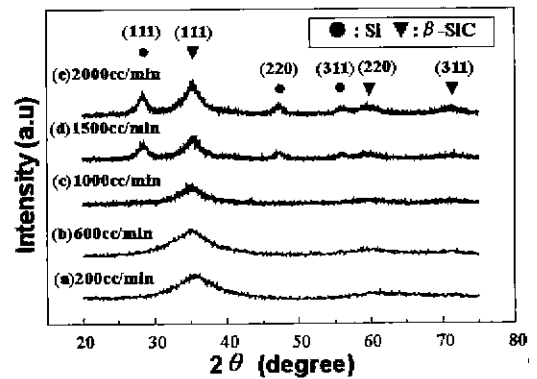


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of SiC powder as a function of  $H_2$  flow rate (reaction temperature :  $1100^\circ\text{C}$ , TMS concentration : 2%).

화에 따라 제조된 탄화규소분말의 형태는 전체적으로 균 일한 구형의 입자가 형성되었음을 알 수 있고 수소 가스 유량이 증가함에 따라 입자 크기가 감소하는 경향을 보 이며 수소 가스 유량이 2000 cc/min일때 입자 크기는 10~15 nm로 가장 작게 생성되었다. 그 이유는 다음과 같이 설명되어 질 수 있다. 일반적으로 입자의 크기는 기상에서의 핵생성속도에 의해 지배되며 핵생성속도에

영향을 미치는 변수로는 온도, 압력, 과포화도 등이 있고 특히, 과포화도는 지수적으로 관여하게 된다.<sup>9)</sup> 한편 과포 화도는 반응물의 분압과 비례관계에 있으므로 수소 가스 유량이 증가함에 따라 수소분압이 증가되고 이에 따른 과포화도의 증가로 인해 핵생성속도가 증가되어 미세한 입자가 생성되어진다고 생각된다. 이와 같은 결과는 TMS와 수소를 출발물질로 탄화규소분말 제조시 수소의

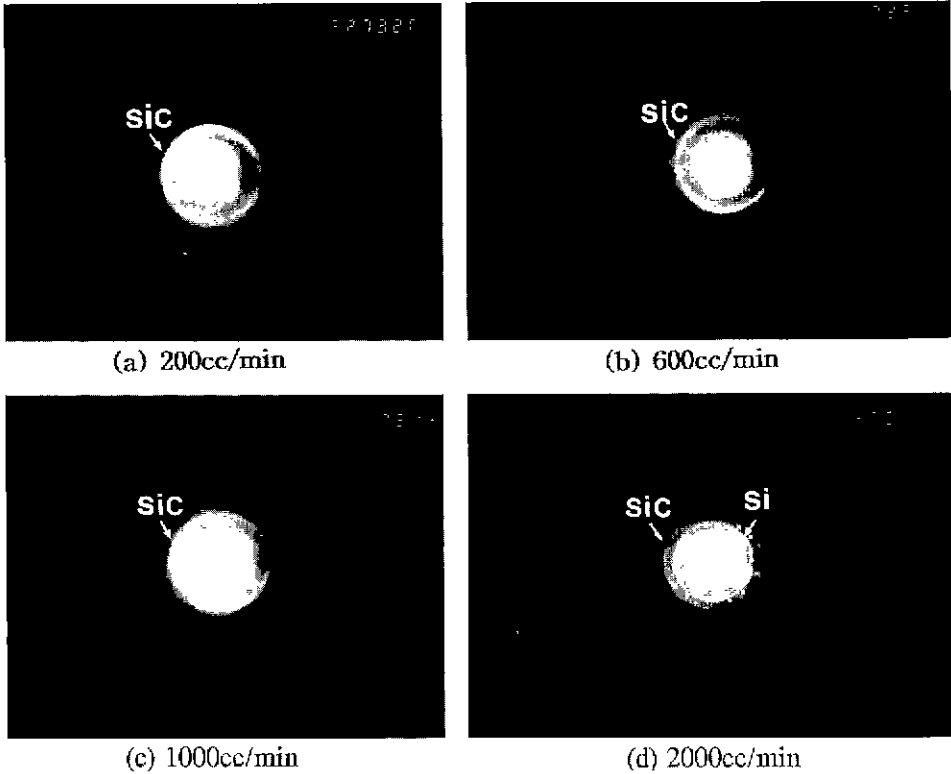


Fig. 8. TEM diffraction patterns of SiC powder as a function of H<sub>2</sub> flow rate (reaction temperature : 1100°C, TMS concentration : 2%).

양이 탄화규소입자 생성반응에 중요한 영향을 미치는 것으로 사료되므로 수소 유량의 변화가 탄화규소입자 생성 및 조성 변화에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

먼저 반응온도 1100°C, TMS 농도 2%인 조건에서 수소 가스 유량 변화에 따라 제조된 탄화규소분말의 결정상과 회절패턴을 알아보기 위해 XRD 분석과 TEM 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에 의하면 수소 가스 유량이 1000 cc/min 이하에서는  $\beta$ -SiC(111) peak만 관찰되었지만 1500 cc/min 이상에서는 (111), (220), (311)의  $\beta$ -SiC peak외에도 (111), (220), (311)의 Si peak이 함께 관찰되었고 결정성 또한 수소 가스 유량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 전자회절패턴의 형태도 수소 가스 유량이 증가함에 따라 결정화 경향이 증가함을 알 수 있고 수소 가스 유량이 2000 cc/min 이상에서는  $\beta$ -SiC의 패턴외에도 Si의 패턴이 함께 보이고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 수소의 양이 증가함에 따라 기상반응시 분해된 수소들에 의해 CH<sub>x</sub> 중들을 CH<sub>4</sub>로 탈착시킴에 따라 반응식 (2)에 의해 형성된 SiC(s) 보다는 반응식 (1)에 의해 형성된 Si(s) 형성반응이 우세하게 일어난 것으로 사료되고 TMS 농도의 영향에서 고찰된 결과와 잘 일치

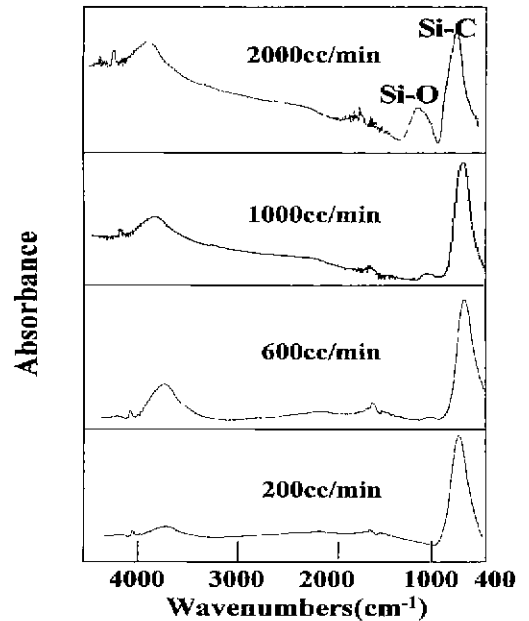


Fig. 9. FTIR spectra of SiC powders as a function of H<sub>2</sub> flow rate (reaction temperature : 1100°C, TMS concentration : 2%).

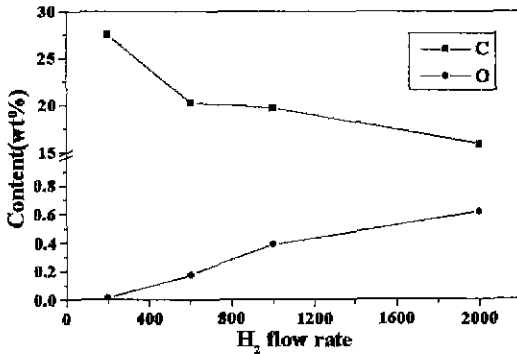


Fig. 10. Si and C Contents of SiC powder as a function of H<sub>2</sub> flow rate (reaction temperature : 1100°C, TMS concentration : 2%).

하고 있다

이와 같은 현상을 보다 더 자세히 알아보기 위해 EA 분석과 FTIR 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 9, 10에 나타내었다. EA 분석결과 수소 가스 유량이 증가함에 따라 탄소 함량의 감소 및 Si 함량의 증가를 보이며 FTIR 분석결과 Si-C bond는 별다른 차이가 없으나 Si-O bond의 강도는 증가하였다. 두가지 분석결과에 의해 알 수 있듯이 수소 가스 유량 증가에 따른 Si양의 증가 및 이들의 산화에 의한 Si-O bond 강도의 증가는 β-SiC외에 Si이 동시에 존재함을 직접적으로 보여주는 것이라 할 수 있다. 결과적으로 수소 가스 유량 증가는 탄화규소 분말의 입자크기를 감소시키지만 제조된 분말 중에 Si의 양을 증가시키므로 TMS-H<sub>2</sub> 계에서는 적정량의 수소가 필요함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 TMS 농도와 수소 가스 유량을 변화시켜 기상반응법으로 탄화규소분말을 합성하였으며 합성된 분말의 결정상, 입자크기 및 형태, 원자결합상태, 조성 등을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 낮은 TMS에서는 β-SiC와 Si 입자가 동시에 생성되었으나 TMS 농도 2% 이상에서는 β-SiC만 생성되었다.
2. 수소 가스 유량이 증가함에 따라 입자 크기는 감소하였고 보다 더 균일한 구형의 입자가 생성되었으나 수소 가스 유량이 1500 cc/min 이상에서는 β-SiC와 Si

입자들이 동시에 생성됨을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

1. 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).
2. Y. Okabe, J. Hojo and A. Kato, "Formation of Fine Silicon Carbide Powders by a Vapor Phase Method," *J. Less-Common Met.*, **68**, 29-41 (1979).
3. G. J. Vogt and D. S. Phillips, "Plasma Synthesis and Characterization of Ultrafine SiC," *Ceram. Powder Sci.*, edited by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner, **21**, 203-215 (1987).
4. 어경훈, 이승호, 유용호, 소명기, "기상합성법에 의한 β-SiC 초미분말 합성 및 특성," *요업학회지*, **35**(11), 1190-1196 (1998).
5. A. Kato, J. Hojo and Y. Okabe, "Formation of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides and Carbides by Vapor Phase Reaction," *Mem. the Fac. Eng., Kyushu University*, **41**(4), 319-334 (1981).
6. Y. Avigal and M. Schueber, "Characteristics of SiC film Prepared from TMS" *J. Cryst. Growth*, **9**, 127-131 (1971).
7. M. I. Baratkon, S. Besnainou and L. Merhari, "FT-IR Characterization and Abinitio Study of the Surface Species of a Nanosized SiC Powder," *Mater. Res. Soc.*, **351**, 381-386 (1994).
8. 김영욱, "Development of Silicon Nitride Ceramics and their Applications," *요업재료의 과학과 기술*, **8**(2), 150-156 (1993).
9. A. Kerber, R. Dietrich and R. Ibendahl, "Free Carbon Analysis and Oxidation Behaviour of Fine Silicon Carbide Particles," *Ceram. Pow. Proc. Sci.*, edited by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner, 359-367 (1988).
10. R. Jaschek, B. Blumenthal, J. Root, J. Breindel and G. S. Fischman, "Property Changes in an Alpha Silicon Carbide Powder by Annealing in Hydrogen Rich Atmospheres," *Ceram. Pow. Proc. Sci.*, edited by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner, 657-664 (1988).