

하동 카올린으로부터 제조한 β -Sialon 분체의 표면특성

임헌진 · 이홍림

연세대학교 요업공학과

(1991년 9월 3일 접수)

Surface Characterization of β -Sialon Powder Prepared from Hadong Kaolin

Hun-Jin Lim and Hong-Lim Lee

Dept. of Eng., Yonsei Univ.

(Received September 3, 1991)

요 약

X선 광전자 스펙트럼과 투과전자현미경을 사용하여 표면조각 전후의 Si_3N_4 와 β -Sialon 분체의 표면특성에 대하여 연구하였다. β -Sialon 분체는 하동 카올린으로부터 탄소환원법을 사용하여 합성하여 사용하였다. β -Sialon 분체의 표면에는 Si_3N_4 분체의 표면과는 달리 Si, N, O 성분 이외에 Al 성분도 포함되어 있었으며, Al 2p 결합에너지를 측정한 결과 γ - Al_2O_3 와 유사한 Al-O 결합을 하고 있었다. 표면조각 조건의 변화에 따른 Si_3N_4 분체와 β -Sialon 분체의 Si, N, O 성분의 결합에너지값이 변화하는 경향은 거의 같았다. 800°C 공기 중에서 24시간 동안 산화시킨 분체의 표면에는 질소가 존재하지 않았으며, Si 2p 결합에너지를 측정한 결과 Si_3N_4 또는 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 상에서 SiO_2 상으로의 화학적 변이가 일어났다.

ABSTRACT

The nature and composition of the surfaces of silicon nitride and β -Sialon powders were investigated using high voltage and high resolution transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). β -Sialon powder was produced from Hadong kaolin by the carbothermic reduction and simultaneous nitridation. XPS showed that Al was contained in the surface of β -Sialon powder besides Si, N and O components, which is different from that of silicon nitride. It was supposed that Al in the surface of β -Sialon was bonded with oxygen from the oxygen-nitrogen ratio and the measurement of Al 2p binding energies. After both silicon nitride and β -Sialon powders were oxidized at 800°C for 24 h in air, nitrogen didn't exist in the surfaces and the depth of the oxide layer increased. The measurement of Si 2p binding energies showed that the chemical shifts occurred from Si_3N_4 and/or $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ to SiO_2 phase

1. 서 문

일반적으로 세라믹스의 제조과정에서는 소결공정이 필수적으로 수반되며, 소결온도를 낮추고 결정립의 크기가 작은 미세구조를 가지는 소결체를 얻기 위해서는 미세한 분체를 사용한다. 그러나, 미세한 크기의 분체를 사용하여 소결할 때에 이 입자들이 van der Waals 인력에 의하여 서로 자발적으로 응집하며 이 응집 단위가 성형체의 buiding blocks로서 작용하여, 성형체내의 기공분포가 넓어지는 현상을 피할 수 없게 되어 미세한 입자를 사용하는 장점을 상실하는 것이 가장 큰 문제

점으로 지적되고 있다. 그러므로, 미세한 크기의 분체를 사용하는 잇점을 살리기 위해서는 응집이 없는 일차 입자(primary particle)들을 충전하는 기술이 수반되어야 한다. 콜로이드 프로세스법(colloid processing method)은 기존의 건식 프레스법보다 입자간의 응집을 피하면서 일차 입자들을 충전시킬 수 있는 가능성이 훨씬 많다^{1,2)}. 콜로이드 프로세스법을 이용하기 위해서는 표면화학에 대한 근본적인 이해가 선결되어야 한다.

Si_3N_4 의 표면은 약 3~5 nm 두께의 비정질 산화물의 층으로 덮혀 있으며, 이 비정질층의 성분은 주로 SiO_2 이며 그의 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 도 존재한다고 알려져 있다³⁾. 그러므로

Si₃N₄의 표면 및 계면특성은 표면에 존재하는 비정질 산화물층의 특성에 좌우된다. 즉, 산화물층의 성분과 두께에 따라서 콜로이드의 안정성, 유성학적 성질들이 달라지게 되고, 소결시의 연화온도에도 영향을 미치기 때문에 임의의 조건으로 표면의 산화물층의 두께를 조작하는 공정은 중요하다. Prochazka 등⁴⁾은 표면의 산화물층의 두께를 줄이기 위하여 NaOH나 HF 수용액에서 세척하였으나, 이 공정은 입자의 강한 응집을 유발시키고 HF 수용액의 경우에 있어서는 F 성분이 표면에 오염되는 단점을 남겼다. Si₃N₄의 표면 조작(surface manipulation)에 유용한 기술로는 아르곤 분위기에서 고온 열처리하는 기술, 분체의 표면을 공기 중 또는 산소분위기에서 산화시키는 기술 등이 알려져 있다^{5,6)}.

본 연구에서는 국산 천연원료 중의 하나인 하동 카올린으로부터 제조한 β-Sialon 분체의 표면 특성에 대하여 조사하고 시판되고 있는 Si₃N₄ 분체(H.C. Starcks LCN-12)의 표면 특성과 비교 고찰하기 위하여 다음과 같이 표면조작을 하였다. ① as-prepared, ② 550°C 공기 중에서 8시간 산화, ③ 800°C 공기 중에서 24시간 산화, ④ 1300°C 아르곤 분위기에서 2시간 열처리

X선 광전자 스펙트럼을 이용하여 Si₃N₄ 분체와 β-Sialon 분체의 표면을 비교 분석하고, 표면조작한 네가지 조건의 분체에 대하여 조작조건에 따른 표면상의 변화를 비교 고찰하였다. 그리고, β-Sialon 분체에 대하여 투과 전자현미경으로 입자의 모양 뿐 아니라 표면상의 크기도 관찰하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 폴링 전하 모델(Pauling Charge Model)

폴링 전하 모델(Pauling Charge Model)⁷⁾은 Si 2p 결합에너지의 화학적 변이의 조성적 의존성을 설명하는데 적용시킬 수 있다. 이 모델에서는 한 원자의 총 전하량과 그 원자의 각각의 결합들의 이온분율(fractional ionicities)과의 관계를 연관시키며, 외부 전하(the external charge)는 그 원자의 내각전자(core electron)의 결합에너지에 직접적으로 선형비례한다고 알려져 있다.

비교적 분자량이 작은 간단한 계에서의 전하의 분포는 양자역학적으로 추정이 가능하다. 그러나, 보다 복잡한 계에서의 원자들간의 전하분포는 폴링의 이온분율을 계산하여 추정하는 것이 간편하다.

$$q_i = \sum_j b_j f_{ij} \quad (1)$$

여기서, q_i : 대상이 되는 한개의 원자 i의 전하

이 원자는 다른 원자 j와 함께 b_j 결합들을 가지며, 이 결합들은 이온분율, f_{ij}로 정량화할 수 있다.

$$f_{ij} = 1 - \frac{R_i}{M_i} \exp[-0.25(\chi_i - \chi_j)^2] \quad (2)$$

여기서, R_i : 대상 원자의 평균 원자가

M_i : 배위수

χ_i, χ_j : 각각의 전기 음성도

전기 음성도는 중성원자가 전자들을 끌어당기는 힘으로 정의되므로, 이온분율은 특정 결합의 본성을 정량화할 수 있다. 결합에너지의 화학적 변이를 설명하는데 사용되는 simple charged-shell model로부터, 내각껍질의 결합에너지의 변화 Δ(BE_i)는 그 원자의 화학적 변화에 기인하는 전하의 변화 Δq_i에 근사적으로 비례한다.

$$\Delta(BE_i) = k \Delta q_i \quad (3)$$

여기서, k : 비례상수

따라서, 결합에너지의 화학적 변이는 조성의 변화와 연관되며, 화학구조에 대한 추정을 가능하게 한다.

위에 기술한 폴링 전하 모델은 결합에너지의 화학적 변이에 대한 정확한 기술을 하고자 하는 것이 아니다. 정확한 계산을 하기 위해서는 보다 훨씬 복잡한 전하 분석 모델을 사용하여 광전자 효과들에 대하여 설명하여야 하며, relaxation energy에 대해서도 고려하여야 한다. 폴링의 분석은 단순히 측정된 조성적 변화에 근거를 두고 광전자 결합에너지의 화학적 변이의 경향을 설명하는데에만 사용이 가능하다.

2.2. XPS를 이용한 결합에너지의 결정

X선 광전자 스펙트럼(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) 실험을 통하여 내각전자의 결합에너지를 결정할 수 있다. 이 결합에너지는 인력과 반발력의 컴비네이션에 의존한다. 원자핵은 내각전자를 강하게 끌어당기는데, 그 인력의 세기는 핵전하(nuclear charge)나 원자의 크기에 비례한다. 원자의 원자가 껍질전자(valence-shell electron)와 내각전자간에는 반발력이 작용하여 내각전자는 핵전하로 원자가 전자의 진입을 방해하는 screening 효과가 생겨서 핵의 인력은 감소하게 된다. 한개의 전자가 한 원자로부터 제거된다면(i.e., a positive change in the atomic oxidation state), 내각전자의 screening 효과는 감소하고, 내각전자에 작용하는 핵의 인력은 더 커져서, 결과적으로 더 높은 결합에너지의 값이 XPS 실험을 통하여 측정된다. 반대로, 최외각 껍질의 한개의 전자가 더 채워지면(i.e., a negative cha-

Table 1. Pauling Charges on Si Atoms in Reference Materials⁹⁾

Materials	Tetrahedral Subunit	Pauling Charges
SiO ₂	Si-(O ₄)	2.54
Si ₂ N ₂ O	Si-(ON ₃)	1.81
Si ₃ N ₄	Si-(N ₄)	1.56

nge in the atomic oxidation state), screening 효과는 증가하고, 내각전자의 결합에너지의 측정값은 감소한다. 그러므로, 내각전자의 결합에너지는 극부적인 화학적 변화에 의존하여, 화학구조의 연구에 유용하다.

2.3. Si 2p 결합에너지 변이의 조성적 의존성

폴링의 전하 모델을 이용하여 Si 2p 결합에너지의 화학적 변이에 대한 조성적 의존성을 설명할 수 있다. 질소는 실리카 사면체 자리(silica tetrahedron sites) 중의 산소와 치환된다고 가정한다. 이 치환의 정도는 실리콘 원자의 평균 외부 전하에 영향을 미치며, 따라서, Si 2p 결합에너지의 화학적 변이를 일으키게 된다. Si₃N₄와 Si₂N₂O, SiO₂들의 Si 2p 결합에너지값을 비교하여 보면, 질소/산소비(nitrogen-oxygen ratios)가 증가함에 따라 기본적인 서브유닛(subunit)로 실리콘 사면체를 가진다. 식 (1)과 식 (2)에 근거를 두고, Si₃N₄와 Si₂N₂O, SiO₂들의 질소와 산소의 결합수가 다음을 이용하여 실리콘원자에 대한 폴링 전하를 계산한 결과를 Table 1⁹⁾에 나타내었다. 이때 평균 원자가는 식 (2)에서 R값으로 표시되었는데, Si⁴⁺-N³⁻ 결합에 대해서는 R=3.5의 값을 Si⁴⁺-O²⁻ 결합에 대해서는 R=3.0의 값을 취하였으며, 전자음성도값 X는 폴링의 결과로부터 산소, 질소, 실리콘에 대하여 각각 3.5, 3.0, 1.8의 값을 대입하였다. 사면체당 결합된 질소원자의 수가 증가함에 따라 실리콘 원자의 총전하는 감소하므로, Si-N 결합은 Si-O 결합보다 공유결합성이 더 크며, 따라서 Si 2p 결합에너지는 감소하는 조성적 의존성을 가지게 된다.

3. 실험방법

3.1. β -Sialon 분체의 제조 및 표면조작 조건

하동 카올린에 carbon balck을 C/SiO₂ 몰비가 10이 되도록 칭량하여 ethanol을 용매로 15시간 동안 풀리에틸렌 용기속에서 혼합한 후 100°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 1350°C에서 10시간 동안 질소 분위기에서 탄소 환원 질화반응을 시킨 후 남은 탄소분을

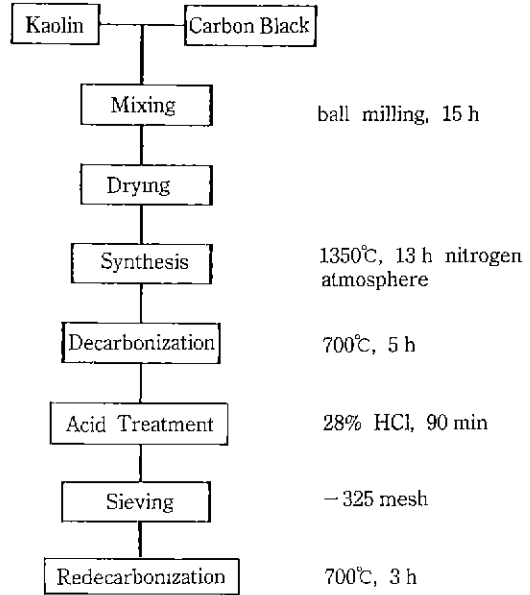


Fig. 1. Schematic diagram of β -Sialon powder prepared from Hadong kaolin.

제거하기 위하여 700°C, 공기 중에서 5시간 동안 하소하여 β -Sialon 분체를 제조하였다. 제조된 β -Sialon 분체를 28% HCl 용액에서 90분간 산처리하여 불순물의 양을 줄였으며, 325 mesh 체를 통과하도록 체가름을 한 후 700°C에서 3시간 동안 재탈탄시켰다. 전반적인 제조 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

Si₃N₄ 분체로는 H.C. Starcks사의 LCN-12 등급의 분체를 사용하였다. 이 Si₃N₄ 분체는 1300°C 이상의 온도에서 금속 Si를 직접 질화시킨 후에 분쇄, 분급 및 정제공정을 거쳐 제조된 분체이다. Si₃N₄ 분체를 위에 기술한 방법으로 제조한 β -Sialon 분체와 함께 Table 2의 조건으로 표면을 조작하였다. 이때 as-prepared 분체를 Powder 1, 550°C 공기 중에서 8시간 산화시킨 분체를 Powder 2, 800°C 공기 중에서 24시간 산화시킨 분체를 Powder 3, 1300°C 아르곤 분위기에서 2시간 열처리한 분체를 Powder 4로 명명하였다.

3.2. 분석 및 측정

각 분체들의 표면의 산화상태를 조사하기 위하여 X선 광전자 스펙트럼(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)을 사용하였다. 고진공(10⁻⁵~10⁻⁶ Pa)하에서 monoenergetic soft X선을 주사하여, X선에 의해 여기된 원자로부터 방출되는 광전자의 운동에너지의 궤적인 광전자 스펙트럼을 관측함으로써 세라믹 분체의 표면의

Table 2. Conditions of Surface Oxide Manipulation

Notation	Condition of Surface Oxide Manipulation
Powder 1	As-Prepared
Powder 2	Heat-treatment at 550°C for 8 h in a.i.
Powder 3	Heat-treatment at 800°C for 24 h in air
Powder 4	Heat-treatment at 1300°C for 2 h in argon

Table 3. Reference Material Binding Energies^{3,8,10)}

Line Spectra	Binding Energy (eV)	Chemical Compound
Si(2p)	101.4-101.7	Silicon Nitride
Si(2p)	101.7-102.3	Silicon Oxynitride
Si(2p)	103.6-103.7	Silica
N(1s)	397.3-397.7	Silicon Nitride or Silicon Oxynitride
O(1s)	532.6	Silicon Oxynitride
O(1s)	529.7	Fe ₂ O ₃ , adsorbed impurities
F(1s)	687.6	Fluorinated Si
Cl(2p)	200.8	Chlorinated Si
C(1s)	284.6	Free carbon and hydrocarbons

구성원소를 확인할 수 있다. 이때 고체내에서의 전자의 평균 자유 행로가 상당히 작기 때문에 광전자의 탈출깊이 (escape depth)가 수 nm 이내이다. 시료에 주사되어진 X선은 1253.6 eV의 에너지를 가지는 선 MgKα선을 사용하였다.

또한 원자의 화학결합상태가 다르면 결합에너지값은 대부분의 경우에 수 eV가 변하므로 이 변화한 값(화학적 변이; chemical shift)으로부터 화학결합상태를 평가할 수 있다. Si 2p 결합에너지는, Table 1에서 나타낸 것처럼, 실리카 사면체 자리에서의 산소자리에 질소가 치환됨에 따라 풀링 전하가 감소하여 낮은 에너지의 영역으로 화학적 변이가 일어나게 된다. 질소/산소의 비에 따른 Si 2p 결합에너지의 변화 및 Al 2p, N 1s, O 1s 결합에너지는 Rahaman⁹⁾과 Brow⁸⁾, Bergström⁹⁾ 등이 보고한 결합에너지의 값들을 정리하여 기준값으로 하였다. 이 결합에너지들의 기준값을 Table 3^{3,8,9)}에 나타내었으며, 이 기준값에 근거를 두고, Si₃N₄, Si₂N₂O, SiO₂ 상들을 분석하였다. Si 2p, N 1s, Al 2p, O 1s 등의 결합에너지의 특성값은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 각 특성 피크 부근의 선스펙트럼을 측정하여 구하였다. XPS 측정 중에는 시료로부터 광전자가 끊임없이 방출되므로 시료는 전기적으로 플러스(+)로 대전한다. 특히 시료가

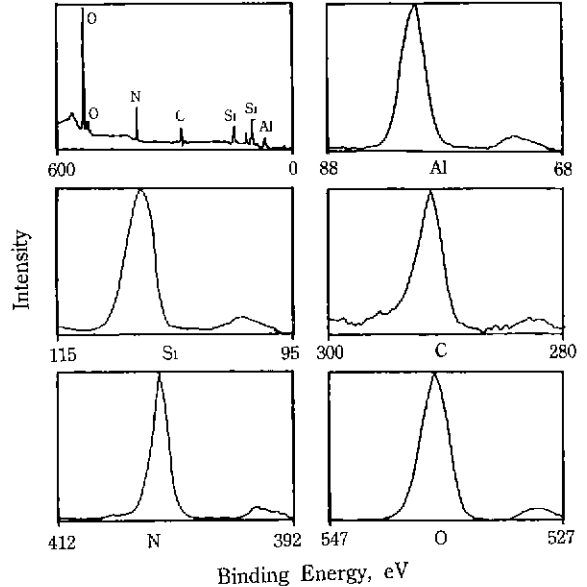


Fig. 2. XPS spectrums for powder 1 of β -Sialon obtained from a survey scan between 0 and 600 eV.

Si₃N₄나 Sialon과 같이 절연체인 경우에는 플러스 전하가 크게 된다. 이 때문에 선스펙트럼은 정확한 위치보다 수 eV 높은 쪽에서 나타나므로 대전보정이 필요하다. 본 실험에서는 pump oil의 C 1s 전자의 결합에너지(284.6 eV)를 기준으로 하여 대전보정을 하였다.

조음과 세척기를 이용하여 표면조작한 β -Sialon 분체들을 ethanol 용액에 분산시킨 후에 고분해능 투과 전자현미경(Jeol Co., Japan)을 사용하여 입자의 모양과 표면의 상태를 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

as-prepared 상태(Powder 1)의 Si₃N₄와 β -Sialon 분체에 대한 넓은 에너지 범위(0~600 eV)의 X선 광전자 연속 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Si₃N₄와 β -Sialon 분체 모두 Si와 N, O 자리에 특성 피크가 관찰되었다. Si₃N₄ 분체에서 표면에 존재하는 비정질 실리카(또는 산질화물)에 포함된 산소로 인하여 산소자리에서 특성 피크가 관찰된다고 보고되고 있다³⁾. Fig. 3(b)에서와 같이 β -Sialon 분체의 연속 스펙트럼에서는 Si₃N₄보다 74 eV 부근에서 하나의 특성 피크가 더 존재함을 관찰할 수 있다. 이 피크는 Al 2p의 특성 피크로서 Fig. 4에서와 같이 74 eV 부근에 선스펙트럼을 관찰한 결과 γ -Al₂O₃의 특성 피크와 유사함을 알 수 있다. Si₃N₄와 β -Sialon의

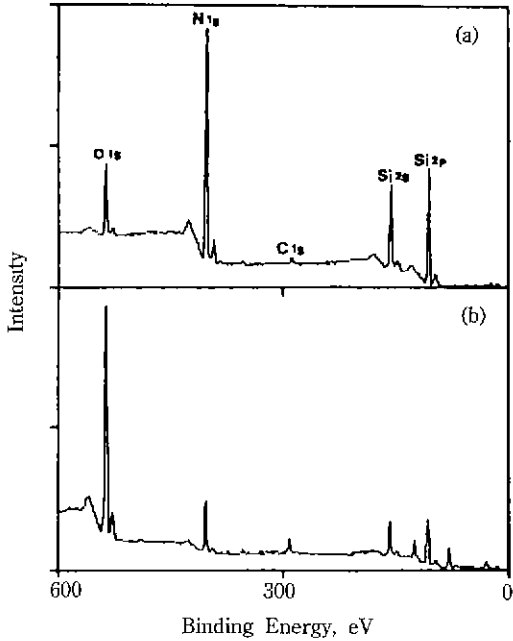


Fig. 3. XPS spectrums of powder 1 obtained from a survey scan between 0 and 600 eV.
(a) Si_3N_4 (b) β -Sialon

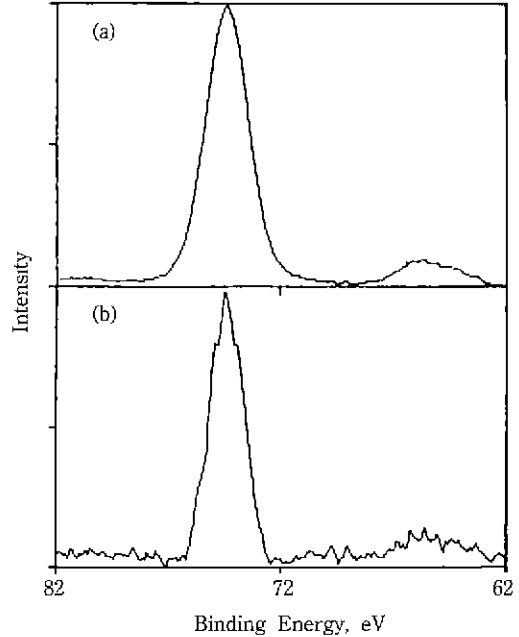
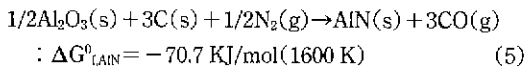
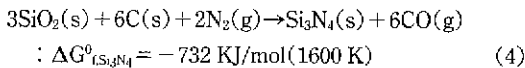


Fig. 4. XPS spectrums obtained from a survey scan between 62 and 82 eV.
(a) powder 1 of β -Sialon (b) γ - Al_2O_3

N 1s/O 1s비를 비교하여 보면, Table 4에서 알 수 있듯이, Si_3N_4 는 2.114이며 β -Sialon은 0.247로써 표면에 존재하는 O의 양은 β -Sialon의 분체가 훨씬 많음을 알 수 있다. 또한 Si_3N_4 와 AlN의 생성 자유에너지를 열역학적으로 고찰하여 보면 다음의 식 (4), (5)¹⁰⁾와 같다.



식 (4)와 (5)에서 Si_3N_4 의 생성 자유에너지가 AlN의 생성 자유에너지보다 높으므로, Al-N 결합이 생기기도 하는 Si-N 결합이 생성되기가 더 용이함을 알 수 있다. 즉, 위에서 고찰한 바와 같이, Al 2p 특성 피크의 위치가 γ - Al_2O_3 와 유사하고, Si_3N_4 에 비하여 γ -Sialon의 N 1s/O 1s의 비가 더 작으며, 열역학적으로 Al-N 결합보다는 Si-N 결합이 생성되기가 더 용이하므로, β -Sialon의 표면에 존재하는 산화층의 Al은 산소와 결합하여 있을 것으로 생각된다.

표면조작 조건에 따른 Si_3N_4 와 β -Sialon 분체에 대한 넓은 에너지 범위(0~600 eV)의 연속 스펙트럼을 각각

Table 4. The Relative Intensity of N 1s/ O 1s of Si_3N_4 and β -Sialon Powders form XPS

	N 1s/O 1s	
	Si_3N_4	β -Sialon
Powder 1	2.114	0.247
Powder 2	1.493	0.258
Powder 3	0.032	0.031
Powder 4	0.674	0.330

Fig. 5와 6에 나타내었다. Si_3N_4 와 β -Sialon 분체 모두 Powder 1, 2 및 4의 스펙트럼의 개형은 거의 유사하였다. 그러나, Powder 3에서는 N 1s 자리의 특성 피크가 거의 관찰되지 않았다. Powder 1과 Powder 3에서는 N 1s 자리인 400 eV 부근의 스펙트럼을 비교하여 보면, Fig. 7에서와 같이. Powder 3에서는 N 자리가 산란되어 있음을 관찰할 수 있으므로, 표면 산화층에 질소가 거의 존재하지 않을 것으로 생각된다(Si_3N_4 와 β -Sialon 분체 모두 같은 결과를 나타내었음). 질소/산소 상대강도비를 비교하여 보면, Si_3N_4 분체의 경우에는 Powder 1에서 2, 4, 3의 순으로 표면에 존재하는 질소의 양이 줄어드는 경향을 관찰하였다. 이때 Powder 4에서 Crimp 등³⁾의 결과와는 달리 질소의 양이 감소한 것은 아르곤 가스내에

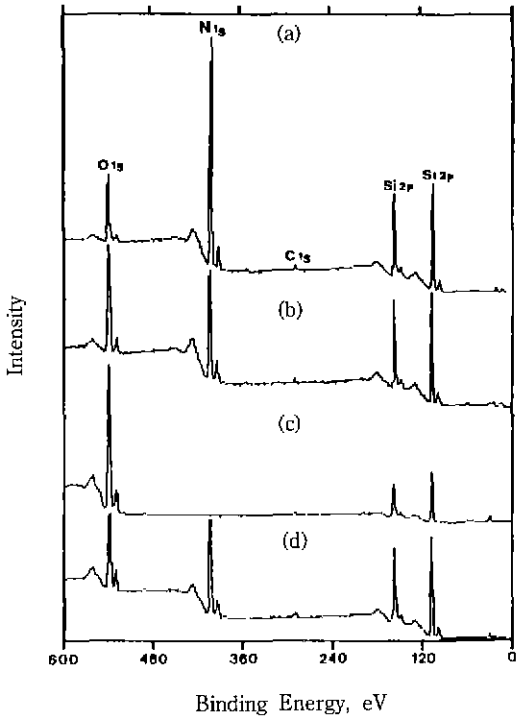


Fig. 5. XPS spectra of Si_3N_4 powders obtained from a survey scan between 0 and 600 eV. (a) powder 1 (b) powder 2 (c) powder 3 (d) powder 4

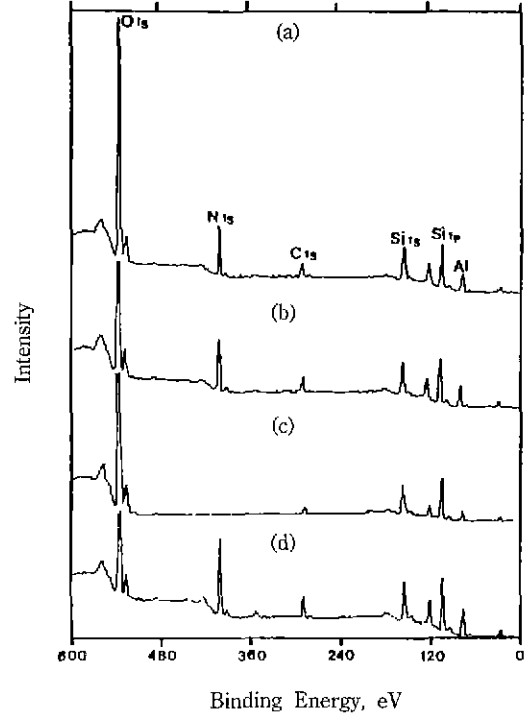


Fig. 6. XPS spectra of β -Sialon powders obtained from a survey scan between 0 and 600 eV. (a) powder 1 (b) powder 2 (c) powder 3 (d) powder 4

존재하는 산소의 분압이 높았기 때문으로 생각되며, 열 처리에 의해 질소나 아르곤 가스 분위기에서 Si_3N_4 의 표면에 존재하는 산화층의 양을 줄이기 위해서는 가스 중의 산소분압의 조절이 아주 중요한 제어 인자로 생각된다. β -Sialon의 경우에는 Powder 1과 2의 질소의 상대강도의 비가 거의 같음을 알 수 있다. 앞서의 Si_3N_4 분체의 경우와는 달리 550°C에서 8시간 동안 산화시키더라도 거의 산화가 일어나지 않았기 때문에, 이 현상은 XPS 결과에서 표면에 Al 성분이 존재하여 산화 저항성이 Si_3N_4 분체보다 우수하기 때문으로 생각된다. β -Sialon의 Powder 1과 3에 대한 투과 현미경 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 왼쪽의 (a)와 (b)의 사진은 60,000 배율의 사진이며, 오른쪽의 (a')와 (b')의 사진은 (a)와 (b) 사진 중의 동그라미 부분을 250,000배로 확대하여 찍은 사진이다. Rahaman 등²⁹⁾이 Si_3N_4 분체의 표면에 비정질 산화층 또는 산화물층이 3~5 nm의 두께로 균일하게 덮혀 있다고 보고한 것과는 달리 β -Sialon의 표면층은 불균일하게 존재함을 알 수 있다(Fig. 8(a')). 이것은 합성된 β -Sialon 분체의 입자모양이 구형이 아

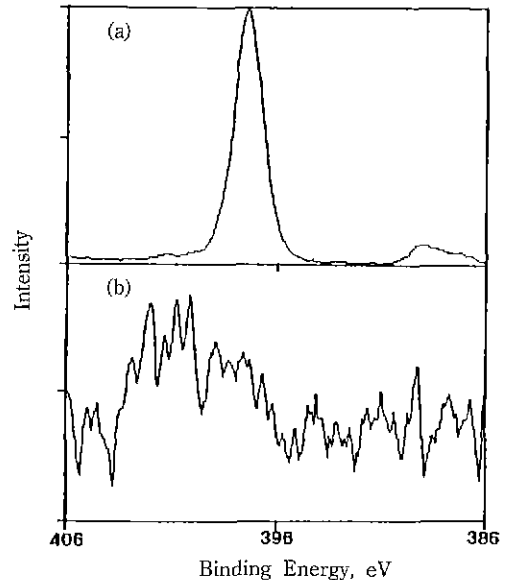


Fig. 7. XPS spectra of β -Sialon powders obtained from a survey scan between 386 and 406 eV. (a) powder 1 (b) powder 3



Fig. 8. High-resolution transmission electron micrographs of β -Sialon powders.
(a), (a') Powder 1 (b), (b') Powder 3

이기 때문에 분체의 굴곡에 의해 관찰되지 않았을 가능성이 있으며, β -Sialon의 표면에 존재하는 산소량이 Si_3N_4 의 표면보다 더 많으므로 산화시 더 많이 산화되는 부분과 덜 산화되는 부분의 같이 존재하기 때문으로 추측된다. 이 결과에 대해서는 보고된 바 없으며, 아직은 하동 카올린으로부터 제조한 β -Sialon에 국한된 현상이므로, 모든 β -Sialon 분체의 표면에 대한 일반적인 현상 인가에 대해서는 더 많은 고찰이 진행되어야 할 것으로 생각된다. 그리고, Powder 3의 분체에서는, Fig. 8(b')의 TEM 사진에서와 같이, 표면층이 나타 등의 모양과 유사하며, Powder 1의 분체와 비교하였을 때 표면층이 훨씬 두꺼워져 약 30 nm 정도이다. 표면조각 전후의 Si_3N_4 와 β -Sialon 분체들의 X선 스펙트럼으로부터 계산한, Al 2p, Si 2p, N 1s, O 1s의 결합에너지의 측정값을 Table 5와 6에 나타내었다. Si_3N_4 와 β -Sialon 분체 모두 Powder 1, 2, 4의 조건에서는 거의 Si_3N_4 와 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 의 경계의 결합에너지값을 가지므로, Si_3N_4 분체의 표면에는 주로 산질화물의 층으로 덮혀 있으며, β -Sialon 분체의 표면에는 산질화물의 층과 Al 산화물이 같이 존재하고 있을

Table 5. Si 2p, N 1s and O 1s Binding Energies of Silicon Nitride Powder derived from XPS

	Si 2p	N 1s	O 1s
Powder 1	101.8	397.7	532.8
Powder 2	101.7	397.5	532.9
Powder 3	103.6	—	533.2
Powder 4	102.1	397.9	532.8

Table 6. Al 2p, Si 2p, N 1s and O 1s Binding Energies of β -Sialon Powder derived from XPS

	Al 2p	Si 2p	N 1s	O 1s
Powder 1	74.4	101.7	397.2	531.8
Powder 2	74.2	101.6	396.6	531.7
Powder 3	74.6	103.1	—	532.4
Powder 4	74.4	101.1	396.8	531.6

것으로 생각된다. 반면에 Powder 3 조건에서는 Si_3N_4 와 β -Sialon 분체 모두 Si 2p 결합에너지의 값이 실리카의 결합에너지의 값을 나타내고 있으므로, 다른 조건에서 표면에 존재하던 산질화물층이 공기 중 800°C에서 24시간 동안 산화시킴에 따라 모두 실리카상으로 전이한 것으로 생각된다. 그리고 Table 6에서와 같이 β -Sialon 분체의 경우 표면조각조건이 달라지더라도 Al 2p 결합에너지값의 변화는 거의 없었다. 이것은 앞서 고찰하였던 바와 같이 β -Sialon 분체의 표면에 존재하는 Al 성분은 Al-N 결합으로 존재하기 보다 Al-O 결합으로 존재하리라는 고찰을 뒷받침하여 주는 결과로 생각된다. 또한, 표면조각조건에 무관하게 β -Sialon 분체의 O 1s 결합에너지는 Si_3N_4 분체의 것보다 약 1 eV 낮은 값을 나타내었다. Table 3에서 보면, Fe_2O_3 등의 다른 산화물이 표면에 흡착되어 있을 때, 순수한 Si_3N_4 분체의 표면의 O 1s 결합에너지보다 1 eV 정도 낮은 값을 알 수 있는데, 본 연구에서는 β -Sialon 분체의 표면층에 γ - Al_2O_3 와 유사한 Al-O 결합이 존재하므로, O 1s 결합에너지가 낮게 나타난 것으로 생각된다.

5. 결 론

상업용 Si_3N_4 분체와 하동 카올린으로부터 합성한 β -Sialon 분체를 공기 중에서의 아르곤 분위기에서 표면조각하여 표면조각하기 전과 X선 광전자 스펙트럼과 투과 전자현미경을 이용하여 비교 분석한 결과는 다음과 같다.

- 1) Si_3N_4 분체와는 달리 하동 카올린으로부터 제조한

β -Sialon 분체에는 Al 성분이 포함되어 있었다. Al 2p의 결합에너지는 74 eV로서 γ - Al_2O_3 와 유사한 Al-O 결합을 가졌으며 O 1s 결합에너지 역시 Si_3N_4 분체의 것보다 1 eV 정도 낮은 값을 가졌다.

2) Si_3N_4 분체와 β -Sialon 분체의 표면조각 전후의 결과는 거의 유사하였다. 공기 중 800°C에서 24시간 동안 산화시킨 분체에서는 표면에 질소가 거의 존재하지 않았으며, as-prepared 분체의 표면과 함께 투과 전자현미경으로 관찰한 결과 산화 후에 표면층이 두꺼워졌음을 관찰할 수 있었다. 그리고 X선 광전자 스펙트럼으로부터 Si 2p 결합에너지를 측정한 결과 Si_3N_4 또는 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 에서 SiO_2 로 화학적 변이가 일어났다. 그러나, 표면에 존재하는 Al은 산소와 결합하여, β -Sialon 분체 표면에 존재하는 Al 성분의 Al 2p 결합에너지의 화학적 변이는 일어나지 않았다.

REFERENCES

1. I.A. Aksay, F.F. Lange, and B.I. Davis, "Uniformity of Al_2O_3 - ZrO_2 by Colloidal Filtration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), C-190-C-192 (1983).
2. F.F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 3-15 (1989).
3. M.N. Rahaman, Y. Bouteux, and L.C. Jonghe, "Surface Characterization of Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(8), 1171-1176 (1986).
4. S. Prochazka and C. Greskovich, "Synthesis and Characterization of a Pure Silicon Nitride Powders," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **57**(6), 579-81, 586 (1978).
5. M.J. Crimp, R.E. Johnson, J.W. Halloran, and D.L. Feke, "Colloidal Behavior of Silicon Carbide and Silicon Nitride"; pp. 539-549 in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich. John Wiley & Sons, New York, 1986.
6. P. Greil, "Processing of Silicon Nitride Ceramics"; pp. 27-35 in *Ceramic Materials Research*. Edited by R.J. Brook. Elsevier, Amsterdam, 1989.
7. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; pp. 93 Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
8. R.K. Brow and C.G. Pantano, "Compositionally Dependent Si 2p Binding Energy Shifts in Silicon Oxynitride Thin Films," *J. Am Ceram. Soc.*, **69**(4), 314-316 (1986).
9. Hong-Lim Lee, Hun-Jin Lim, Shin Kim and Hyung-Bock Lee, "Thermomechanical Properties of β -Sialon Synthesized from Kaolin," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1458-1461 (1989).
10. L. Bergström and R.J. Pugh, "Interfacial Characterization of Silicon Nitride Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 103-109 (1989).
11. JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., The Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1970.