

기상반응에 의한 Si₃N₄ 미세분말의 합성

유용호 · 어경훈 · 소명기
강원대학교 재료공학과
(1999년 8월 23일 접수)

Synthesis of Ultrafine Silicon Nitride Powders by the 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 August 23, 1999)

초 록

SiH₄와 NH₃ 가스혼합물을 이용한 기상반응법에 의해 질화규소분말을 합성하였다. 반응온도, NH₃/SiH₄ 비, 총유량을 변화시켰으며 제조된 분말을 X-ray, TEM, FT-IR, EA등으로 분석하였다. 제조된 질화규소분말은 비정질이었고 평균입경은 약 100 nm 정도임을 알 수 있었다. TEM 분석 결과, 입경은 반응온도와 총유량이 증가함에 따라 감소하였다. 제조된 비정질 질화규소분말을 2시간 동안 1400°C의 질소분위기 하에서 결정화시켰을 때 NH₃/SiH₄비 0.2에서는 α-Si₃N₄로 결정화가 완전히 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Silicon nitride powders were synthesized by the vapor phase reaction using SiH₄-NH₃ gaseous mixture. The reaction temperature, ratio of NH₃ to SiH₄ gas and the overall gas quantity were varied. The synthesized powders were characterized using X-ray, TEM, FT-IR and EA. The synthesized silicon nitride powders were in amorphous state, and the average particle size was about 100 nm. TEM analysis revealed that the particle size decreased with increasing reaction temperature and gas flow quantity. As-received amorphous powders were annealed in nitrogen atmosphere at 1400°C for 2 h. then the powders were completely crystallized at 0.2 ratio of NH₃ to SiH₄.

Key words : Vapor phase reaction of Si₃N₄ powder, NH₃/SiH₄ ratio, Reaction temperature, Crystallization

1. 서 론

질화규소는 강한 공유결합물질로서 고온강도, 부식저항, 열충격저항, 내마모성등이 우수하여 탄화규소와 함께 고온 구조재료로서 가장 널리 산업분야에 적용되어지고 있는 세라믹스 중의 하나이다. 그러나 강한 공유결합으로 인해 Si와 N의 확산속도가 낮기 때문에 소결이 어려운 난소결성물질로 알려져 있다. 이러한 이유로 많은 연구가 주로 우수한 소결성을 가지는 미세한 분말 제조에 관심이 집중되고 있다. 미세한 질화규소분말을 제조하는 방법에는 직접질화법, 환원질화법, 기상반응법, 이미드열분해법등이 있으며^{1~6)} 그 중 기상반응법이 좁은 입도분포를 가지면서 고순도의 미세분말을 제조할 수 있는 방법이라고 보고되고 있다.⁷⁾ 일반적으로 기상반응법에 의해 질화규소분말을 합성함에 있어서 Si의 원료로는 SiCl₄나 SiH₄가 이용되고 있으며 N의 원료로서는 NH₃가 널리 이용되고 있다. 또한 질화규소분말을 이용한 고성능 내화재부품을 제조하기 위해서는 양질의 소결용 원료 분말 즉 미세하면서 균일한 비정질 분말로서 불순물의 함량

이 0.1%이하가 되는 질화규소분말을 제조하는 것이 바람직하다고 보고하고 있다.⁶⁾ 한편 SiCl₄를 사용하는 경우에는 Chlorine (Cl)이 소결시 이론밀도 및 경도, 고온강도등의 특성에 나쁜 영향을 미치므로 SiH₄와 NH₃을 이용하는 기상반응법이 불순물 없는 즉 고순도의 분말을 합성하는 가장 적당한 방법으로 보고 되어 있다.⁷⁾ 그러나 위와 같은 SiH₄와 NH₃를 사용하여 기상합성법으로 미세한 질화규소 분말을 합성한 연구사례는 Prochazka⁶⁾등을 제외하면 현재까지 거의 전무한 상태이다. 본 연구에서는 SiH₄와 NH₃를 이용한 기상반응법으로 미세한 질화규소분말 제조시 반응 온도, 총유량, NH₃/SiH₄ 비의 영향 및 NH₃/SiH₄ 비가 결정화거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 합성방법

본 실험에서는 SiH₄와 NH₃가스를 출발물질로하여 기상합성장치⁸⁾를 이용하여 질화규소분말을 합성하였다. 질화규소

Table 1. Experimental Conditions for Synthesis of Si₃N₄ Powder

Parameter	Condition
Reaction gas	NH ₃ and SiH ₄
Temperature	800-1200°C
NH ₃ /SiH ₄ ratio	0.2-2
Total flow rate	200-400 cc/min

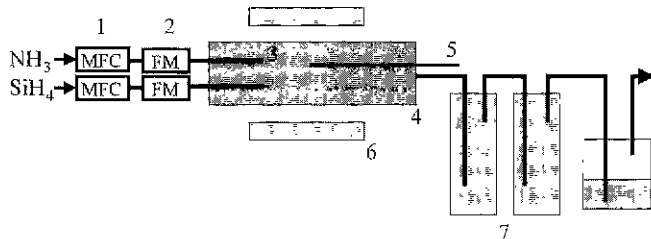


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

- 1. Mass Flow Controller
- 2. Flowmeter
- 3. Alumina tube : I.D-4 mm, 300 L
- 4. Alumina tube : I.D-23 mm, 1000 L
- 5. Thermocouple
- 6. Furnace
- 7. Collector

분말 합성에 대한 실험조건과 반응장치를 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다. 기상합성장치를 이용한 질화규소분말의 합성방법은 다음과 같다. 먼저 반응관내의 불순물을 제거하기 위해 고순도질소 (99.99%)를 이용하여 반응관을 계속 purging하면서 원하는 반응온도까지 승온시킨 후 반응온도가 일정하게 유지되었을 때 반응물질인 SiH₄와 NH₃을 반응관내로 동시에 유입시켜 질화규소분말을 합성하였으며 기상합성장치는 크게 반응로, 가스조절부(MFC, flowmeter), 포집부등으로 구성되어 있다. 모든 반응조건은 대기압상태이며 출발물질을 반응관 내부로 유입시키는 알루미늄관은 내경 4 mm, 길이 300 mm이고 반응관으로 사용된 알루미늄관은 내경 23 mm, 길이 1000 mm인 99.8%의 고순도 알루미늄 튜브로 SiC발열체 내부에 장입하여 사용하였다. 반응로의 온도는 R-type열전대를 이용하여 측정하였다. 합성된 분말은 플라스크와 알루미늄 튜브에서 자연 침전에 의해 포집하였다.

2.2. 분석방법

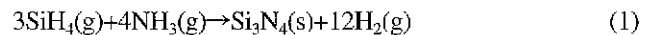
합성된 질화규소분말의 여러 특성을 알아보기 위해 XRD, TEM, FT-IR, EA등을 이용하였다. 모든 질화규소분말은 2 시간 동안 합성한 후 반응을 종료시켰으며 반응관의 온도가 상온까지 냉각된 상태에서 얻어진 분말을 포집하여 건조로에서(120°C) 충분히 건조시킨 후 특성평가를 행하였다. 먼저 합성된 질화규소분말의 상변화 및 결정성을 확인하기 위하여 XRD분석 (Philips 1710)을 행하였고 합성된 질화규소분말의 원자결합 상태를 알아보기 위하여 FTIR (FTS-60, 제조사: BIO-RAD)를 이용하여 분석하였다. 합성된 질화규소분말의 결정상, 입자의 모양 및 크기등을 관찰하기 위하여

TEM분석 (JEM-200CS, 제조사:Jeol)을 이용하였으며 평균입도는 TEM 사진을 image analyzer를 통하여 분석하였다. 합성된 질화규소 분말의 조성을 조사하기 위해 EA (Elemental Analyzer, 제조사-Carlo Erba) 분석을 행하였으며 측정 방법은 일정한 양(2.5 mg)을 측정하여 수분이 완전히 제거되도록 건조시킨 후 He 분위기하에서 시료를 연소시켜 C, H, N, O 함량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도의 영향

반응온도 변화에 따른 XRD분석 결과(Fig. 2). 제조된 분말은 모든 온도 조건에서 비정질이었다. NH₃/SiH₄ 비 0.5, 총유량 1000 cc/min인 조건에서 반응온도 변화에 따라 제조된 질화규소분말의 입자크기 및 입자의 형태를 알아보기 위해 TEM 분석을 행하였으며 회절패턴 및 명시야상 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 회절패턴 결과를 보면 비정질로서 XRD결과와 일치하고 있으며 명시야상 결과를 보면 입자의 형태는 구형이었으며 입자의 크기는 약 100 nm정도였고 반응온도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소함을 보이고 있다. 그 이유는 생성물인 중간화합물이 온도가 증가함에 따라 열분해되는 정도가 증가하였기 때문이다. 이를 보다 자세히 알아보면, 일반적으로 질화규소분말은 SiH₄와 NH₃가 다음과 같이 반응하여 형성되어진다.



그러나 위 반응의 표준자유에너지는 매우 높아서 반응이 한 단계로 일어날 가능성은 거의 없게 된다.⁶⁾ 결국 중간화합물이 형성되는 연속된 반응에 의해 최종적으로 질화규소분말이 형성됨을 알 수 있다. 그러므로 반응온도가 증가함에 따라 형성된 비정질 중간화합물의 열분해정도가 증가되

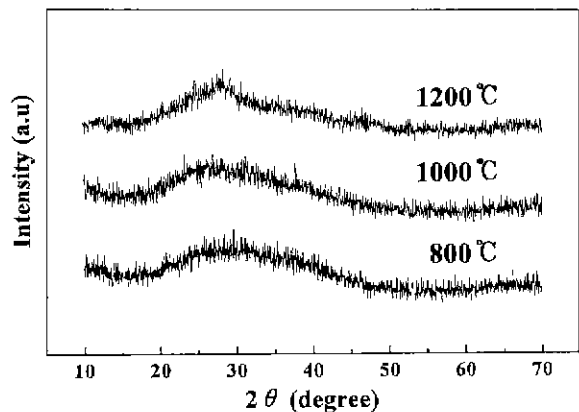


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Si₃N₄ powder as a function of reaction temperature at constant ratio of NH₃ to SiH₄ (0.5) and total flow rate of 400 cc/min.

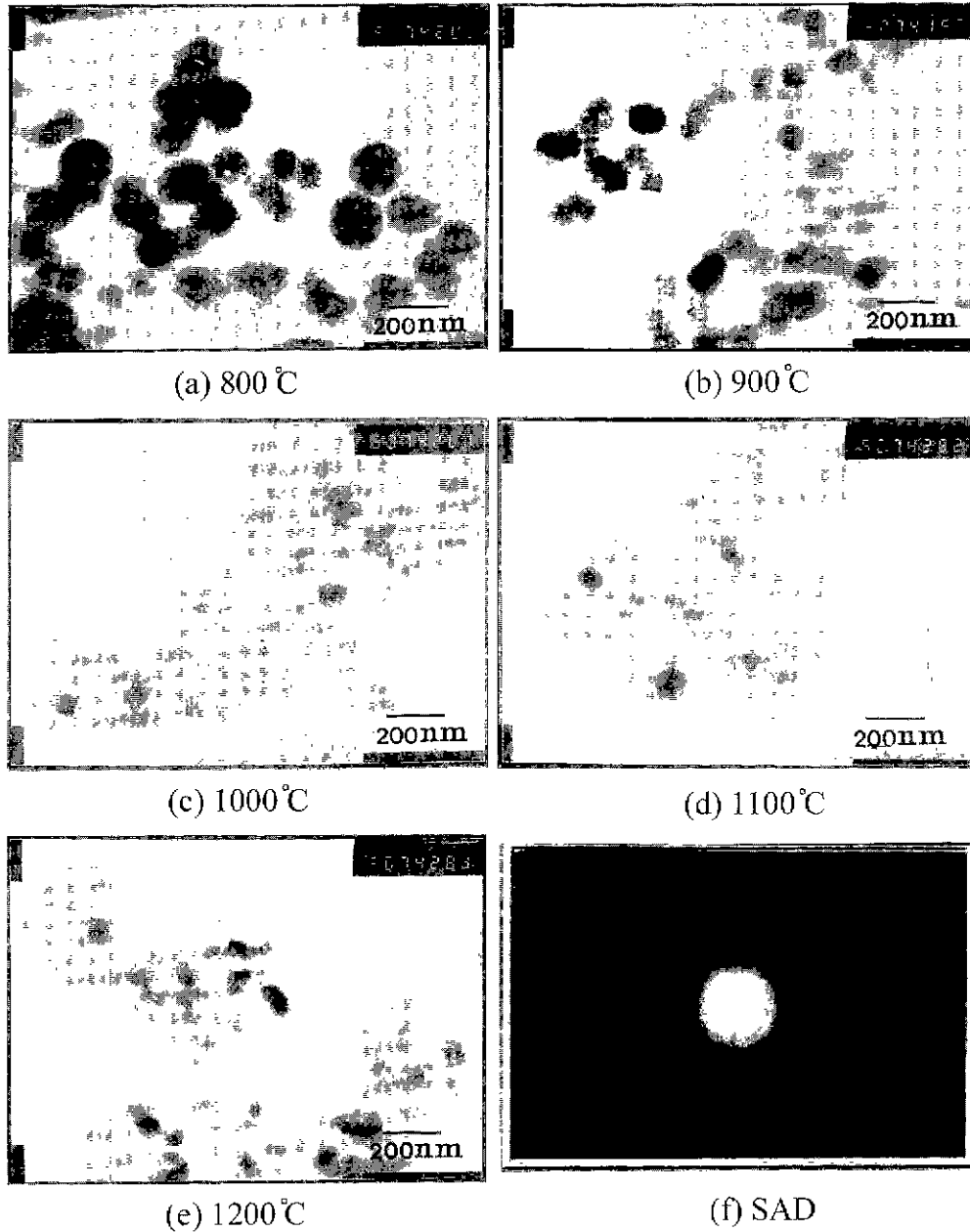


Fig. 3. TEM bright field images and TEM diffraction patterns of Si₃N₄ powder as a function of reaction temperature at constant ratio of NH₃ to SiH₄ (0.5) and total flow rate of 400 cc/min.

어 입자 크기는 감소하게 된다. Fig. 4는, NH₃/SiH₄ 비 0.5, 총유량 1000 cc/min인 조건에서 반응온도 변화에 따라 제조된 질화규소분말의 함량 변화를 보이고 있다. 그림에서 보듯이 N의 함량은 약 30 wt%, Si의 함량은 약 70 wt%로 거의 변화가 없지만 H의 함량은 약 0.5 wt%에서 약 0.1 wt%로 온도가 증가함에 따라 감소함을 보이고 있다. N와 Si의 함량변화가 없는 이유는 NH₃/SiH₄ 비가 일정하였기 때문이고 H의 함량이 감소한 이유는 중간화합물의 열분해정도가 온도가 증가함에 따라 증가하였기 때문이다. 이는 온도증가의 따른 열분해 증가로 인해 H 함량 감소뿐만 아니라 앞의 입자크기 감소에 대해서도 간접적으로 증명하는 결

과라 생각된다.

3.2. 총유량과 NH₃/SiH₄ 비의 영향

반응온도 900°C, NH₃/SiH₄ 비 0.5인 조건에서 총유량 변화에 따라 얻어진 질화규소분말의 특성을 알아보기 위해 TEM 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 입자의 형태는 구형이었으며 입자 크기는 총유량이 증가함에 따라 감소함을 보이고 있다. 이는 반응시 핵생성과 핵성장이 동시에 일어나므로 과포화도가 높아질수록 핵생성이 우세하게 일어나 핵성장이 억제되었기 때문이다.⁹⁾ 결국 총유량이 증가함에 따라 많은 핵들이 형성되

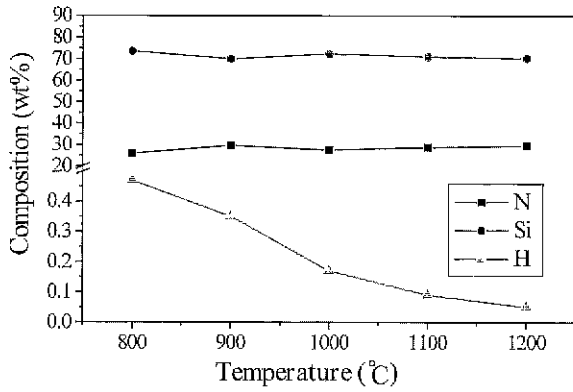


Fig. 4. Chemical composition of Si₃N₄ powder as a function of reaction temperature at constant ratio of NH₃ to SiH₄ (0.5) and total flow rate of 400 cc/min.

어 입자 크기를 감소시킨 것으로 사료된다.

반응온도 900°C, 총유량 400 cc/min 인 조건에서 NH₃/SiH₄ 비 변화에 따라 얻어진 질화규소분말의 원자 결합상태와 조성비를 알아보기 위해 FT-IR분석과 EA분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. FT-IR 분석결과 NH₃/SiH₄ 비 변화에 따라 제조된 질화규소분말 중 500 cm⁻¹부근과 1000 cm⁻¹부근에서의 Si-N bond는 특별한 변화가 없었지만 2200 cm⁻¹부근에서의 Si-H bond와 600

cm⁻¹부근에서의 Si-Si bond는 NH₃/SiH₄ 비가 증가함에 따라 감소함을 보이고 있다. 이는 반응물 중 SiH₄의 상대적인 비가 증가하여 반응에 보다 더 많이 관여하였기 때문이다. Fig. 7의 EA 분석결과에서도 NH₃/SiH₄ 비가 증가함에 따라 N의 함량은 약 20 wt%에서 45 wt%로 증가하였지만 Si의 함량은 약 80 wt%에서 55 wt%로 감소하였고 이는 앞의 FT-IR의 결과와도 일치함을 알 수 있다. 즉 NH₃/SiH₄ 비가 감소함에 따라 Si 함량이 많은 중간화합물이 형성된 것으로 사료된다.

3.3. 질소분위기하에서 결정화의 영향

제조된 비정질 질화규소분말의 결정화거동을 알아보기 위해 질소분위기 1400°C에서 2시간동안 결정화하였다. 일반적으로 질화규소분말의 결정화온도는 1490°C로 알려져 있으나 조성과 bonding의 차이로 인해 달라질 수 있기 때문에 그 보다 낮은 온도조건에서 결정화를 시도하였다. 반응온도 900°C, 총유량 400 cc/min인 조건에서 NH₃/SiH₄비를 변화시켰을 때 얻어진 질화규소분말의 결정화 특성을 알아보기 위해 XRD분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. NH₃/SiH₄ 비가 0.2인 조건에서 합성된 비정질 분말은 1400°C의 온도에서 2시간 열처리하였을 때 α-Si₃N₄로 완전히 결정화되었지만 NH₃/SiH₄ 비가 2인 조건에서 합성된 비

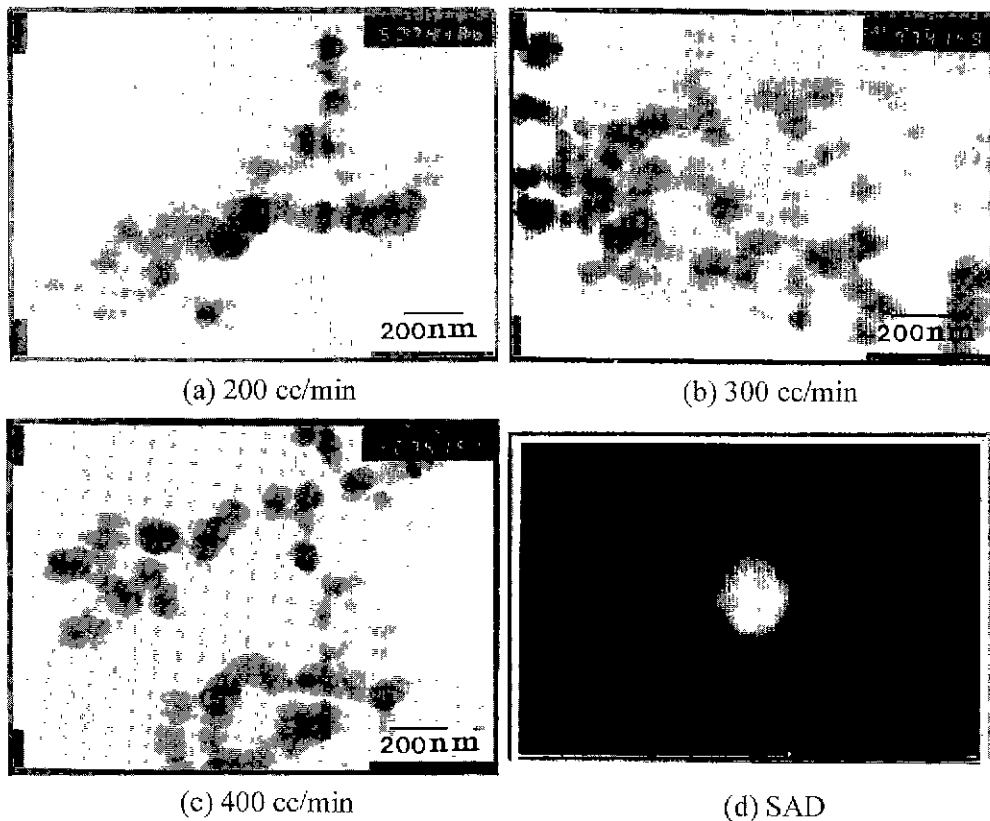


Fig. 5. TEM bright field images and TEM diffraction patterns of Si₃N₄ powder as a function of total flow rate at constant ratio of NH₃ to SiH₄ (0.5) and temperature of 900°C.

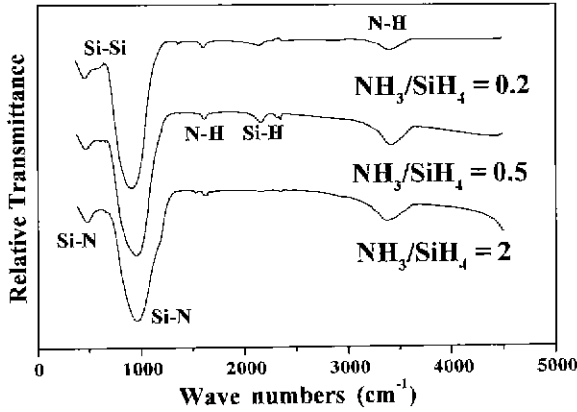


Fig. 6. FTIR desorption spectrum of Si₃N₄ powder as a function of NH₃/SiH₄ ratio at constant temperature of 900°C and total flow rate of 400 cc/min.

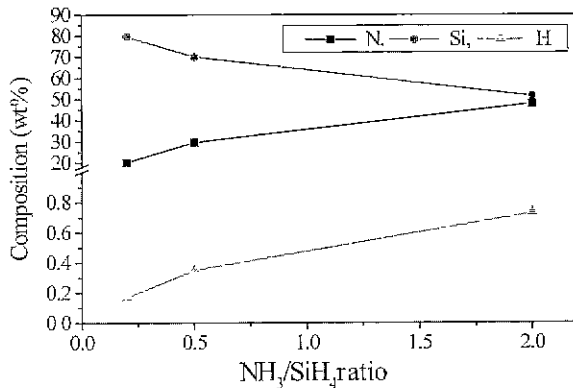


Fig. 7. Chemical composition of Si₃N₄ powder as a function of NH₃/SiH₄ ratio at constant temperature of 900°C and total flow rate of 400 cc/min.

정질 분말은 같은 온도와 시간동안에 거의 결정화가 이루어지지 않았다. NH₃/SiH₄비의 영향은 앞 절에서 EA 및 FT-IR 분석결과에서 알 수 있듯이 NH₃/SiH₄ 비가 0.2인 조건에서 합성된 분말의 Si 함량은 NH₃/SiH₄ 비가 2인 조건에 비해 증가하였고 또한 Si-Si bond도 증가하는 경향을 나타낼 수 있었다. Si-Si bond의 길이는 2.3 Å으로 Si-N bond의 길이 1.7 Å보다 길기 때문에 결합력이 약해 원자의 이동도가 증가되어 Si-Si bond가 증가된 중간화합물에서는 결정화가 보다 용이하게 이루어진 것으로 해석된다.

NH₃/SiH₄ 비가 2와 0.2인 경우에서 제조된 분말의 결정화 전·후 조성의 변화를 알아보기 위해 EA분석을 행하였으며 이를 Table 2에 나타내었다. NH₃/SiH₄ 비가 2인 경우, N의 함량은 감소하였고 Si의 함량은 증가함을 보이고 있는데 이는 과잉의 N이 NH₃로 제거된 것으로 사료된다. 이와 반대로 결정화가 완전히 이루어진 NH₃/SiH₄ 비가 0.2인 경우, N의 함량은 증가하였고 Si의 함량은 감소함을 보이고 있는데 이는 과잉의 Si이 SiH₄로 제거된 것으로 생각되어지고 이론함량에 접근하고 있음을 알 수 있다.

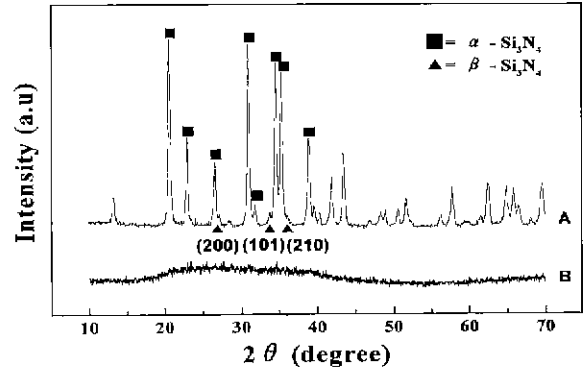


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Si₃N₄ powder as a function of NH₃/SiH₄ ratio after annealing for 2 h. A : NH₃/SiH₄ ratio=0.2 B : NH₃/SiH₄ ratio=2 (temperature : 900°C, total flow rate : 400 cc/min)

Table 2. Dependence of Chemical Composition on Annealing (wt%)

Ratio	crystallizaion	N	Si	H
NH ₃ /SiH ₄ =2	Before crystallizaion	47.82	51.44	0.73
	After crystallization for 2 h	35.25	64.51	0.24
NH ₃ /SiH ₄ =0.2	Before crystallization	20.18	79.65	0.17
	After crystallization for 2 h	40.97	58.93	0.10

4. 결 론

NH₃와 SiH₄ 가스 유량을 변화시켜 기상반응법으로 질화규소분말을 합성하였으며 합성된 분말의 결정상, 입자크기 및 형태, 원자결합상태, 조성등을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 반응온도 800~1200°C인 경우, 제조된 질화규소분말은 거의 구형의 비정질 분말로서 평균 입경이 약 100 nm정도 이었다.
2. 입자의 크기는 반응온도와 총유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다.
3. 제조된 질화규소분말을 2시간 동안 1400°C의 질소분위기하에서 결정화시켰을 때 NH₃/SiH₄비가 0.2인 경우에는 α-Si₃N₄로 결정화가 완전히 일어났으며 NH₃/SiH₄비가 2인 경우에는 Si₃N₄로 결정화가 거의 일어나지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학기술연구원 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. K. Hirao, Y. Miyamoto and M. Koizumi, "Synthesis of

- Silicon Nitride by a Combustion Reaction under High Nitrogen Pressure." *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(4), c60-c61 (1986).
2. R. J. Lumbey, Method of Manufacturing Silicon Nitride, U. S. Patent No. 3, 591, 337, July 6. (1971).
 3. K. Komeya and H. Inoue, "Synthesis of the α -Form of Silicon Nitride from Silica," *J. Mater. Sci.*, 10(7), 1243-46 (1975).
 4. K. S. Mazdiyasm and C. M. Cooke, "Synthesis, Characterization and Consolidation of Si_3N_4 obtained by Ammonolysis of SiCl_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(12), 628-33 (1973).
 5. K. Kasai, S. Nagata, T. Arakawa and T. Tsukidate, "Synthesis of Si_3N_4 powder by Thermal Decomposition of $\text{Si}(\text{NH})_2$ and Sintering Properties," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6 (9-10), 1278-88 (1985).
 6. S. Prochazka and C. Greskovich, "Synthesis and Characterization of a pure Silicon Nitride powder." *Am. Ceram. Bull.*, 57(6), 579-86 (1978).
 7. M. F. Yan, R. M. Cannon, H. K. Bowen and U. Chowdry, "Effects of Grain Size Distributions on Sintered Density." Rep. No. 7. *Ceram. Proc. Res. Lab., M. I. T.* (1981).
 8. A. Kato, J. Hojo and Y. Okabe, "Formation of Ultrafine powders of Refractory Nitrides and Carbides by Vapor Phase Reaction," *Memours of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 41(4), 319-34 (1981).
 9. 어경훈, 이승호, 유용호, 소명기, "기상합성법에 의한 β - SiC 초미분말 합성 및 특성," *요업학회지*, 35(11), 1190-1196 (1998).