

## 화학기상응축법을 이용한 Si-C-N Precursor 분말의 합성 및 특성평가

김형인 · 김대정 · 홍진석 · 소명기<sup>†</sup>

강원대학교 신소재공학과

(2002년 6월 21일 접수; 2002년 7월 22일 승인)

### Synthesis and Characterization of Si-C-N Precursor by Using Chemical Vapor Condensation Method

Hyoung-In Kim, Dae-Jung Kim, Jin-Seok Hong and Myoung-Gi So<sup>†</sup>

Department of the Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea  
(Received June 21, 2002; Accepted July 22, 2002)

#### 초 목

본 연구에서는 TMS[Tetramethylsilane:Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>를 이용하여 나노크기의 Si-C-N precursor 분말을 합성하기 위하여 CVC법을 이용하였으며 반응온도, TMS/NH<sub>3</sub> 비 그리고 TMS/H<sub>2</sub> 비를 변화시켰다. XRD와 FESEM 분석을 통해서 결정상과 입자의 크기 그리고 입자의 형태를 관찰하고자 하였으며, 그 결과 제조된 분말은 모든 실험 조건하에서 87~130 nm 크기를 지닌 균일한 구형의 비정질 분말이 얻어졌다. 입자 크기는 반응온도의 감소에 따라 감소하였으며, 또한 TMS/NH<sub>3</sub>, TMS/H<sub>2</sub> 비가 작아질수록 감소하였다. EA 분석 결과 제조된 분말은 Si, N, C, H로 이루어졌음을 알 수 있었으며 FT-IR를 통하여 Si-N, C-N, Si-C 결합을 가진 Si-C-N precursor 분말이 제조되었다.

#### ABSTRACT

In this study, nano-sized Si-C-N precursor powders were synthesized by Chemical Vapor Condensation Method(CVC) using TMS(Tetramethylsilane: Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> gases under the various reaction conditions of the reaction temperature, TMS/NH<sub>3</sub> ratio and TMS/H<sub>2</sub> ratio. XRD and FESEM were used to analysis the crystalline phase and the average particle size of the synthesized powders. It was found that the obtained powders under the considering conditions were all spherical amorphous powder with the particle size of 87~130 nm. The particle size was decreased as the reaction temperature increased and TMS/NH<sub>3</sub> and TMS/H<sub>2</sub> ratio decreased. As the results of EA analysis, it was found that the synthesized powders had been formed the powders composed of Si, N, C and H. Through FT-IR results, it was found that the synthesized powders were Si-C-N precursor powders with Si-C, Si-N and C-N bonds.

**Key words :** Si-C-N precursor powder, Chemical Vapor Condensation Method(CVC)

#### 1. 서 론

구조용 세라믹스는 높은 기계적 특성과 더불어 내산성, 내식성, 내열성 그리고 열적 충격에 우수한 특성<sup>1-3)</sup>을 나타내고 있지만, 금속에 비하여 낮은 인성과 열충격에 의해 쉽게 균열 전파하는 단점을 지니고 있어 금속의 대치와 성형성에 제약을 받고 있다. 이러한 낮은 인성의 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들은 세라믹/세라믹, 세라믹/금속 또는 세라믹/폴리머와 같은 복합체를 제조하여 단점을 개선하고자 노력하고 있다. 특히 구조용 세라믹스에서 질화규소는 높은 기계적 특성과 열적안정성으로 인하여 각광을 받고 있다.

이러한 질화규소의 인성을 증가시키기 위해 높은 경도와 고온강도를 지니고 있는 탄화규소를<sup>4-8)</sup> 질화규소 내에 입자, 휘스커 또는 섬유 형태로 첨가하여 주로 기계적 혼합법을 이용하여 복합체를 제조하고 있다. 그러나 장시간 동안 혼합이 진행되는 과정에서 오염이 발생되어 기계적 특성이 저하되는 단점을 지니고 있어 원료 분말 자체를 고순도의 복합물질로의 제조가 필요하다고 보고되고 있다.<sup>9,10)</sup>

또한 질화규소와 탄화규소는 강한 공유결합성 물질이며 Si와 N이 낮은 확산계수를 지니고 있어 소결성이 떨어지는 단점을 지니고 있다. 이러한 난소결성을 개선하기 위해서 나노분말을 제조하여 표면효과의 극대화시켜 소결특성을 개선하여야 한다.

이와 같은 비산화물계의 고순도의 나노분말을 제조하기 위해서는 기상법이 가장 적합한 방법으로 제시되고 있으며, 최근 기상법에 의한 나노분말의 제조법으로 불활성

<sup>†</sup>Corresponding author : Myoung-Gi So  
E-mail : mgso@cc.kangwon.ac.kr  
Tel : +82-33-250-6265 Fax : +82-33-250-6265

가스응축법(Inert Gas Condensation Process : IGC), 화학기상응축법(Cheical Vapor Condensation : CVC), microwave plasma process 그리고 저압연소화염법(low pressure combustion flame process)이 보고되고 있다. 이러한 방법 중에서 금속, 합금, 산화물뿐만 아니라 비산화물의 분말을 모두 생산하는데 있어 CVC법이 가장 적합하며 또한 높은 생산량과 더불어 연속 공정이 가능하다는 장점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 CVC법을 이용하여 Si-C-N precursor 분말을 TMS와 NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub> 가스를 이용하여 제조하고 분말 특성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

TMS, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub> 가스를 반응 기체로 하여 CVC법에 의해 Si-C-N precursor 분말을 제조하였다. 사용되어진 반응장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 반응관은 내경 27 mm 외경 30 mm 길이 1000 mm의 quartz tube를 사용하였다. 반응로는 plug flow와 backmixing flow에 의한 반응 원료가스의 균일한 혼합과 더불어 물질간 열전달 효과를 높이기 위하여 수직의 전기로를 사용하였다.

가스 공급라인은 purging과 합성된 Si-C-N precursor 분말을 반응로 밖으로 운반할 carrier gas (N<sub>2</sub>) line 1개와 2개의 reactants gas TMS와 NH<sub>3</sub> 그리고 반응 전체의 환원 분위기 제어를 위하여 H<sub>2</sub> gas line으로 구성되어 있으며, MFC를 사용하여 정확한 유량의 조절을 행하였다. 액상의 반응 원료인 TMS는 온도에 따라 증기압이 변하므로 아이스박스 내에 얼음을 채워 항상 0°C를 유지하여, bubbler를 통해 반응장치 내로 유입시켰고 NH<sub>3</sub>는 H<sub>2</sub> gas 그리고 분말을 포집부로 이동시키기 위한 carrier gas와 함께

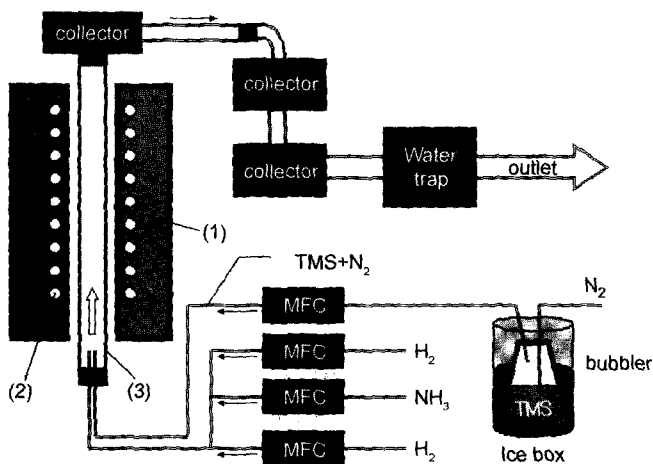


Fig. 1. Schematic of reaction apparatus for synthesis of Si-C-N precursor powder. (1) furnace, (2) SiC heat element and (3) quartz tube.

Table 1. The Experimental Conditions

Parameter	Experimental conditions
Temperature (°C)	900, 1000, 1100
TMS/NH <sub>3</sub> ratio	1/3, 1/2, 1, 2
TMS/H <sub>2</sub> ratio	1/4, 1/3, 1/2
Total flow rate (cc/min)	1800

유입시켜 반응을 진행하였다.

Si-C-N precursor 분말 제조 시 반응 변수로서는 반응온도와 TMS/NH<sub>3</sub> 비 그리고 TMS/H<sub>2</sub> 비를 변화시켰으며 이는 Table 1에 나타내었다. 합성된 분말은 입자의 크기와 형태, 결정상, 생성분말의 함량, 화학적 결합 형태를 알아보고자 FESEM, XRD, EA, FT-IR 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응온도의 영향

총 유량 1800 cc/min, TMS/NH<sub>3</sub> 비가 1일 때 반응온도를 900°C에서 1100°C로 변화시켜 분말을 합성하여 반응온도의 영향을 알아보았다. Fig. 2에서 보여주는 FESEM 결과에서 알 수 있듯이 반응온도에 관계없이 생성되어진 분말은 균일한 구형의 형태를 지니고 있으며 입자의 크기는 약 90~130 nm였다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향은 반응온도가 증가함에 따라 분해된 TMS의 양이 증가하여 충돌에 의해 성장할 수 있는 입자의 증가보다 반응온도의 증가로 인하여 생성된 분말의 열분해 증대 효과가 더 크게 작용하였기 때문으로 사료된다.

XRD 분석 결과 생성된 분말은 모든 온도 조건에서 비정질임을 확인할 수 있으며, 이를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 4에서 보여주는 EA 분석 결과 생성되어진 분말은 모두 Si, N, C, H의 성분을 함유하고 있으며 반응 온도가 증가함에 따라서 수소의 분율이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이로써 반응 온도가 증가함에 따라 분말 형성 중에 열분해가 증가된 것을 간접적으로 알 수 있다.

이들의 화학적 결합상태를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 행하였으며 Fig. 5에 나타내었다. 분석결과 1250~1340 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 C-N 결합이 모든 온도 영역에서 관찰되고 있으며, 810~830 cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-C 결합을 나타내는 peak가 900°C와 1000°C에서는 관찰되지 않지만 1100°C에서는 관찰되었다. 이는 전체 반응 율속이 TMS의 분해량에 의해 지배되고 있으며 분해된 NH<sub>3</sub>는 거의 모두 반응에 참여하고 반응온도가 상승하면서 미반응된 TMS의 분해가 많아짐에 따라 Si-C 결합이 관찰된 것으로 사료된다. 또한 960~980 cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-N 결합 역시 반응온도가 증가함에 따라 peak가 증가하는 것이 관찰되었다.

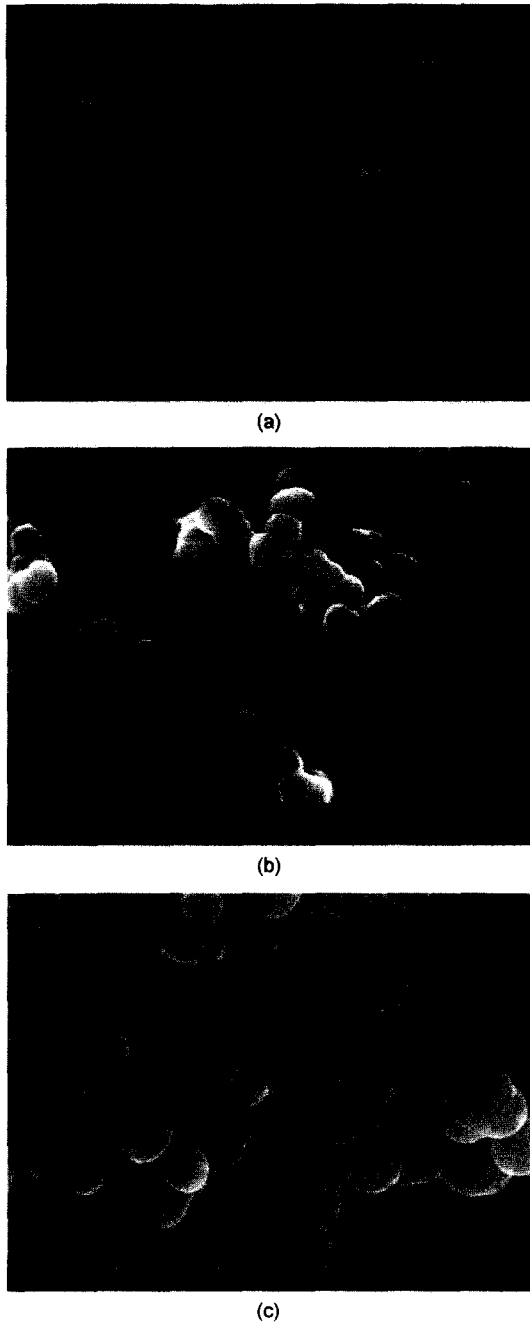


Fig. 2. Field Emission SEM microphotographs of Si-C-N precursor powder as a function of the reaction temperature. (a) 1100°C, (b) 1000°C and (c) 900°C (TMS/NH<sub>3</sub> ratio : 1, total flow rate : 1800 cc/min).

3.2. TMS/NH<sub>3</sub> 비의 영향

TMS/NH<sub>3</sub> 비에 따른 생성된 분말의 특성을 알아보기 위하여 TMS/NH<sub>3</sub> 비를 0.3에서 2까지 변화시켰으며 반응 온도는 1100°C, 전체유량은 1800 cc/min로 고정시켰다. 합성된 분말은 TMS/NH<sub>3</sub> 비에 관계없이 모두 비정질이었다. 또한 Fig. 6에서 보여주는 FESEM 사진을 통해서 확인할

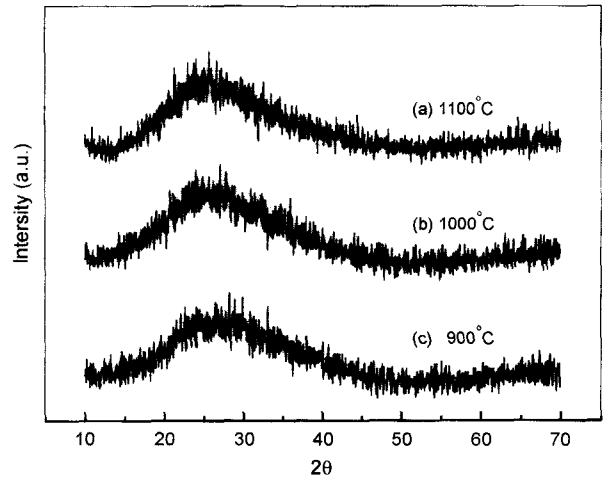


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Si-C-N precursor powder as a function of reaction temperature. (TMS/NH<sub>3</sub> ratio=1, total flow rate=1800 cc/min).

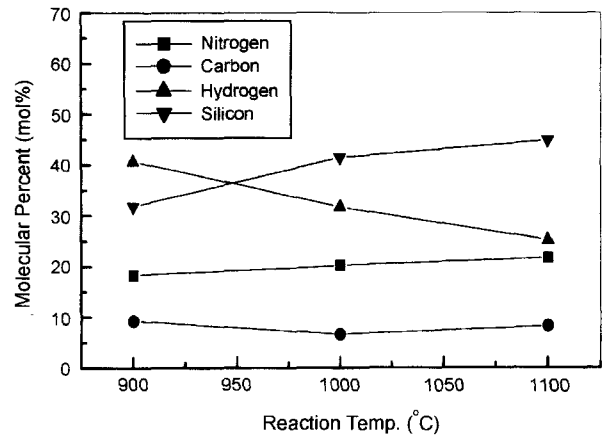


Fig. 4. Contents of synthesized Si-C-N precursor powder as a function of reaction temperature. (TMS/NH<sub>3</sub> ratio=1, total flow rate=1800 cc/min).

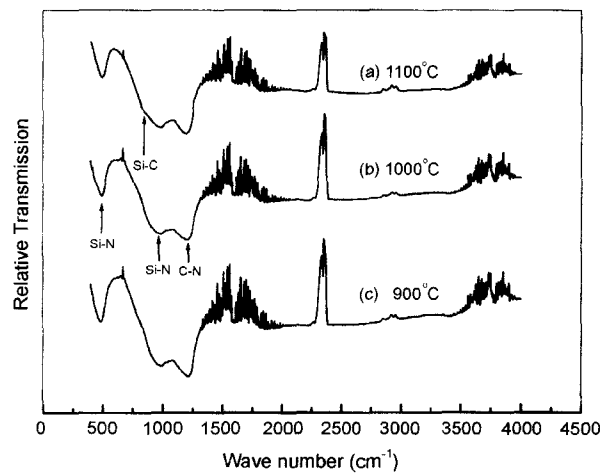
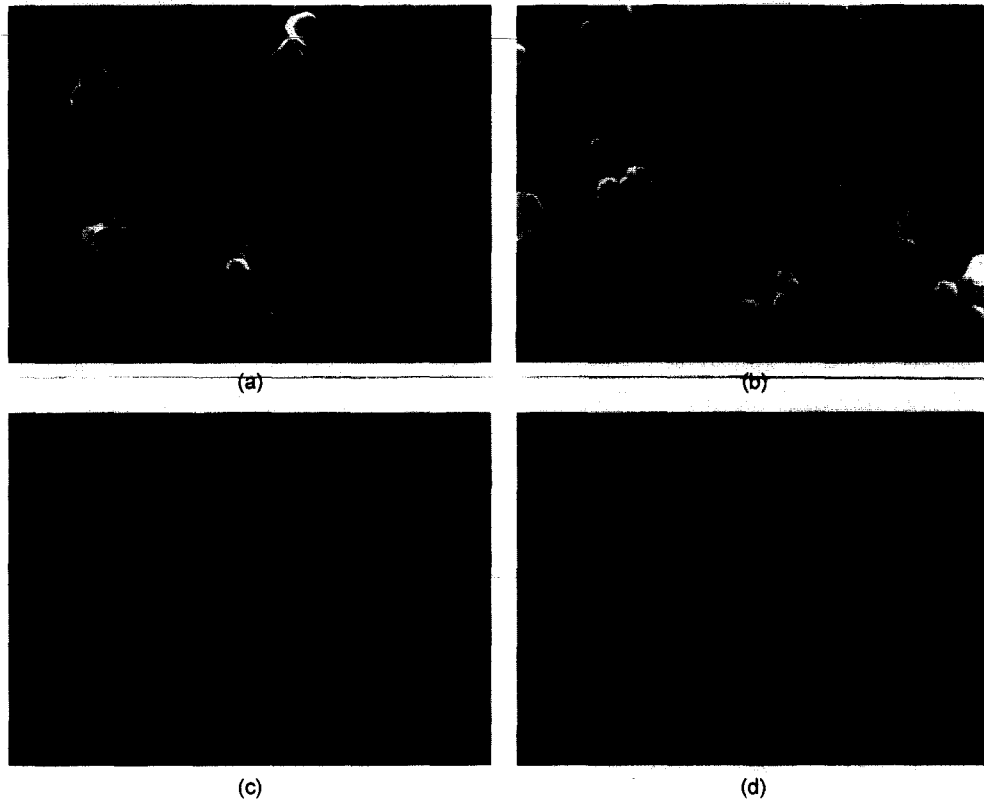


Fig. 5. FT-IR transmission spectra of synthesized Si-C-N precursor powder as a function of reaction temperature. (TMS/NH<sub>3</sub> ratio=1, total flow rate=1800 cc/min).

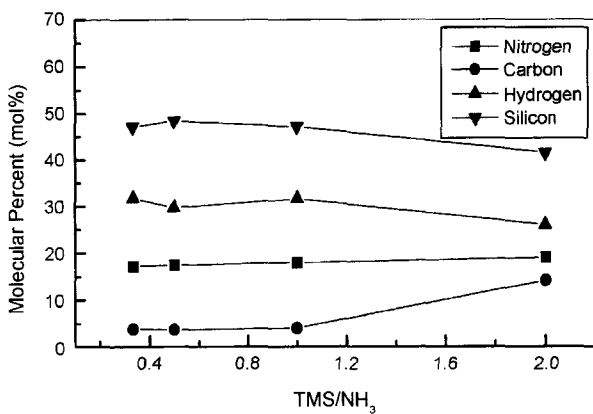


**Fig. 6.** Field Emission SEM microphotographs of Si-C-N precursor powder as a function of TMS/NH<sub>3</sub> ratio. (a) TMS/NH<sub>3</sub> ratio=1/3, (b) TMS/NH<sub>3</sub> ratio=1/2; (c) TMS/NH<sub>3</sub> ratio=1 and (d) TMS/NH<sub>3</sub> ratio=2 (Reaction temperature : 1100°C, total flow rate : 1800 cc/min).

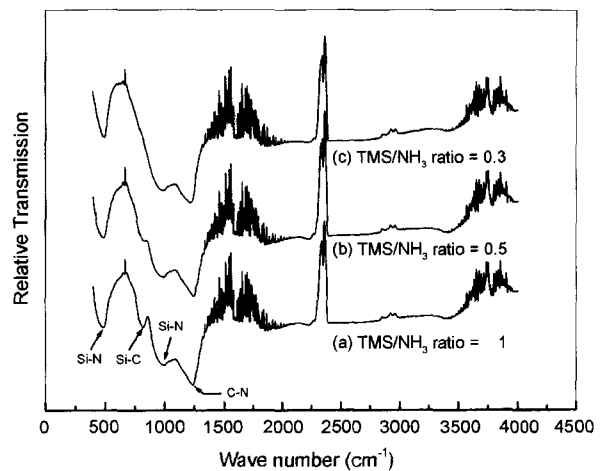
수 있듯이 모두 균일한 구형의 분말이 제조되었고 입자의 크기는 약 87~105 nm였다. TMS/NH<sub>3</sub> 비가 감소할수록 입자의 크기가 감소하는 경향을 나타내는데, 그 이유는 [H]의 분압 증가에 기인한 것으로 사료된다. 즉, [H] 분압이 증가하게 됨에 따라 반응에 참여할 수 있는 TMS의 양이 감소하게 되고 이로 인해 적은 수의 핵이 생성

되어 충돌빈도수가 감소하게 됨에 따라 입자의 성장이 억제되어 생성분말의 크기가 감소한 것으로 사료된다.

이러한 분말의 함량을 분석하기 위하여 EA 분석을 행

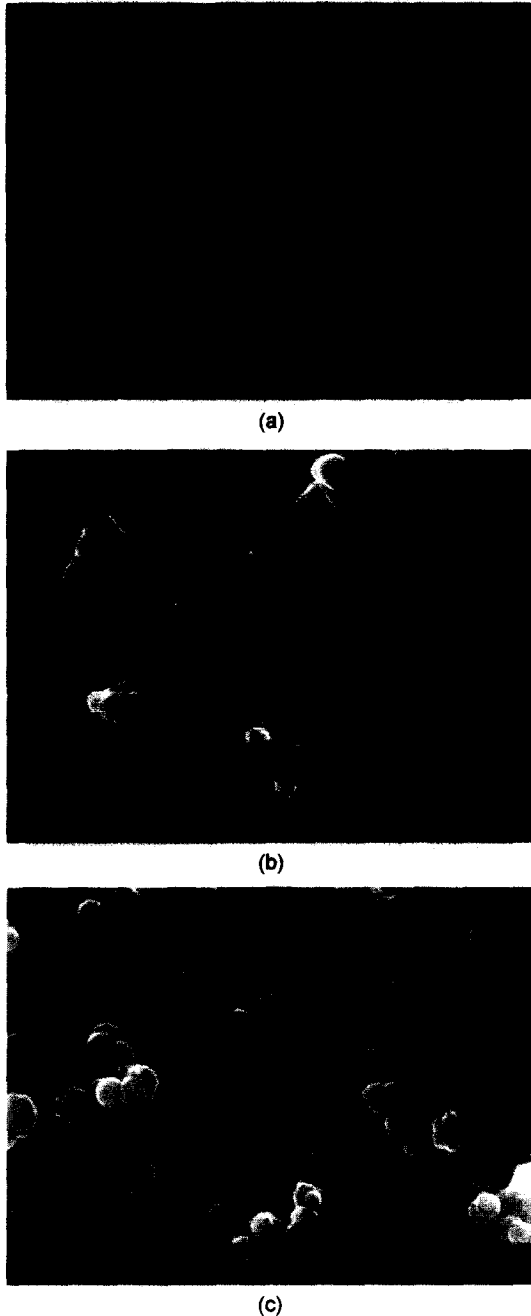


**Fig. 7.** Contents of the synthesized Si-C-N precursor powder as a function of TMS/NH<sub>3</sub> ratio. (Reaction temperature : 1100°C, total flow rate : 1800 cc/min).



**Fig. 8.** FT-IR transmission spectra of synthesized Si-C-N precursor powder as a function of TMS/NH<sub>3</sub> ratio. (Reaction temperature : 900°C, total flow rate : 1800 cc/min).

하였고 이를 Fig. 7에 나타내었다. 분석 결과, TMS/NH<sub>3</sub> 비가 1 이하에서는 N과 C의 함량이 크게 변화되지 않고 있으며 TMS/NH<sub>3</sub>가 1 이상이 되었을 때 과잉의 TMS로 인하여 탄소의 함량이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

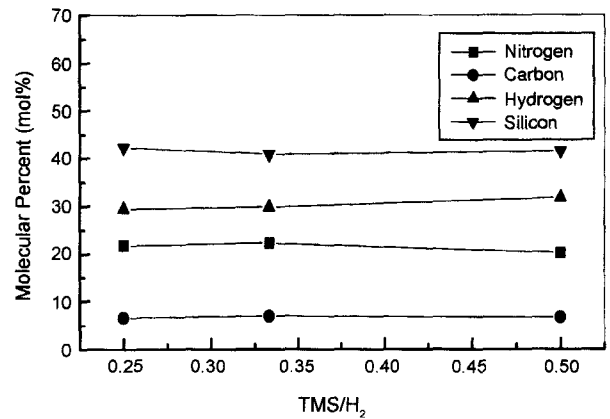


**Fig. 9.** Field Emission SEM microphotographs of Si-C-N precursor powder as a function of TMS/H<sub>2</sub> ratio. (a) TMS/H<sub>2</sub> ratio=0.5, (b) TMS/H<sub>2</sub> ratio=0.3 and (c) TMS/H<sub>2</sub>=0.25 (TMS/NH<sub>3</sub> Ratio=1, reaction temperature=1100°C).

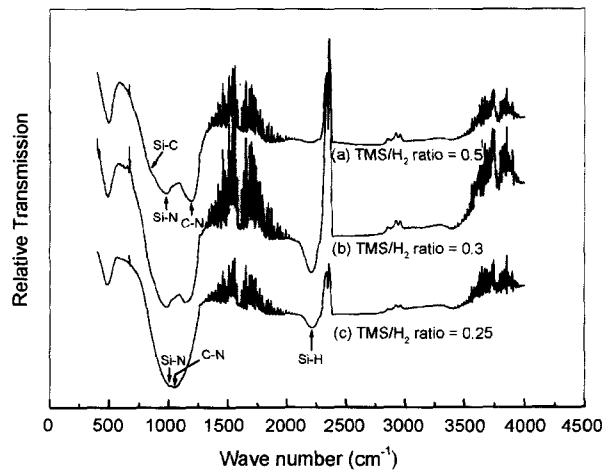
Fig. 8에서 보여주는 FT-IR 결과 1230~1340 cm<sup>-1</sup> 범위의 C-N 결합은 함량 변화에 관계없이 거의 일정하게 나타났으며, 500 cm<sup>-1</sup> 영역과 960~980 cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-N 결합 또한 큰 변화를 보이지 않고 있음이 관찰되었으며, 810~830 cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-C 결합 peak가 NH<sub>3</sub>의 양이 감소함에 따라 강해지는데 이러한 결과는 앞의 EA 결과와도 잘 일치하고 있다.

**3.3. TMS/H<sub>2</sub> 비의 영향**

수소의 효과를 자세히 살펴보기 위하여 TMS/H<sub>2</sub> 비를 변화시켜 분말을 합성하였다. 수소의 함량이 변화에 관계없이 생성되어진 분말은 약 87~97 nm의 크기의 구형의 비정질 분말이었으며, Fig. 9에 보이는 바와 같이 TMS/H<sub>2</sub> 비가 감소하였을 때 입자의 크기가 다소 감소하였다. 이는 앞서 TMS/NH<sub>3</sub> 비의 감소에 따라 입자의 크기가 감소



**Fig. 10.** Contents of the synthesized Si-C-N precursor powder as a function of TMS/H<sub>2</sub> ratio at the reaction temperature 1100°C.



**Fig. 11.** FT-IR transmission spectrum of synthesized Si-C-N precursor powder as a function of the TMS/H<sub>2</sub> ratio. (TMS/NH<sub>3</sub>=1, reaction temperature=1100°C).

되었던 것과 같이 수소의 함량 증가로 인해 [H]의 분압이 증가하여 생성된 분말이 전체적으로 크기가 감소한다고 생각한다.

EA 분석 결과 수소의 함량 변화에 관계없이 제조된 분말 내의 탄소와 질소의 함량에는 큰 변화가 없었다(Fig. 10).

FT-IR의 분석결과, Fig. 11에 보이는 바와 같이 수소의 양이 증가함에 따라 TMS/H<sub>2</sub> 비율이 0.5일 때 일부 존재 하던 Si-C 결합 peak와 C-N 결합 peak이 관찰되지 않았다. 그 이유는 수소의 양이 증가함에 따라서 TMS에서의 [CH<sub>3</sub>]<sub>x</sub>의 분해 효과가 증대되고 이로 인하여 Si-C 결합이 약화되며, 동시에 [NH]<sub>x</sub>와의 결합 기회가 감소하게 되어 C-N 결합이 감소한 것으로 사료된다. 또한 TMS/H<sub>2</sub> 비가 0.3, 0.25일 때, 즉 수소의 양이 증가함에 따라 Si-H 결합 peak가 분명히 존재함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

CVC 법을 이용하여 Si-C-N precursor 분말을 제조하고 특성평가 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 분말은 모든 실험조건에서 약 87~130 nm 크기의 균일한 구형의 비정질 분말이 제조되었다. 분말의 크기는 반응온도의 증가와 TMS/NH<sub>3</sub> 비, TMS/H<sub>2</sub> 비가 감소할수록 작아졌다.

2. EA 분석 결과 반응온도가 증가함에 따라서 수소의 함량이 급격히 감소하였고 이를 통해 반응온도 증가에 따라 생성물의 열분해가 증가함을 간접적으로 확인하였다. TMS/NH<sub>3</sub> 비가 1 이상에서 탄소의 함량이 급격히 증가하였고, TMS/H<sub>2</sub> 비의 변화에 관계없이 질소와 탄소의 함량의 변화는 거의 없었다. 이를 통해 제조된 분말은 Si, C, N, H로 구성되었음을 확인하였다. 또한 FT-IR 결과 이들은 Si-C, Si-N, C-N 결합으로 이루어진 Si-C-N precursor 분말임을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 2001-1-30100-011-1) 지원으로 수행되었음.

#### 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*, 437-51 (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. Meglen, "International Perspective on Ceramic Heat Engines," *Ceram. Bull.*, **64** [2] 271-75 (1985).
4. K. Niihara and A. Nakahira, "Particle-strengthened Oxide Ceramics Nanocomposite," pp. 637-64 in *Advanced Structural Inorganic Composites*. Edited by P. Vincentini. Elsevier Science Publishers, Trieste, Italy (1990).
5. K. Niihara and A. Nakahira, "Strengthening and Toughening Mechanisms in Nanocomposite," *Ann. Chim(Paris.)*, **16** 479-82 (1991).
6. A. Nakahira, T. Sekino, Y. Suzuki and K. Niihara, "High-temperature Creep and Deformation Behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC Nanocomposites," *Ann. Chim(Paris.)*, **19** 403-08 (1993).
7. K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposite," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [10] 974-82 (1991).
8. T. Ohji, A. Nakahira, T. Hirano and K. Niihara, "Tensile Creep Behavior of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] 3259-62 (1994).
9. X. Pan, J. Mayer, M. Rühle and K. Niihara, "Silicon Nitride Based Ceramic Nanocomposite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [3] 590-95 (1996).
10. J. Sakamoto, H. Kodama and T. Miyoshi, "In-situ Observation of Fracture Behavior of SiC Fiber-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composite," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** [9] 869-74 (1987).