

## 기상반응에 의한 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합 분말의 제조 및 결정화

김형인 · 최재문 · 김 석 · 소명기

강원대학교 신소재공학과  
(2000년 8월 29일 접수)

### Synthesis and Crystallization of Fine SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Powders by the Vapor Phase Reaction

Hyung-In Kim, Jae-Moon Choi, Suk Kim and Myoung-Gi So

Department of the Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea

(Received August 29, 2000)

#### 초 록

본 연구에서는 기상 반응법을 이용하여 TMS(Tetramethylsilane:Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)와 NH<sub>3</sub> 그리고 H<sub>2</sub>의 혼합기체로 부터 반응 온도 1000~1200°C 및 입력비(NH<sub>3</sub>/Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 1~3의 조건에서 초미분의 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합 분말을 합성하였다. 합성되어진 복합 분말들의 결정상의 변화와 평균 입경을 알아보기 위해 XRD와 TEM 분석을 행한 결과, 구형의 비정질 분말이 형성되었으며, 입자의 크기는 약 70~130 nm이었다. 입자의 크기는 입력비에 관계없이 거의 일정하였으나 반응 온도가 증가함에 따라서 감소하였다. FT-IR과 EA 분석 결과, 합성되어진 분말은 Si, N, C, 그리고 H로 이루어진 화합물임을 확인할 수 있었다. 또한 입력비가 다른 조건에서 합성되어진 분말을 N<sub>2</sub> 분위기하에서 1550°C로 2시간 열처리를 행한 결과, 낮은 입력비인 경우 β-SiC, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결정상들이 혼재하였으나, 높은 입력비인 경우는 결정화 후 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상만이 존재하였다.

#### ABSTRACT

In this study, ultrafine SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite powders were synthesized by vapor phase reaction using TMS(Tetramethylsilane: Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> gases under the reaction conditions of the reaction temperature 1000~1200°C and the input ratio (NH<sub>3</sub>/Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 1~3. XRD and TEM were used to analysis the crystalline phase and the average particle size of the synthesized composite powders. It was found that the obtained powders under the considering conditions were all amorphous and spherical and the particle size was about 70~130 nm. The particle size was kept constant regardless of the input ratio, but it was decreased with increasing the reaction temperature. As the results of FT-IR and EA analysis, it was found that the synthesized powders had been formed the compounds composed of Si, N, C and H. After the synthesized composite powders of different input ratio were heat-treated for 2 hours at 1550°C in N<sub>2</sub> atmosphere, crystalline β-SiC, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phases were coexisted in case of low input ratio, while only crystalline α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase was appeared in case of high input ratio.

**Key word :** Ultrafine composite powder, α-SiC, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Chemical Vapor Deposition (CVD)

#### 1. 서 론

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 강한 공유결합 물질로서 고온강도, 부식저항, 열충격저항, 내마모성 등이 우수하여 자동차부품, 절삭공구, 기계부품, 공구재료 등의 내열 구조용 세라믹으로 이용되고 있지만<sup>1-5)</sup> 파괴인성이 비교적 낮기 때문에 이를 개선하기 위하여 여러 가지 연구가 진행 되어지고 있으며, 그 중 하나의 방법이 탄화규소를 분산시키는 방법이다.<sup>6)</sup> SiC는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 같이 강한 공유결합 물질로서 우수한 고온 안정성과 내산성이 우수하며 크립(creep)과 응력파괴에 대한 우수한 저항성과 높은 열전도도 및 낮은 열팽창계수를 가지기 때문에 우수한 열충격성을 가지고 있다.<sup>7-11)</sup> 이러한 SiC를 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 분산하여 가압 소결된 복합소결체는 질화규소 단독으로 사

용되었을 때보다 고온강도, 열충격저항성과 열전도도가 더 우수하다고 보고되고 있다.<sup>12)</sup> 현재 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체의 대부분은 mechanical mixing이나 infiltration 방법을 이용하여 제조되는데 주로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix 내에 SiC를 입자, 휘스커, 또는 섬유형태로 첨가하여 파괴강도 및 파괴인성의 증가를 꾀하고 있다. 그러나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiC는 강한 공유결합성 물질이기 때문에 Si와 N의 확산속도가 낮아 소결이 어려운 난소결성 물질로 알려져있다. 그러므로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiC의 난소결성을 개선하고 우수한 복합체를 제조하기 위해 우선 근본적으로 출발원료를 이상적 분체에 가까운 고순도의 미세 분말로 해야 할 필요가 있다. 이러한 고순도 비산화 분말을 제조하기 위해서는 고상법, 액상법, 그리고 기상법 등이 있는데 그 중에서 기상합성법이 가장 적합하다고 보고되고

있다. 따라서 본 연구에서는 기상 반응법을 이용하여 SiC를 분산시키지 않고 원료 분말 자체를  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC 복합 분말로 제조하여 mechanical mixing시 발생될 수 있는 오염을 방지하고 원료 분말의 고순도를 통하여 우수한 물성을 얻고자 하였다. 이와 같은 복합 분말을 제조하기 위하여 반응 원료로서 TMS(Tetramethylsilane:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )와  $\text{NH}_3$  그리고  $\text{H}_2$ 의 혼합 기체를 이용하였으며 반응온도와 입력비 ( $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) 변화에 따른 입자들의 특성변화를 알아보 고자 하였다. 또한 제조되어진 분말의 결정화 거동도 함께 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 TMS,  $\text{NH}_3$  그리고  $\text{H}_2$  가스를 출발 물질로 하였으며, 튜브형 기상 합성 장치를 이용하여 탄화규소-질화규소 복합분말을 제조하였다. 본 연구에서 이용되어진 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. TMS는  $\text{N}_2$  가스를 이용하여 bubbling하여 반응관내에 유입시켰으며, TMS의 농도는  $\text{N}_2$  가스의 유량 조절에 의해 제어하였다. 또한  $\text{NH}_3$  가스는  $\text{H}_2$  가스와 혼합하여 유입하였으며, 반응온도  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ , 입력비 1~3으로 각각 변화시켰으며, 총유량은  $700\text{ cc/min}$ 으로 유지하였다. 합성되어진 분말은 각 반응온도에서 2시간 동안 합성후 반응을 종결하였고, 반응관의 온도가 상온까지 냉각된 상태에서 얻어진 복합 분말을 포집하여 특성 평가를 하였으며, 또한  $1550^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안  $\text{N}_2$  분위기에서 열처리를 하여 XRD를 통해 분말의 결정상을 확인하였다.

합성된 분말의 원자결합 상태를 알아보기 위하여 FT-IR (Fourier Transform-Infrared spectrometry, 제조사 : BIO-RAD)를 이용하였으며, 입자의 모양과 크기 등을 관찰하기 위하여 TEM(제조사 : Jeol)을 사용하여 분석하였다. 또한 EA (Elemental Analyzer, 제조사 : Carlo Erba)를 이용하여 합

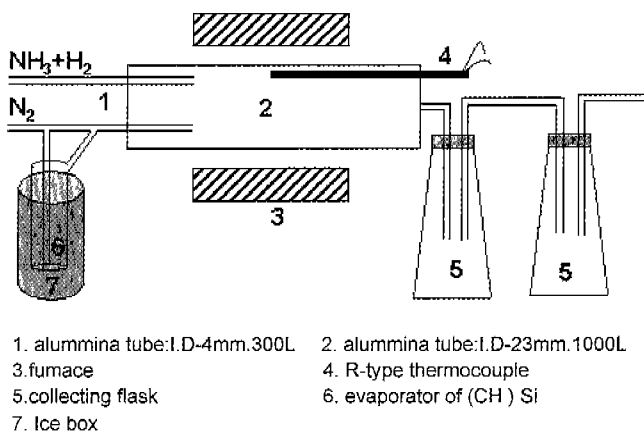


Fig. 1. Configuration of reactors for synthesis of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite powders.

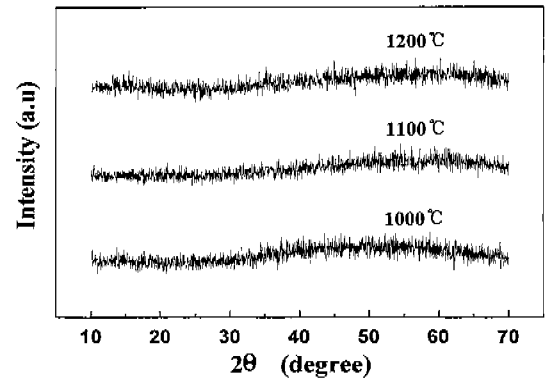


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthesized powders as a variation of reaction temperature. ( $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4 = 1$ , total gas flow :  $700\text{ cc/min}$ ).

성 분말의 조성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응온도의 영향

총유량  $700\text{ cc/min}$ , 입력비( $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )가 1인 조건에서 반응온도를  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 반응온도의 영향을 알아 보았다. 합성되어진 복합분말의 결정상을 살펴보기 위하여 XRD를 행하였으며, Fig. 2에 보이듯이 반응 온도에 관계 없이 모두 비정질을 나타내었다. 또한 TEM 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 그림에서 알 수 있듯이 비교적 균일한 구형의 분말이 얻어졌으며 입자의 크기는 약  $70\sim 130\text{ nm}$  정도로 반응온도가 점차 증가함에 따라 입자의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다.

반응 온도에 따라 입자의 크기가 감소되는 것은 일정한 총유량 하에서 반응온도가 증가함에 따라 핵성장속도가 핵 생성속도 보다 느리기 때문에 핵성장속도가 전체 반응 속도를 지배하게 되어 핵생장이 억제되어 입자의 크기가 작아지게 되는 것으로 사료되어지며 또한 반응이 진행되면서 생성되어진 입자가 온도가 증가함에 따라 합성되어진 비정질 분말의 열분해 효과가 증대되어 입자의 크기 감소에 영향을 미친 것으로 사료된다.

이렇게 합성되어진 복합분말의 원자 결합상태를 알아보기 위해 FT-IR 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도의 변화에 따라 얻어진 분말의 FT-IR 흡수 스펙트럼 결과를 살펴보면,  $500\text{ cm}^{-1}$ 과  $960\sim 980\text{ cm}^{-1}$  부근에서 Si-N bond,  $810\sim 838\text{ cm}^{-1}$  부근에서 Si-C bond,  $1500\text{ cm}^{-1}$  부근에서 N-H bond,  $2100\text{ cm}^{-1}$  부근에서 Si-N bond가 관찰되었으며, FT-IR 결과에 따라 반응 온도 변화에 따른 복합 분말이 Si-N bond, Si-C bond, Si-H bond, N-H bond로 이루어진 것을 알 수 있었고, 위의 결과에 의해 Si, N, C, H가 모두 함유되어 있는 복합 분말이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

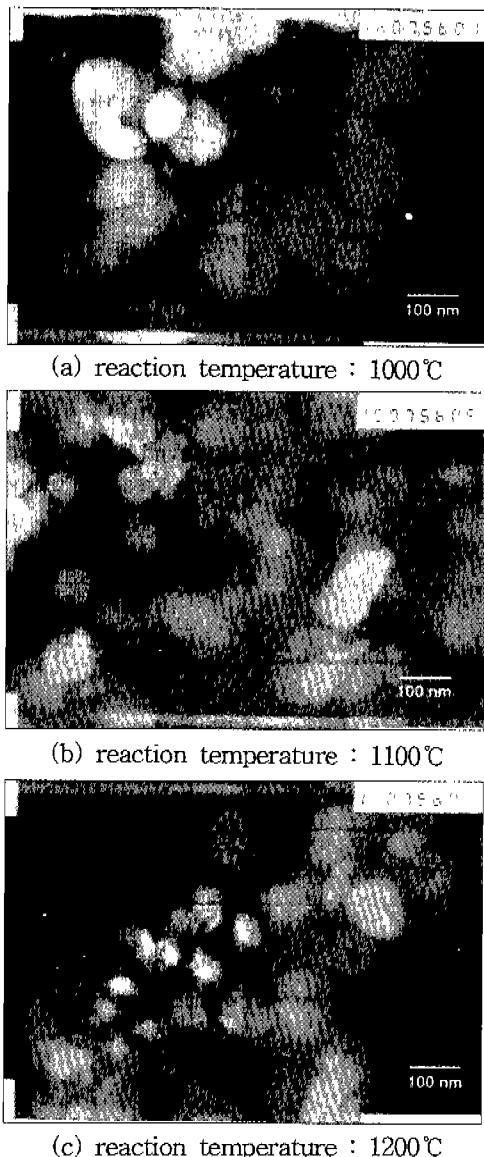


Fig. 3. TEM photomicrograph of synthesized powders as a variation of reaction temperature. ( $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4 = 1$ , total gas flow : 700 cc/min).

### 3.2. 입력비의 영향

기상합성장치를 이용하여 반응온도 1200°C, 총유량 700 cc/min인 조건에서 입력비를 변화시켜 복합분말을 제조하였다. 제조되어진 분말의 결정상을 알아보기 위하여 XRD 분석 결과에 의하면 Fig. 5에 나타난 바와 같이 입력비에 관계없이 모두 비정질이였으며 또한 Fig. 6의 TEM 사진을 통해서 알 수 있듯이 생성되어진 입자의 형태는 대체적으로 균일한 구형이였으며 입자의 크기는 약 70~80 nm 정도의 미세한 입자가 형성되었고  $\text{NH}_3$  농도의 증가에 불구하고 입자의 크기는 거의 일정함을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 다음과 같이 설명될 수 있다. 일반적으로 기상법에 의한 분말 제조시 입자의 크기를 결정하는 핵생성속도와 성

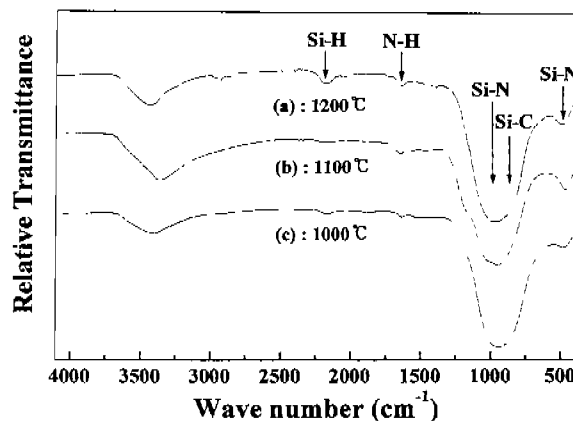


Fig. 4. FT-IR transmittance spectra of synthesized powders as a variation of reaction temperature. ( $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4 = 1$ , total gas flow : 700 cc/min).

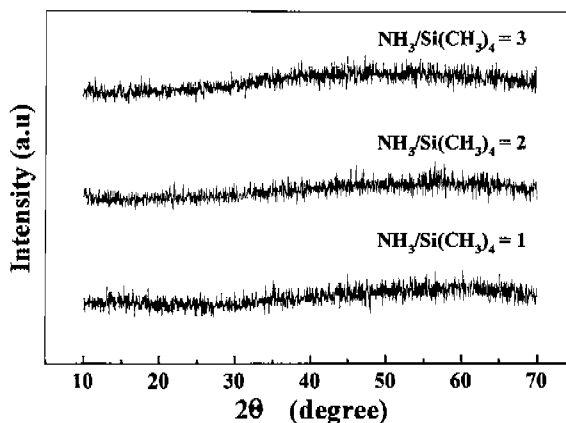


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of synthesized powders as a variation of  $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ratio. (reaction temperature : 1200°C, total gas flow : 700 cc/min).

장속도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 과포화도로 알려져 있다.

그러므로 본 연구 결과는 입력비를 변화시켰다 해도 총유량을 일정하게 유지시킴으로서 전체 system의 과포화도가 거의 일정하게 유지되어 입자 크기의 변화가 거의 없는 것으로 사료된다. 제조되어진 분말의 결정상태는 Fig. 7의 FT-IR 결과에서 보이듯이 Si-N, Si-C, N-H, Si-H bond가 모두 관찰됨을 알 수 있었으며,  $\text{NH}_3$ 의 농도가 증가함에 따라 Si-N bond와 N-H bond가 약간 증가함을 볼 수 있었다. 이를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 EA분석을 통해서 조성을 살펴보았으며, 이를 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 합성된 복합분말이 Si, N, C, H로 구성되어 있으며, 입력비가 증가함에 따라 탄소의 함량은 입력비가 1~2에서는 다소 감소하였으나, 3에서 탄소의 함량이 급격히 감소하고 Si와 N의 함량이 증가함을 알 수 있었다. 이를 통해서 입력비가 2와 3을 경계로하여 복합 분말 제조를 위한 임계 조성비가 존재함을 알 수 있다.

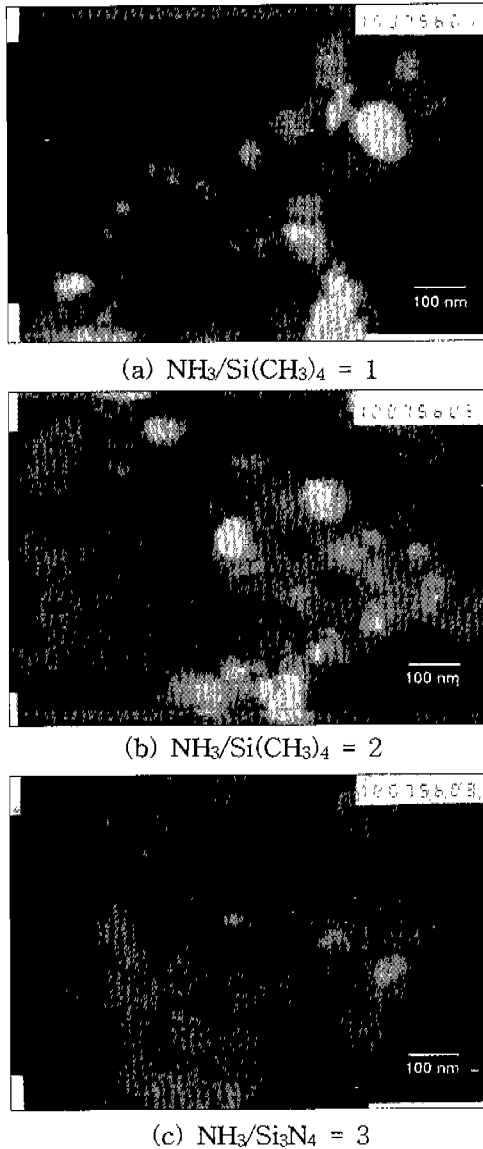


Fig. 6. TEM photomicrograph of synthesized powders as a variation of  $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ratio. (reaction temperature :  $1200^\circ\text{C}$ , total gas flow :  $700\text{ cc/min}$ ).

이는 반응기내로 유입되어지는 TMS와  $\text{NH}_3$ 는 실온 상태에서 혼합이 이루어지며, TMS와  $\text{NH}_3$ 가 분해되어지는  $900^\circ\text{C}$  부근에서 질화물이 탄화물보다 우선적으로 반응이 일어나게되며, 이후 미반응된 TMS의 열분해에 의해 탄화물을 형성하게된다. TMS와  $\text{NH}_3$ 의 이러한 반응 특성으로 인해  $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 의 비가 3인 조건에서 유입되어진 TMS가  $\text{NH}_3$ 와 거의 모두 반응이 이루어짐에 따라 탄화물 형성에 필수적인 미반응 TMS의 함량이 급격히 감소하게 되어 탄소의 양이 급격히 감소된 것으로 사료된다.

이상, TMS와  $\text{NH}_3$ 를 이용하여 복합 분말 제조시 반응온도와 입력비의 영향을 살펴본 결과 모든 조건에서 합성된 복합 분말은 Si, N, C, H로 구성되어 있음을 FT-IR과 EA

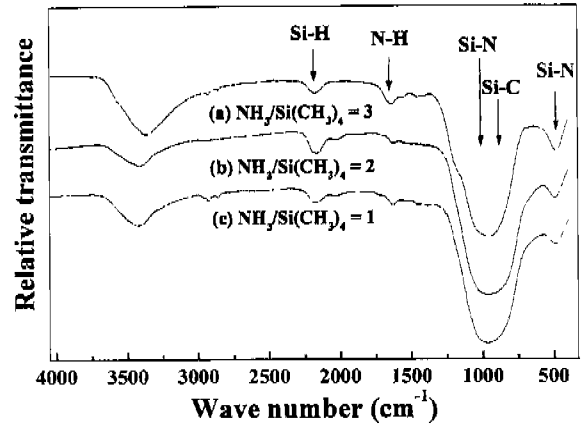


Fig. 7. FT-IR transmittance spectra of synthesized powders as a variation of  $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ratio. (reaction temperature :  $1200^\circ\text{C}$ , total gas flow :  $700\text{ cc/min}$ ).

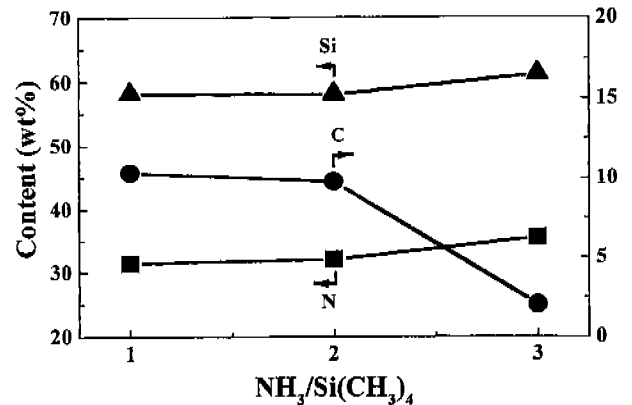


Fig. 8. Content of synthesized powders as a variation of  $\text{NH}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ratio.

분석에 의해 확인할 수 있었다. 이에 대해 Kato 등은 TMS와  $\text{NH}_3$ 가 우선적으로 반응하여  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 의 반응물을 형성한 후에 미반응된 TMS가 열분해하여 이미 형성된  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  위에  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  탄화물층을 형성하여 복합 입자들이 생성된다고 보고하였다.<sup>12)</sup> 본 연구 결과에서도 복합 분말이 4가지 성분으로 이루어졌으며 특히 입력비가 높은 경우, 즉  $\text{NH}_3$ 가 많은 경우 탄소의 함량이 급격히 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 탄화물이 질화물보다 나중에 생성되기 때문이며 최종적으로  $\text{Si}_x\text{N}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 의 구조식으로 이루어진 복합분말을 형성한다고 생각된다.

### 3.3. 결정화거동에 미치는 입력비의 영향

위에서 살펴본 바와 같이 입력비 변화에 따라 복합 분말을 형성하고 있는 성분들의 함량의 변화가 있고, 이로인해 입계 입력비가 존재함을 고찰하였다. 이를 확인하기 위해 입력비의 변화에 따라 제조되어진 복합분말의 결정화 거동을 알아 보고자 하였다. 열처리 는  $\text{N}_2$  분위기 하에서  $1550^\circ\text{C}$ , 2시간 동안 행하였으며 열처리 된 분말은 XRD를 이용하여

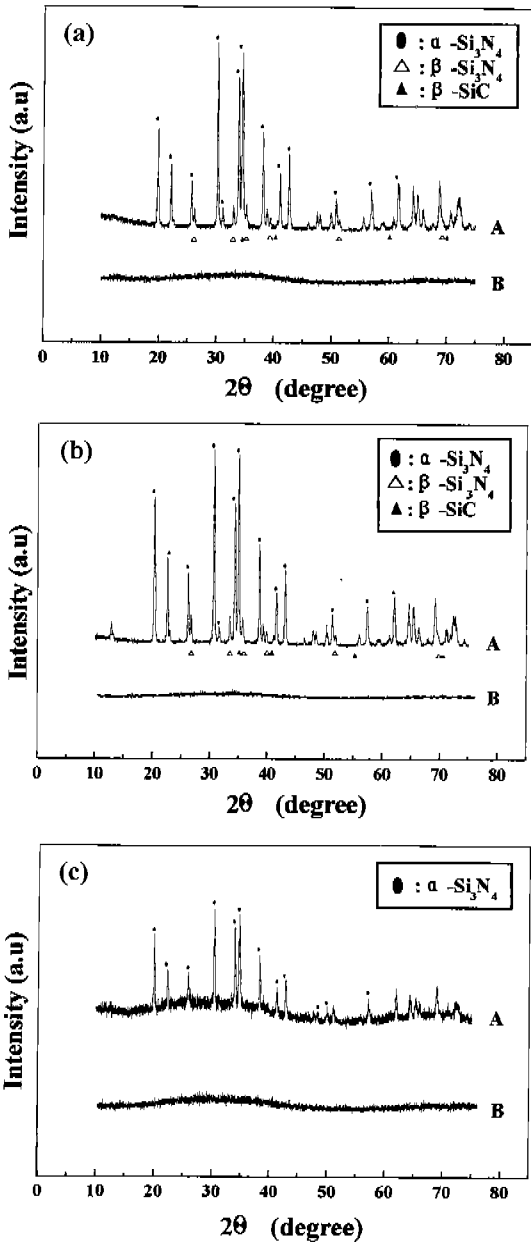


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of synthesized powders as a variation of NH<sub>3</sub>/Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ratio after crystallization. (Heat treatment temperature : 1550°C, Time : 2 Hr, (a) NH<sub>3</sub>/Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> = 1, (b) NH<sub>3</sub>/Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> = 2, (c) NH<sub>3</sub>/Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> = 3).

결정성을 알아 보았고, 이를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9의 (a), (b)에 보이듯이 입력비가 낮은 경우 비정질 분말이 모두 결정화가 이루어졌음을 확인할 수 있었으며, 두 경우 모두 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-SiC 결정상들이 나타나고 있다. 그러나 입력비가 높은 경우에는 결정화 거동을 보이고는 있으나 (a)와 (b)에 비해 결정성이 감소하였으며 결정상은 오직 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 만이 보여지고 있다. 이처럼 입력비가 높은 경우에 결정성의 감소는 Fig. 8에서 알 수 있듯이 C

의 함량이 급격히 감소하고 확산 속도가 낮은 Si와 N의 함량이 증가하여 결정성이 감소하게 된 것으로 사료된다. 다시 말해 유입되어진 NH<sub>3</sub> 량의 증가로 인하여 초기의 TMS가 거의 모두 NH<sub>3</sub>와의 반응에 참가함에 따라 탄화물을 형성할 TMS가 부족하여 탄소의 함량이 급격히 감소하게 되고 최종 형성된 분말은 탄화규소-질화규소 복합분말이 아닌 질화규소 분말임을 알 수 있다. 따라서 복합분말을 형성하기 위해서는 입력비의 정확한 제어가 필요함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

기상반응법을 이용하여 반응온도와 입력비를 변화시켜 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합분말을 합성하고자 하였으며, 합성된 분말의 특성평가를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 합성된 분말은 모든 실험조건 하에서 구형의 비정질 복합분말이었다. 입자의 크기는 약 70~130 nm 로 입력비 변화에는 큰 영향을 받지 않았으나 반응온도가 증가함에 따라 입자 크기가 감소하는 경향을 나타내었다.
2. 합성된 복합 분말은 입력비 변화에 따라 서로 다른 결정화거동을 나타내었는데 입력비가 낮은 경우, SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 이루어진 복합분말이 형성되었으나 입력비가 높은 경우 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>만으로 이루어진 분말이 형성되었다.

#### REFERENCES

1. T. Yoshida, Y. Tamou, K. Eguchi and K. Akashi, "The Preparation 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. T. Tani, T. Yoshida and K. Akashi, "The Synthesis of Ultrafine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in a Hybrid Plasma," *Yogyo-Kyokai-shi*, **94**(1), 1-6 (1986).
3. E. M. Lenoe and J. L. Meglcn, "International Perspective on Ceramic Heat Engines," *Ceram. Bull.*, **64**(2), 271-275 (1985).
4. D. R. Johnson, A. C. Schaffhauser, V. J. Tennery and E. L. Long, Jr., "Ceramic Technology for Advanced Heat Engines Project," *Ceram. Bull.*, **64**(2), 276-281 (1985).
5. S. Somiya and Y. Inomata, "SiC Ceramics," *Uchida Rokakuho*, 409-425 (1988).
6. K. Niihara, T. Sekino, Y. H. Choa and A. Nakahira, "New Materials Design Concept of Structural Ceramics -From Nanocomposites To Intermaterials-," *NEPTIS-IV*, 67-76 (1995).
7. K. Niihara and A. Nakahira, "Particle-Strengthened Oxide Ceramics, Nano-composite," pp. 637-664 in *Advanced Structural Inorganic Composites*. Ed. by P. Vincentini. Elseviser Science Publishers, Trieste, Italy, 1990.
8. K. Niihara and A. Nakahira, "Strengthening and Toughening Mechanisms in Nanocomposite." *Ann. Chim. (Paris)*, **16**, 479-482 (1991).
9. A. Nakahira, T. Sekino, Y. Suzuki and K. Niihara, "High-Temperature Crcep and Deformation Behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC Nanocomposites," *Ann. Chim. (Paris)*, **19**, 403-408 (1993).

10. K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposite," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(10), 974-982 (1991).
11. T. Ohji, A. Nakahira, T. Hirano and K. Niihara, "Tensile Creep Behavior of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3259-3262 (1994).
12. J. Hojo, H. Maeda and A. Kato, "Preparation of Composite Particles of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> System with the Vapor Phase Reaction Method," *Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **95**, 40-45 (1987).
13. C. C. Agrafiotis, J. Lis, J. A. Puszynski and V. Hlavacek, "Combustion Synthesis of Silicon Nitride-Silicon Carbide Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(11), 3514-3517 (1990).
14. Y. Suyama and A. Kato, "TiO<sub>2</sub> Produced by Vapor Phase Oxygenlysis of TiCl<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(34), 146-149 (1976).