

Synthesis of Silicon Carbide Nano-Powder from a Silicon-Organic Precursor by RF Inductive Thermal Plasma

Sang-Min Ko^{***}, Sang-Man Koo^{**}, Jin-Ho Kim^{*}, Woo-Seok Cho^{*}, and Kwang-Taek Hwang[†]

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-840, Korea

^{**}Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 5, 2012; Revised September 11, 2012; Accepted September 12, 2012)

RF 유도 열플라즈마를 이용한 유기 용매로 부터의 탄화규소 나노 분말 합성

고상민^{***} · 구상만^{**} · 김진호^{*} · 조우석^{*} · 황광택[†]

^{*}한국세라믹기술원 이천분원

^{**}한양대학교 화학공학과

(2012년 7월 5일 접수 ; 2012년 9월 11일 수정 ; 2012년 9월 12일 채택)

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) has recently drawn an enormous amount of industrial interest due to its useful mechanical properties, such as its thermal resistance, abrasion resistance and thermal conductivity at high temperatures. In this study, RF thermal plasma (PL-35 Induction Plasma, Tekna CO., Canada) was utilized for the synthesis of high-purity SiC powder from an organic precursor (hexamethyldisilazane, vinyltrimethoxysilane). It was found that the SiC powders obtained by the RF thermal plasma treatment included free carbon and amorphous silica (SiO₂). The SiC powders were further purified by a thermal treatment and a HF treatment, resulting in high-purity SiC nano-powder. The particle diameter of the synthesized SiC powder was less than 30 nm. Detailed properties of the microstructure, phase composition, and free carbon content were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), a thermogravimetric (TG) analysis, according to the and Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area from N₂ isotherms at 77 K.

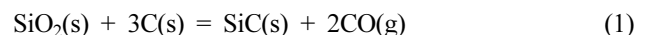
Key words : RF thermal plasma, SiC, Nano powder synthesis, Organic precursor

1. 서 론

실리콘 카바이드 (Silicon carbide, SiC) 는 고온 강도, 경도, 높은 열전도도, 우수한 산화저항과 내마모성 등의 기계적, 화학적 특성이 뛰어난 물질로 알려져 있으며, 고온 구조 재료 및 연마재 등으로 널리 이용되고 있다. 나노 SiC 분말은 금속이나 세라믹에 첨가 되어 고온 안정성과 기계적 특성이 우수한 SiC 복합재료로 많은 연구가 진행되고 있으며, 군수품 및 초고온반도체의 원료물질로 사용되고 있다.¹⁻³⁾

SiC 분말은 일반적으로 Acheson process 방법으로 합성되고 있다. Acheson process는 실리카 (SiO₂) 분말과 탄소 원을 혼합하여 탄소열환원 (Carbothermal reduction)을 통해 SiC를 합성 하는 방법이다. Acheson process의 반응은

다음과 같이 발생한다.



탄소열환원법을 이용한 Acheson process는 원료물질의 가격이 저렴하며, 대량생산에 유리한 장점이 있다. 그러나 다른 합성법들에 비하여 여러 단계의 합성 과정이 필요하다. 그리고 입자 크기와 순도 제어가 어렵고, 나노 분말을 합성하기 어려운 단점을 가지고 있다. 나노 SiC 분말을 제조하는 방법으로는 sol-gel 법, 자전고온합성법 등의 다양한 합성법들이 보고되고 있다. 그러나 이러한 합성법들 또한 여러 단계의 합성 과정이 필요하며, 많은 합성 비용 등의 단점을 있어 상용화가 이루어지고 있지 않고 있다.^{4,6)}

반면에 열플라즈마를 이용한 합성법은 초고온 (약 10⁴K), 고활성 및 초급냉 (>10⁶ K/s)의 특성을 이용한 합성법으로 산화물, 질화물, 탄화물 등의 다양한 형태의 나노분말을 제조하는 연구가 활발하게 보고되고 있다. 또한 열플라즈마 합성법은 출발원료가 초고온에서 분해되기 때문에 고

[†]Corresponding author : Kwang-Taek Hwang

E-mail : kthwang@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1431 Fax : +82-31-645-1488

체, 액체, 기체의 출발원료 상태에 관계없이 합성할 수 있고, 합성 반응시간이 10 ms로 매우 짧은 합성법으로 많은 장점을 가지는 합성법이다.⁷⁻¹²⁾

본 연구에서는 Si 원소와 C 원소를 포함하는 유기 용매인 Hexamethyldisilazane ($C_6H_{19}NSi_2$)과 Vinyltrimethoxysilane ($C_5H_{12}O_3Si$)를 출발원료로 사용하여 SiC 나노 분말을 합성하였다. 합성된 SiC 나노 분말에는 free carbon과 실리카(SiO_2)의 존재가 확인 되었으며, 후처리를 통하여 불순물을 제거하여 순수한 SiC 나노 분말을 얻고자 하였다. 그리고 열플라즈마 합성법으로 합성된 SiC 나노분말의 입자 형상, 비표면적, 그리고 입자 크기 등의 물성을 출발 물질에 따라 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 장치 구성

본 연구에서 사용한 열플라즈마 장치 (PL-35 Induction Plasma, Tekna CO., Canada)의 개념도는 Fig. 1과 같다. 열플라즈마 합성장치는 플라즈마 토치(Torch), 반응관(Reactor), 사이클론(Cyclone) 그리고 포집부(Collector)로 구성되어 있다. 플라즈마를 발생시키는 토치와 연결된 반응관에서 고온의 플라즈마가 발생되며, 고온의 플라즈마 영역 내에서 나노 입자 합성이 이루어진다. 반응관 하단부(Reactor bottom), 사이클론 하단부(Cyclone bottom) 그리고 포집부 하단부(Collector bottom)에서 합성된 분말의 입도에 따라 분말 수집이 이루어진다.

Fig. 1에서 Central gas는 고온의 플라즈마를 발생시키는 가스이며, 토치에서 아래로 분사되어 유도 코일 영역에서 고온의 플라즈마를 발생시킨다. Dispersion gas는 출발물질을 고온의 플라즈마 영역에 분사를 도와주는 gas이며, 출발 물질의 분사를 통해 기상화(vaporization)를 잘 발생시키기 위해 사용된다. 고온의 플라즈마 영역 내에서 기상화된 출발원료는 플라즈마 흐름을 따라 이동하게 되

Table 1. Experimental Condition

Plasma power	18 kW
Central gas	20 slpm
Dispersion gas	5 slpm
Sheath gas	60 slpm
Quenching gas	150 slpm
Reactor pressure	15 psi
Feed rate	19.5 ml/min

며, 플라즈마 영역에서 핵생성과 입자성장의 과정이 이루어진다. Sheath gas는 토치 내벽으로 분사되어 토치의 내벽을 고온의 플라즈마로부터 보호하고 안정된 플라즈마 흐름을 갖게 한다. Quenching gas는 생성된 플라즈마 끝부분에서 분사되며, 플라즈마 흐름을 따라 이동하는 입자들을 급냉하여 입자 성장을 억제하여 나노 분말 합성이 이루어진다. 본 연구에서는 사이클론을 거치면서 비교적 균일하고 입자크기가 작은 나노분말이 수집되는 포집부 하단부에서 수집된 SiC 분말을 분석하였다. Central gas와 Dispersion gas로는 고순도 알곤 가스 (Ar, 99.999%)를 사용하였으며, Sheath gas와 Quenching gas로는 질소 가스 (N_2 , 99.999%)를 사용하였다. 열플라즈마 합성 실험의 세부조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2. SiC 나노분말 합성

열플라즈마를 이용한 나노분말 합성은 출발물질의 기상화(vaporization), 핵생성(nucleation), 입자성장(growth) 및 급냉(quenching) 과정을 통해 이루어진다. 본 연구에서는 출발 물질을 Si 원소와 C 원소를 포함하는 유기 용매 Hexamethyldisilazane ($C_6H_{19}NSi_2$, >99%, Aldrich)과 Vinyltrimethoxysilane ($C_5H_{12}O_3Si$, >97%, Aldrich)를 사용하였다. 액상 원료는 정량펌프를 통하여 고온의 플라즈마 영역에 분사시켜 기화된 후 핵생성과 입자성장을 통하여 SiC 나노분말을 합성하였다.

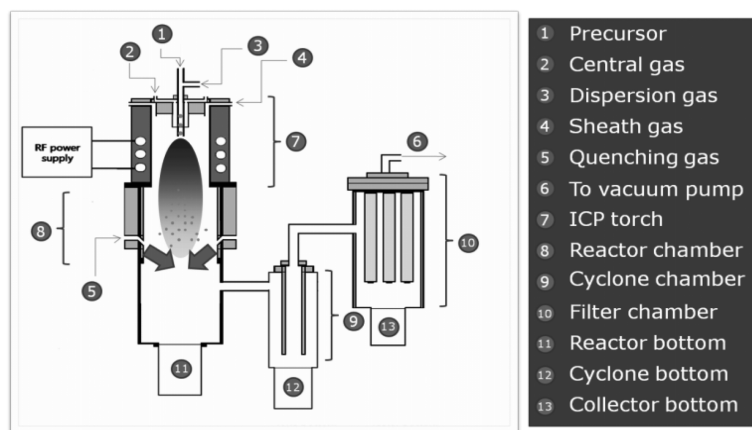


Fig. 1. Schematic diagram of thermal plasma system for preparation of SiC nano powder.

합성된 SiC 분말 내 존재하는 free carbon과 실리카 (SiO₂)는 850°C에서 1시간 동안 열처리와 불산 (Hydrofluoric acid)처리를 통해 제거하여 순수한 SiC 나노 분말을 합성하였다.

2.3. 나노분말 특성 분석

합성된 SiC 나노분말은 X-ray Diffraction (XRD, D/MAX2500VL/PC, Rigaku, Japan) 패턴 분석과 주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-7001F, JEOL, Japan)을 통하여 각각 상분석 및 미세구조 분석을 수행하였다. Thermogravimetric (TG, DTG-60H, SHIMADZU) 분석을 통하여 free carbon의 함량 및 분해온도를 확인하였으며, free carbon 제거를 위하여 열처리 (850°C, 1시간)를 수행하였다. BET (Belsorp II mini, BEL, Japan) 분석을 통하여 SiC 나노분말의 비표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 SiC 나노 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. XRD 분석 결과 두 실험에서 모두 합성된 분말의 주 피크는 35.6°에서 β-SiC상의 (111)면의 회절 패턴으로 관찰되었으며, 41.3, 60.1, 72.1°에서 각각 β-SiC상의 (200), (220), (311)면의 회절 패턴으로 관찰되었다. 합성된 분말은 주로 β-SiC상으로 관찰되며, 33.6°에서 α-SiC상이 낮은 회절 강도로 관찰되었으며, 약 25°에서 비정질 상의 free carbon 피크가 관찰되었다.

합성된 SiC 나노 분말에서 free carbon을 제거하기 위한 열처리 온도를 확인하기 위하여 TG 분석을 진행하였다. Fig. 3은 합성된 Hexa 분말의 TG 분석 결과이다. 약 400°C에서 약 680°C 사이의 온도에서 급격한 무게 감소가 관찰되며 680°C 이상에서는 무게 감소가 거의 발생하지 않는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과에서 급격한 무게 감소는 free carbon이 다음과 같은 반응에 의해 제거된 것이다.



TG 분석 결과에 따라 free carbon 제거를 위한 열처리 조건은 800°C의 온도에서 1시간동안 이루어졌다. 열처리를 통해 무게 감량을 측정하여 free carbon의 함량을 조사하였다. Hexa 분말은 무게 감량이 약 6.28 wt%로 측정되었으며, Vinyl 분말의 무게 감량은 약 19.94 wt%로 측정되었다. 이 결과는 출발 물질의 C/Si 비율이 Hexa 출발원료와 Vinyl 출발원료에서 각각 3과 5인 것에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 합성된 SiC 나노 분말을 800°C의 온도에서 1시간 열처리를 통해 free carbon을 제거한 분말의 XRD 분석 결과이다. 열플라즈마 합성된 as-received SiC 분말의 XRD 분석 결과 (Fig. 2)와 동일하게 β-SiC 상의 주 피크가 35.6°에서 관찰되며, 33.6°에서 α-SiC상이 낮은 회절 강도로 관찰된다. 열처리를 통하여 free carbon은 모두 제거된 것을 확인할 수 있다. 그러나 약 22°에서 비정질의 실리카(SiO₂)상이 새롭게 관찰되었으며, 이는 비정질의 실리카상이 열처리 과정에서 SiC 나노 분말의 입자 표면의

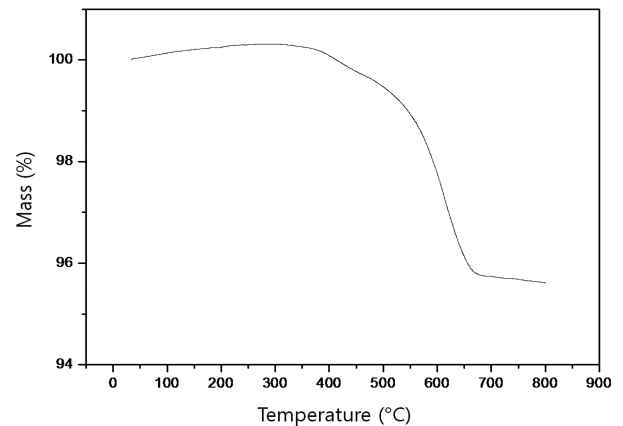


Fig. 3. TG curve of synthesized SiC powder from Hexa.

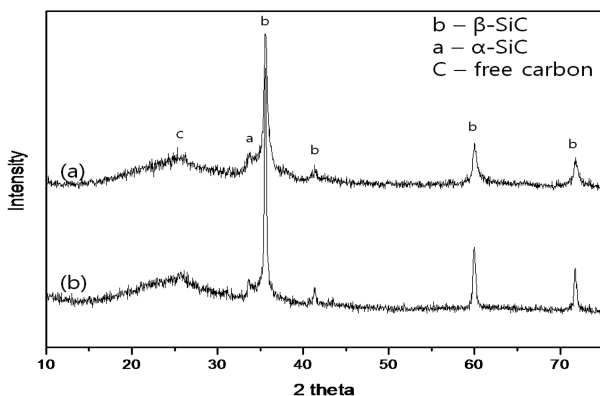


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthesized SiC nano powders: from (a) Hexa, (b) Vinyl.

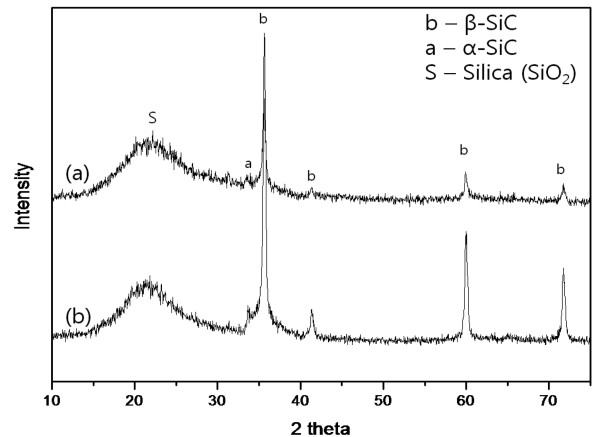
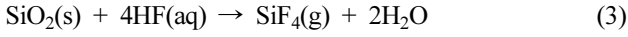


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthesized SiC nano powders after heat treatment: (a) Hexa and (b) Vinyl.

산화로 인해 생성된 것이다.¹³⁾

순수한 SiC 나노 분말을 얻기 위하여 불산 처리를 통하여 비정질의 실리카를 제거하였다. 불산 처리 과정에서 일어나는 반응은 다음과 같다.



비정질의 실리카는 불산과 반응하여 SiF₄의 가스 상과 H₂O가 생성되면서 비정질의 실리카가 제거된다. 불산 처리를 통한 비정질 실리카가 제거된 SiC 나노 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 불산 처리를 통해 비정질 실리카가 제거된 SiC 나노 분말의 XRD 분석 결과 두 출발물질로부터 합성된 SiC 나노 분말 모두 β-SiC 상의 주 피크가 확인되었으며, 낮은 회절 강도 값으로 α-SiC 상이 관찰되었다. 반면에 free carbon과 비정질 실리카 상은 관찰되지 않았으며, 순수한 SiC 나노 분말임을 확인하였다.

XRD 회절 패턴 분석에서 Scherrer 식을 이용하여 합성된 SiC 나노 분말의 결정 크기를 계산하였다. Scherrer 식은 다음과 같다.

$$L = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (4)$$

식 (4)에서 L은 결정 크기이며, λ는 X-ray의 파장 (0.154 nm)이다. 그리고 β는 회절 피크의 최대 반가 폭이며, θ는 Bragg의 회절 각도이다. Scherrer 식을 이용하여 결정 크기를 계산할 경우에는 결정격자 내의 응력 영향이

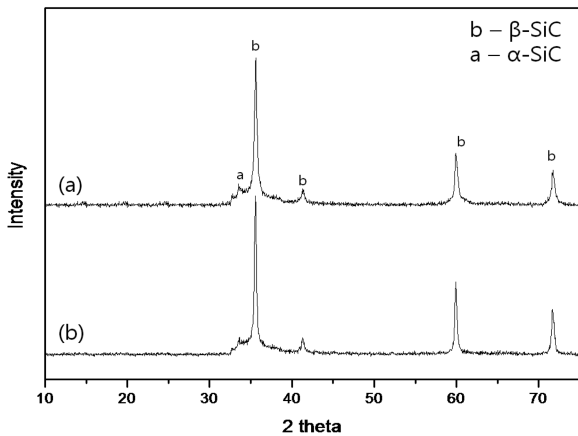


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of synthesized SiC nano powders after HF treatment: (a) Hexa, (b) Vinyl.

적은 낮은 회절각의 피크를 사용하여 계산하는 것이 바람직하다.^{14,15)} 따라서 XRD 분석에서 가장 낮은 회절 각도인 17.8° (2θ = 35.6°)의 피크를 이용하여 계산하였다. Hexa와 Vinyl 분말의 결정 크기는 각각 25.3 nm와 47.3 nm로 계산되었다.

열처리와 불산 처리를 통하여 free carbon과 비정질 실리카를 제거한 SiC 나노 분말의 입자크기와 입자 형상을 FE-SEM을 통해 분석하였다. Fig. 6은 후처리를 통해 불순물이 제거된 SiC 나노 분말의 FE-SEM 사진이다. EDS 분석결과 열플라즈마 합성된 나노분말은 Si와 C으로 구성된 SiC 분말임을 확인하였다. FE-SEM 사진 분석을 통한 1차 입자 크기와 입자의 형상과 BET 법을 이용한 비표면적 그리고 비표면적으로부터 계산된 입자의 평균 입

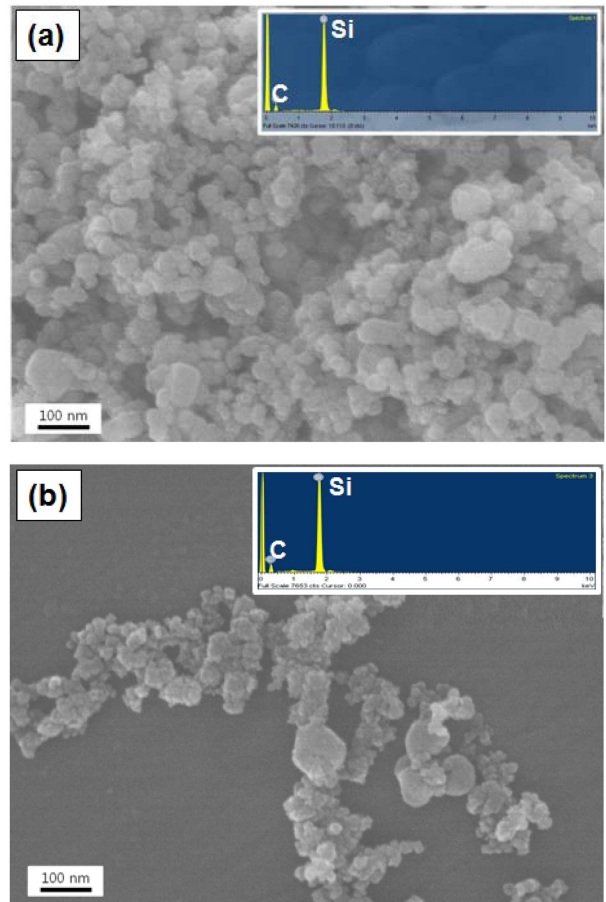


Fig. 6. FE-SEM images and elemental analysis of the synthesized SiC particles: (a) Hexa, (b) Vinyl.

Table 2. The Primary Particle Size and Particle Configuration by FE-SEM Observation and Specific Surface Area and Mean Particle Size by BET Method of Synthesized Sic Nano Powders

Designation	Precursor	BET(m ² /g)	Mean particle size (nm)	Primary particle size (nm)	Particle configuration
Hexa	Hexamethyldisilazane	84.2	22.3	30 - 100	Spherical
Vinyl	Vinyltrimethoxysilane	112.4	16.7	30 and 100	Spherical, hexagonal

자 크기를 Table 2에 나타내었다. FE-SEM 분석을 통한 Hexa 분말의 1차 입자 크기는 20 nm에서 100 nm 사이로 관찰되며, 입자의 형상은 구형에 가까운 형상을 가진 것으로 관찰된다. BET 법을 통한 비표면적 측정 결과는 약 $84.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다. 반면에 Vinyl 분말은 육각형의 입자와 구형의 입자가 동시에 관찰되었으며, 1차입자의 크기는 구형의 입자가 약 20 nm이며, 육각형의 입자는 약 100 nm로 관찰되었다. BET 법을 통한 비표면적 측정결과는 $112.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값으로 측정되었다. 측정된 비표면적 값을 이용하여 합성된 SiC 나노 분말의 평균 입자 크기를 계산하였다. 평균 입자 크기 계산에 사용된 식은 다음과 같다.

$$d = 6 / S_{\text{BET}} \cdot \rho \quad (5)$$

식 (5)는 모든 입자가 구형이라 가정하여 계산하였다. 식 (5)에서 d 는 입자의 평균 입경, ρ 는 SiC의 밀도(3.21 g/cm^3), S_{BET} 는 BET법을 이용해 측정된 비표면적 값이다. 식 (5)를 통해 계산된 Hexa 분말과 Vinyl 분말의 평균 입경은 각각 22.3 nm와 16.7 nm로 계산되었다. 계산된 평균 입경은 FE-SEM 분석 결과와 유사한 결과를 나타내고 있다. 평균 입도가 Vinyl 분말에 비하여 Hexa 분말이 크게 계산되었으며, 열플라즈마 합성법에서 입자의 크기는 고온의 플라즈마 영역내의 핵생성과 입자성장에 의해 결정된다. 핵생성은 기상화된 출발 원료의 과포화에 의해 발생되며, 입자성장은 기상화된 출발 원료의 밀도에 의존한다.¹⁶⁾ 그러므로 출발 물질이 포함하고 있는 Si 원소 수가 많은 Hexa 출발물질을 이용하여 합성할 경우 고온의 플라즈마 영역 내에 Si 원소 밀도가 높아 입자 크기가 크게 합성된 것을 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 열플라즈마 합성법을 이용하여 SiC 나노분말을 합성하였다. 출발원료로 Hexamethyldisilazane과 Vinyltrimethoxysilane 유기용매를 사용하였으며, 합성된 분말은 SiC 이외에도 free carbon과 비정질 실리카를 포함하고 있다. 합성된 분말에 대한 열분석을 통하여 free carbon 제거를 위한 열처리 조건 (800°C , 1시간)을 결정하였으며, free carbon 함량은 Hexa 분말과 Vinyl 분말 각각 6.28 wt%와 19.94 wt%로 측정되었다. 따라서 열플라즈마 합성된 나노분말에 대하여 후처리 공정으로 열처리와 불산처리를 진행하였으며, 순수한 SiC 나노분말을 얻을 수 있었다. 후처리를 거친 SiC Hexa 분말과 Vinyl 분말은 FE-SEM 측정결과 약 30 nm의 평균입도를 보이며, BET 분석에서 각각 $84.2 \text{ m}^2/\text{g}$, $112.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 측정결과를 나타내는 순수한 SiC 나노 분말이 합성되었다.

REFERENCES

1. M. Pierre., "Silicon Carbide and Silicon Carbide-based Structures: the Physics of Epitaxy," *Surf. Sci. Rep.*, **48** 1-51 (2002).
2. Q. G. Fu, H. J. Li, X. H. Shi, K. Z. Li, and G. D. Sun., "Silicon Carbide Coating to Protect Carbon/carbon Composites Against Oxidation," *Scripta Mater.*, **52** 923-27 (2005).
3. B. G. Ravi, O. A. Omotoye, T. S. Srivatsan, M. Petroralì, and T. S. Sudarshan, "The Microstructure and Hardness of Silicon Carbide Synthesized by Plasma Pressure Compaction," *J. Alloys Compd.*, **299** 292-96 (2009).
4. A. Chrysanthou and P. Grieveson, "Formation of Silicon Carbide Whiskers and Their Microstructure," *J. Mater. Sci.*, **26** 3463-76 (1991).
5. D. K. Kim, S. Park, K. Cho, and H. B. Lee, "Synthesis of SiC by Self-Propagating High Temperature Synthesis Chemical Furnace (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [11] 1283-92 (1994).
6. I. N. Kholmanov, A. Kharlamov, E. Barborini, C. Lenardi, A. Li Bassi, C. E. Bottani, C. Ducati, S. Maffi, N.V. Kirillova, P. Milani, and J. Nanosci, "A Simple Method for the Synthesis of Silicon Carbide Nanorods," *J. Nanosci. Nanotech.*, **2** [5] 453-56 (2002).
7. S. M. Ko, S. M. Koo, J. H. Kim, J. H. Kim, M. S. Byeon, and K. T. Hwang, "Synthesis of SiC Nano-powder from TEOS by RF Induction Thermal Plasma," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** [1] 1-5 (2011).
8. N. Kobayashi, Y. Kawakami, K. Kamada, J. G. Li, R. Ye, T. Watanabe, and T. Ishigaki, "Spherical Submicron-size Copper Powders Coagulated from a Vapor Phase in RF Induction Thermal Plasma," *Thin Solid Films*, **516** 4402-6 (2008).
9. M. Leparoux, Y. Kihn, S. Paris, and Schreuders, "Microstructure Analysis of RF Plasma Synthesized TiCN Nanopowders," *International J. Refractory Metals Hard Mater.*, **26** 277-85 (2008).
10. T. Ishigaki, S. M. Oh, J. G. Li, and D. W. Park, "Controlling the Synthesis of TaC Nanopowders by Injecting Liquid Precursor into RF Induction Plasma," *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6** 111-8 (2005).
11. R. Ye, J. G. Li, and Ishigaki, "Controlled Synthesis of Alumina Nanoparticles using Inductively Coupled Thermal Plasma with Enhanced Quenching," *Thin Solid Films*, **515** 4251-57 (2007).
12. Z. Karoly, J. Szepvolgyi, and Z. Farkas, "Simultaneous Calcinations and Spheroidization of Fibbsite Powders in an RF Thermal Plasma," *Powder Technology*, **110** 169-78 (2000).
13. L. Shi, H. Zhao, Y. Yan, Z. Li, and C. Tang, "Synthesis and Characterization of Submicron Silicon Carbide Powders with Silicon and Phenolic Resin," *Powder Technology*, **169** 71-6 (2006).
14. L. R. Tong and R. G. Reddy, "Synthesis of Titanium Carbide Nanopowders by Thermal Plasma," *Scripta Mater.*, **52** 1253-58 (2005).
15. H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, p. 634, Wiley, New York, 1974.
16. J. Szepvolgyi, I. Mohai, Z. Karoly, and L. Gal, "Synthesis of Nano Sized Ceramic Powders in a Radio Frequency Thermal Plasma Reactor," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** 895-99 (2008).