

Effect of MgB_6 Addition on Synthesis of Hexagonal Boron Nitride

Dae-Jin Lee^{***}, Mi-Jung Jee^{*}, Byung-Hyun Choi[†], Mi-Jai Lee^{*}, Nam-Hee Cho^{**}, and Mi-Sun Cha^{***}

^{*}Electronic Materials Laboratory, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

^{***}Large Industry, Daegu 704-920, Korea

(Received October 28, 2008; Accepted December 5, 2008)

Hexagonal Boron Nitride의 합성에 있어서 MgB_6 첨가의 효과

이대진^{***} · 지미정^{*} · 최병현[†] · 이미재^{*} · 조남희^{**} · 차미선^{***}

^{*}요업·기술원 전자소재팀

^{**}인하대학교 신소재공학부 반도체재료연구소

^{***}라지산업

(2008년 10월 28일 접수 ; 2008년 12월 5일 승인)

ABSTRACT

The h-BN powder was synthesized by amorphous B_2O_3 and activated carbon at 1550°C in nitrogen atmosphere, whose properties were examined according to MgB_6 addition. Amount of MgB_6 addition was varied in the range of 0~10 wt% of the initial mixture. It was observed that MgB_6 addition led to an increase in the amount and the grain size of h-BN and decrease in the amount of B_4C forming. When MgB_6 added 5 wt%, the amount and crystallinity of h-BN increased as the holding time at the synthesis temperature was prolonged. It was also confirmed that the regularity of three-dimensional ordering of h-BN increases.

Key words : Hexagonal boron nitride, Rhombohedral boron nitride, MgB_6 , B_4C , Grain size

1. 서 론

White graphite로 불리는 Hexagonal boron nitride(이하 h-BN)는 graphite의 구조로 이루어졌으며 비닐모양의 얇은 판상형을 띠고 있다. 이러한 결정학적, 형상적 특성에 기인하여 h-BN은 윤활성이 우수하고, 침식저항성이 크며, 높은 열전도율, 전기저항 특성이 있어 화장품, 연마제, 윤활제 및 방열재 등의 다양한 영역에서 활용되고 있다. 또한 플라스틱과 같은 다른 물질과 혼합하면 마찰계수와 열팽창을 감소시키고, 열전도성과 사용온도는 증가시키는 등의 특성을 향상시키는 물질로도 사용된다.¹⁾

Hasan Erdem Çamurlu 등이 보고한 h-BN의 합성방법으로, B_2O_3 , C와, N을 사용하는 carbothermic법은 $B_2O_3(l) + 3C(s) + N_2(g)$ 의 반응 메커니즘에 의해 BN의 합성이 된다고 보고하였으나 일부 N_2 gas 압이 불충분한 경우 gas화된 B가 C와 반응하여 B_4C 가 나타나기 때문에 h-BN의 형성을 줄어뜨게 하고, 또한 형성된 B_4C 는 h-BN으로 전환이 어려워 생성을 크게 감소시킨다고 보고하였다.²⁻⁴⁾

B_4C 의 제어와 h-BN의 생성을 위해 많은 연구자들이 첨가제로 Ca계 화합물, Li계 화합물의 사용을 연구 보고한 바 있다.^{2,5)} Ca와 Li는 h-BN의 반응을 유도하는 촉매제로 작용함으로써 B_4C 의 형성을 제어하고 N_2 분압과 CO 분압을 제어하여 h-BN 생성을 증가시키거나 Ca는 입자크기가 최고 1 μm 이하로 성장을 유도하지는 못하였다.²⁾ 또한 Li의 첨가는 boron과 nitride의 합성 시작온도인 1300°C에서 1100°C까지 낮추고, hexagonal 구조의 원자 배열 구조를 좀더 규칙적으로 유도하였으나 h-BN의 입자크기 역시 1 μm 이하였다.⁵⁾ 이들 1 μm 이하의 입자크기를 갖는 h-BN은 응용이 윤활제 등으로 크게 제한된다. 입자크기가 5~10 μm 로 클 때 화장품, 방열판 및 c-BN 합성 등의 응용성이 크기 때문에 입자크기가 큰 h-BN을 합성할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 Mg가 갖는 발화 및 발열 특성을 이용하여 h-BN의 생성과 입자크기를 제어코자 촉매제로 MgB_6 를 첨가하여 h-BN의 합성에 미치는 영향을 연구하였다. 연구방법으로는 amorphous B_2O_3 와 activated C의 혼합물에 촉매제로 사용한 MgB_6 의 첨가량, MgB_6 를 첨가하였을 때 합성온도 및 유지시간에 따른 h-BN의 생성량, 입자 크기의 변화에 대한 영향을 연구하였다.

[†]Corresponding author : Byung-Hyun Choi

E-mail : bhchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2441 Fax : +82-2-3282-2460

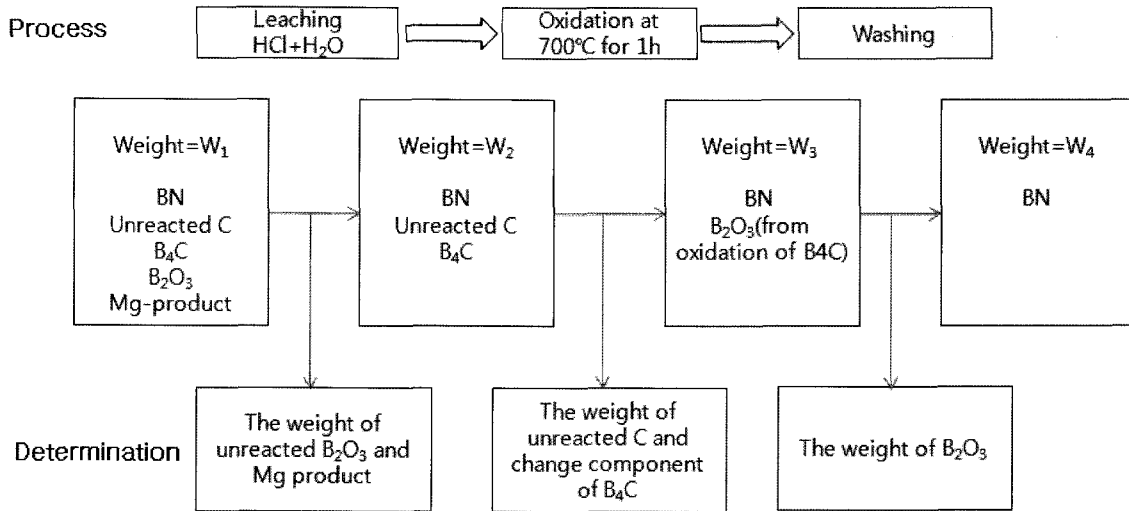


Fig. 1. Method of analysis for determination of the quantities of the constituent of the reaction products.

2. 실험 방법

h-BN 합성을 위한 출발물질로는 amorphous B₂O₃와 activated carbon을 1:3으로 하고, MgB₆를 출발물질에 각각 0, 5, 10 wt%의 비율로 첨가한 후 혼합하였다. 혼합된 시료는 탄소도가나에 올려놓고 N₂ 분위기하의 1550°C에서 1~10시간 동안 합성하였다. 합성 후 불순물을 제거하고 고순도화 하고자 Fig. 1과 같은 공정으로 HCl:H₂O을 1:1(부피비)로 혼합하여 90°C에서 1시간 leaching을 행한 후 filtering 하였다. 또한 filtering된 시료 중 제거되지 않은 B₄C나 C 등을 제거하기 위하여 air 분위기로 700°C에서 1시간 동안 회화 처리하였다. B₄C는 열처리 중에 B₂O₃로 산화되어 남으므로 이를 제거하고자 다시 leaching을 행하였다.

합성된 BN의 평가는 결정상을 XRD (D/max 2200V/PC, Rigaku, Japan)로, 성분분석은 XRF (ZSX primus, Rigaku, Japan), 입자크기 및 형상은 SEM (JSM-6380, JEOL, Japan)으로 분석 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 carbothermic법으로 합성한 생성물에 대하여 X-선 회절분석을 행한 후 그 pattern을 나타낸 것이다. 각각의 생성물의 결정상을 관찰하였을 때 MgB₆가 첨가되지 않은 경우 B₄C peak가 뚜렷하게 나타났으나, MgB₆를 5 wt%와 10 wt%를 첨가한 경우 B₄C peak는 나타나지 않았으나 MgB₆를 10 wt% 첨가할 경우 Mg화합물의 peak가 생성되었다. 화학적으로 정량 혼합한 Boron의 양은 정해져 있기 때문에 평형상태에서 h-BN의 합성이 먼저 빠르게 이루어지면 B₄C의 합성에 사용될 boron이 감소하므로

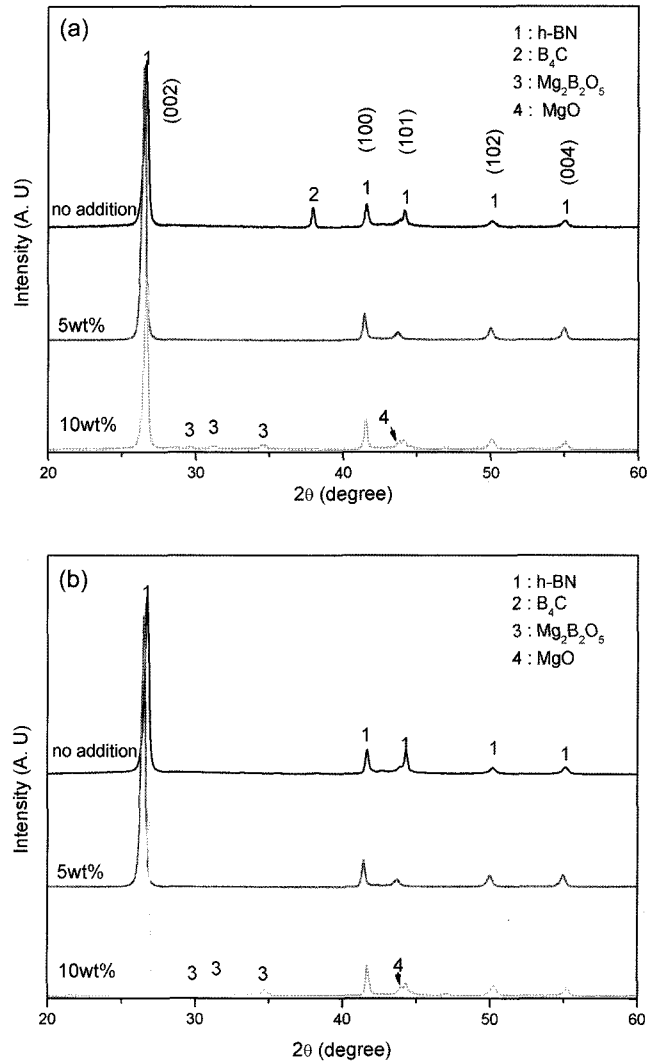


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the products (a) after synthesis for 10 h at 1550°C and (b) after leaching.

B₄C의 합성을 제한하게 된다. 합성 시 촉매제로 사용된 Mg는 산화환원 반응을 통해 고열을 발생하며 Mg 주변에 micrometric droplet을 형성하여 boron의 melting을 빠르게 이끌어냄으로써 용융된 boron이 쉽게 가스화하여 N₂ gas와의 반응을 촉진하므로 h-BN 형성에 Mg가 촉매로 작용하여 B₄C의 생성을 제어하게 됨을 확인하였다.⁶⁾

불순물 제거의 효과를 확인하기 위하여 XRF를 통하여 Mg의 함량을 조사하였다. 그 결과 Fig. 1의 W1과 W4의 결정성분의 강도가 5.67에서 0.09로 크게 감소하였다. 불순물의 제거를 위해 Fig. 1과 같이 진행한 후 XRD pattern(Fig. 2(b))을 확인하였을 때, 시료 BN-0에서 나타났던 B₄C는 거의 제거되었고, MgB₆를 10 wt% 첨가한 경우 Mg화합물이 다량 남아 있었다. 반면 MgB₆를 5 wt% 첨가한 경우 h-BN peak만이 나타났다. Mg의 적당량 첨가는 B₄C의 형성을 제어해주는 효과가 있으나 과량을 첨가하게 되면 제 2상이 다시 생성되어 h-BN을 얻기가 어려워진다. 따라서 촉매제로서 MgB₆의 첨가량은 5 wt%일 때가 적당하였다.

MgB₆의 첨가에 따른 입자 성장의 효과를 보기 위해 미세구조를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Carbothermic법으로 합성 시 출발물질만으로는 h-BN의 입자크기가 1~2 μm 이상 성장시키는 것이 어렵다는 연구결과가 있었으나²⁾, 미세구조로 보아 MgB₆를 첨가하지 않은 경우에 비하여 MgB₆가 5 wt%, 10 wt%를 첨가한 경우의 입자가 크게 성장한 것을 확인할 수 있었다. 이는 Mg의 화학적 특성이 크게 작용하는 것으로 촉매제 외에 발화제의 역할도 하며 연소에 의해 Mg가 발생시키는 고열이 주변 반응물을 급속하게 가열시킴으로써 동일한 실험조건하에 MgB₆를 첨가하지 않은 시료에 비하여 MgB₆의 5 wt%, 10 wt%의 첨가가 고열에 의한 B의 가스화를 촉진시켜 h-BN의 입자를 성장시키는데 작용하였기 때문이다. BN의 입자크기는 온도가 높아질수록 B의 가스화 비율이 증가되어 성장하는 경향을 보이며³⁾, Mg의 발화에 의한 고열이 입자 성장을 촉진한다.

Fig. 4는 MgB₆ 5 wt%를 첨가한 시료를 1550°C에서 1시간부터 10시간까지 합성유지시간을 달리하여 합성을 행한 후 BN 생성량과 불순물 생성량을 산출하여 나타낸 것이다. 5 wt%의 MgB₆가 첨가된 시료를 합성유지시간을 변화하였을 때 유지시간이 길어짐에 따라 h-BN의 생성량이 증가하는 것을 확인하였으나 6시간 이상의 합성은 생성량에 큰 변화가 없었다. 또한 각각 시료 5 wt%의 MgB₆가 첨가된 시료를 1시간, 2시간 3시간 동안 합성을 진행한 각각의 시료는 반응에 참여하지 못한 C와 B₂O₃의 양이 많았으며 시료 6시간, 10시간 합성한 시료와 비교하여 B₄C의 양이 다량인 것을 확인할 수 있었다. MgB₆를 5 wt% 첨가한 후 10시간 합성한 경우 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 h-BN의 생성량이 20% 정도 증가하였고

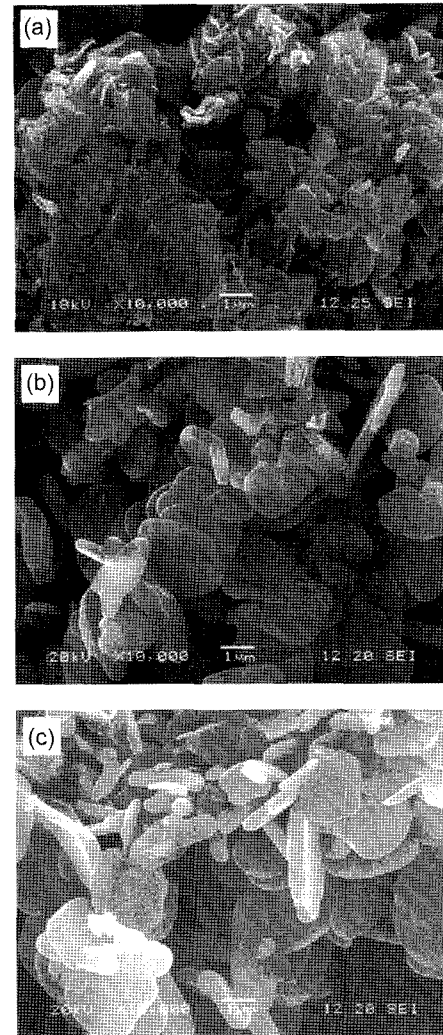


Fig. 3. SEM images of the h-BN formed from (a) 0, (b) 5, and (c) 10 wt% MgB₆ added mixture at 1550°C for 10 h.

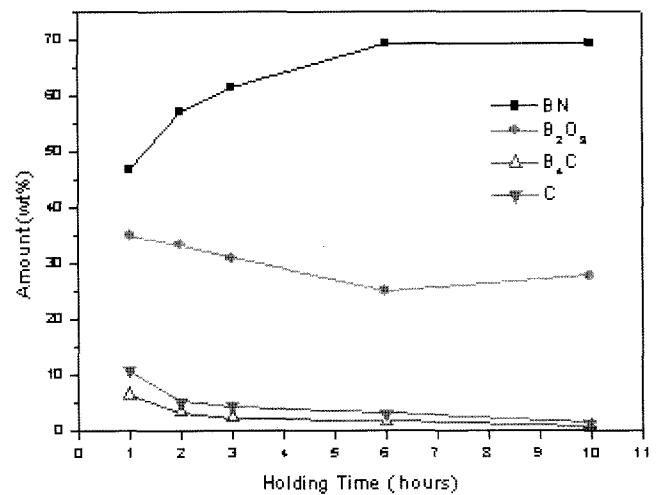


Fig. 4. Change in the amount of h-BN, B₂O₃, B₄C and C in the products of the experiments conducted at 1550°C for 1, 2, 3, 6 and 10 h.

B₄C와 불순물의 양은 상대적으로 감소하였다.

B₄C는 평형상태의 system에서 h-BN과 함께 존재할 수 없으나 실제 측정된 것은 불충분한 N₂ 분압에 기인하여 h-BN의 합성이 원활히 이루어지지 못한 결과임을 알 수 있다.⁴⁾ 이렇게 생성된 B₄C는 여타의 공정 없이 h-BN으로 변환되기 위해서는 장시간이 요구되어 순수한 BN의 합성이 어려우므로 일정한 수준의 생성량을 위해서는 6시간 이상의 충분한 합성시간이 필요하다.

MgB₆를 5 wt% 첨가한 후 유지시간에 따라 합성 한 후 생성물에 대해 X-선 회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. h-BN의 생성량이 증가할수록 2 Θ =42° 부근의 (10) 회절패턴이 41.5°와 43.8°의 (100), (101) peak로 분리되는 것과, 2 Θ =50°에서 존재하지 않았던 (102) peak가 나타났다. 1시간 유지한 경우 (10) peak가 42°에 일부 rhombohedral 구조의 peak와 41.5°의 hexagonal 구조의 peak로 분리되고 있으며 50°에서 (102) peak는 형성되지 않았다. 이러한 rhombohedral 구조의 peak는 합성유지시

간이 3시간까지는 존재하였으나 6시간 이후에서는 나타나지 않았다. 또한 3차원적 규칙성에 대단히 민감한 (102) peak는 합성 2시간 후부터 나타나고 있으며 유지시간이 길어질수록 sharp해지고 강도도 증가하였다. 이는 ABC stack으로 되어 무질서한 r-BN의 구조가 합성 초기에 우세하게 나타나다가 합성 유지시간이 길어질수록 점차 boron과 nitride가 AB stack으로 이루어진 완벽한 h-BN의 구조로 변화한다는 것이다. 이러한 현상은 초기합성과정에서 완벽하게 결정화된 h-BN의 구조로 진행하기 위해서는 무질서한 구조의 r-BN 구조를 먼저 형성하기 때문에 h-BN의 합성을 위해서는 합성유지시간이 충분히 제공되어야 한다.

한편 합성 유지시간이 길어지면서 Mg 화합물과 B₄C의 peak도 점점 작아지는 것을 확인 할 수 있었는데 이는 h-BN의 결정상이 완벽하게 배향되지 못한 r-BN peak의 강도는 낮추고 결정상 peak의 강도는 상대적으로 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 1의 공정으로 불순물을 제거한 시료에 대해 X-선 회절분석을 행하여 보면 Fig. 5(a)에서 뚜렷하게 나타났던 Mg₂B₂O₅와 B₄C의 peak가 Fig. 5(b)에서는 전혀 나타나지 않았다. 불순물은 Fig. 1의 공정으로 모두 제거되었으며 BN 생성물이 최종 product로 남았다. Fig. 5의 (a)보다 (b)가 45°의 r-BN peak 강도가 감소한 것은 결정화되지 못한 비정질의 BN이 일부 불순물의 형태로 제거되었기 때문으로 사료된다.

h-BN의 3차원적 규칙성을 알아내고자 GI(Graphitization Index) 값을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 유지시간이 증가함에 따라 GI 값은 감소하며 3시간 이후부터 10시간까지 3 이하로 낮아지면서 감소하는 경향을 나타냈다. Hexagonal 구조의 삼차원적 규칙성의 정도는 보통 흑연화 지수인 GI로 표시하며, GI는 $G.I = \frac{Area[(100)+(101)]}{Area(102)}$ 로

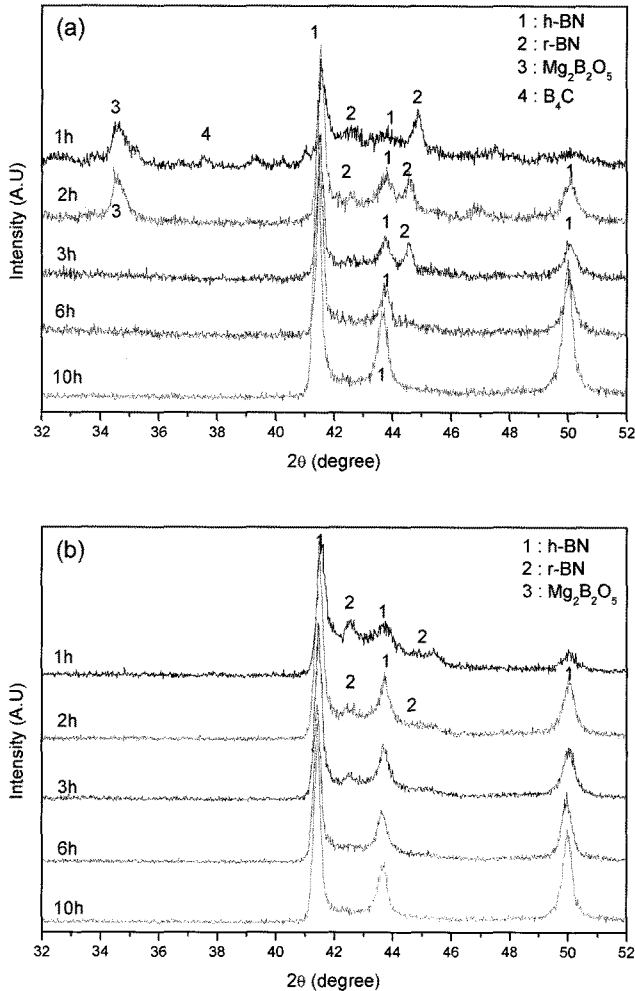


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the products (a) after synthesis at 1550°C for 1, 2, 3, 6 and 10 h and (b) after leaching that.

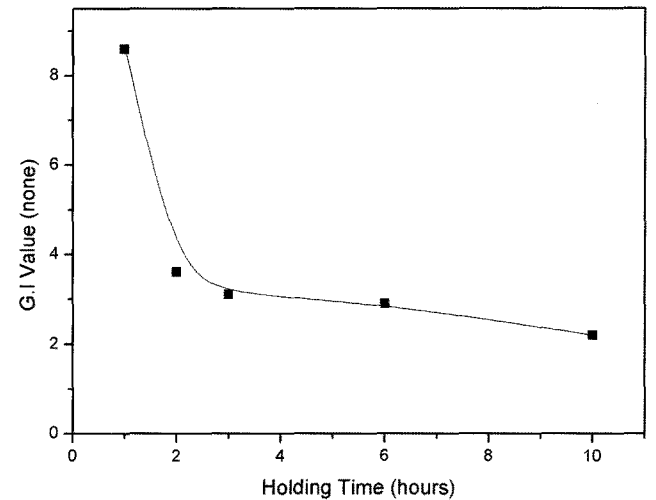


Fig. 6. Graphitization Index of h-BN synthesized with holding time.

계산된다. 위 식에서 (101)과 (102) peak는 삼차원적 규칙성에 따라 민감하게 반응하며 이상적인 배열은 hexagonal 구조의 GI 값은 1.6으로 이보다 큰 값은 무질서가 증가되었다는 것을 나타낸다.⁷⁾ 유지시간이 1시간인 생성물의 GI 값이 8.6으로 결정화되지 못한 무질서한 구조임을 나타내고 있으며 10시간 합성을 유지한 생성물의 GI 값은 2.2로 감소함으로써 구조적인 무질서가 줄고 3차원적 규칙성이 증가된 hexagonal 구조로 변이되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

h-BN을 합성하기 위해 amorphous B₂O₃와 C에 촉매제로 MgB₆를 첨가한 후 carbothermic법으로 1500°C에서 1~10시간 동안 합성한 결과는 다음과 같다.

(1) MgB₆ 5 wt% 첨가한 경우 B₄C의 생성이 억제되고 h-BN의 생성이 촉진되었으며 입자크기는 크게 증가시켰다. 5 wt% 이상 MgB₆를 첨가할 경우 Mg 화합물이 생성되었다.

(2) Carbothermic법으로 합성한 생성물을 HCl과 H₂O의 혼합액에 leaching하여, 반응에 참여하지 못한 B₂O₃와 C, 합성으로 발생한 제 2생성물 B₄C와 Mg화합물을 제거시켰다.

(3) 5 wt%의 MgB₆를 첨가한 시료는 1550°C에서 합성 유지시간이 3시간 이하에서는 rhombohedral 구조와 hexagonal 구조가 혼재된 BN이 생성되었고, 6시간 이상 합성

할 때 hexagonal 구조의 BN이 합성되었으며 B₄C와 C가 최소였다. 또한 유지시간이 길어질수록 3차원 규칙성이 증가하였다.

REFERENCES

1. Kempfer, L., "The Many Faces of Boron Nitride," *Mater. Eng.*, **107**, 41-4 (1990).
2. Hasan Erdem Çamurlu, Naci Sevinç, and Yavuz Topkaya, "Effect of Calcium Carbonate Addition on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** [3] 679-89 (2008).
3. Aydoğdu, A. and Sevinç, N., "Carbothermic Formation of Boron Nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 3153-61 (2003).
4. Joon, S. J. and Jha, A. A., "Vapour-Phase Reduction and the Synthesis of Boron-Based Ceramic Phases," *J. Mat. Sci.*, **30** 607-14 (1995).
5. T.S. Bartniskaya, A.V. Kurdyumov, V.I. Lyashenko, N.F. Ostrovskaya, and I.G. Rogovaya, "Catalytic Synthesis of Graphite-like Boron Nitride," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **35** [5-6] 296-300 (1996).
6. Hwang, Chyi-Ching and Chung, Shyan-Lung, "Combustion Synthesis of Boron Nitride Powder," *J. Mater. Res.*, **13** [3] 680-86 (1998).
7. H. Lorenz and I. Orgzall, "Influence of the Initial Crystallinity on the High Pressure-High Temperature Phase Transition in Boron Nitride," *Acta Mater.*, **52** 1909-16 (2004).