

Colemanite 봉산염으로부터 붕소화합물의 제조 : 무수붕산으로부터 육방정 질화붕소의 합성 (III)

지미정 · 장재훈 · 백종후 · 이미재 · 임형미 · 최병현[†]
요업기술원 전자소재기술개발사업단
(2004년 6월 25일 접수; 2004년 9월 20일 승인)

Preparation of Boron Compounds from Calcium Borate, Colemanite : Synthesis of Hexagonal Boron Nitride from Boric Oxide (III)

Mi-Jung Jee, Jae-Hun Jang, Jong-Hoo Paik, Mi-Jai Lee, Hyung Mi Lim, and Byung-Hyun Choi[†]

Electronic Materials Technology Development Group, Korea Institute of
Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received June 25, 2004; Accepted September 20, 2004)

초 록

무수붕산(B_2O_3)과 활성탄소를 사용하여 질소 분위기에서 육방정 질화붕소(h-BN)를 합성할 때 그 생성조건 및 반응과정을 검토하였다. 육방정 질화붕소의 생성조건은 $1400^\circ C$ 이상에서 질화붕소가 합성되기 시작하여 $1550^\circ C$ 에서는 대부분의 합성이 이루어졌고, 그 이상의 온도에서는 생성이 크지 않았음이 확인되었다. 합성된 질화붕소의 입자 형상은 미세한 판상 결정을 나타내었다. 반응 과정은 무수붕산이 탄소에 의하여 환원되어 붕소로 기화됨과 동시에 공존하는 질소 기스와 반응하여 육방정 질화붕소로 합성되는 반응 경로를 따를 것으로 사료된다.

ABSTRACT

This study has been undertaken with objective of studying the mechanism and condition of formation of hexagonal boron nitride from reduction of boric oxide in the presence of carbon under nitrogen atmosphere. It was found that the formation of hexagonal boron nitride was started at $1400^\circ C$ and almost completed its conversion at $1550^\circ C$. The morphology of boron nitride synthesized in this study was very fine and platelet. It was considered as reaction pathway of hexagonal boron nitride that boron oxide was reduced to boron and evaporated by activated carbon, and then it was reacted with nitrogen.

Key words : h-BN, Boric oxide, Reaction mechanism, Carbon reduction

1. 서 론

육방정 질화붕소(h-BN)는 육각 그물면이 적층된 흑연과 유사한 구조를 가지고 있어 열전도성, 전기절연성, 내열성, 내식성, 화학 안정성, 윤활성 등의 특성이 우수하다. 위 특성으로 인하여 분말상태로 고체 윤활제, 내열 이형제, 화장품, 입방정 질화붕소(c-BN)의 원료로, 분말을 소결한 성형체로는 용해용 도가니, 전기 절연재료, 각종 전자재료 등의 용도로 사용되고 있다. 특히 최근에는 내열성 및 열방산 특성을 이용하여 슈퍼 컴퓨터 등의 방열 기판으로서 응용 개발을 행하고 있다.^{1,2)}

육방정 질화붕소 특성은 생성물의 결정화도, 결정입자의 형태 및 크기 등이 영향을 미치는데, 이러한 영향은

합성인자 즉, 출발물질 및 합성방법에 따라 다르게 영향을 준다.³⁾ 기존의 육방정 질화붕소의 합성법으로는 붕소화합물을 질화하는 방법과 할로겐화붕소를 환원질화하는 방법 등이 있다. 전자의 합성방법 중 붕소산화물과 암모니아를 사용한 고상-기상 반응의 경우 붕소의 낮은 용융점(약 $450^\circ C$)으로 인하여 암모니아와의 접촉이 나빠져 질화반응의 속도가 늦어진다는 단점이 지적되고 있다.⁴⁾ 또한 붕소화합물과 질소화합물로부터 미리 붕소원자와 질소원자가 공존하는 화합물을 형성시키고 불활성 기체 및 환원성 기체의 분위기에서 합성한 질화붕소의 경우, 그 결정성이나 미세한 분체를 얻을 수 없다는 문제점을 내포하고 있다.⁵⁾

그러므로 본 연구에서는 육방정 질화붕소를 합성하고자 colemanite에서 붕산을 추출하고,⁶⁾ 추출된 붕산을 다시 무수붕산화를 행한 다음 육방정 질화붕소 합성의 출발원료로 사용하였고, 또한 환원제로서 반응성이 우수한 활성탄소를, 질소 화합물을 대신하여 질소 가스를 사용하여

[†]Corresponding author : Byung-Hyun Choi
E-mail : bhchoi@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2441 Fax : +82-2-3282-2460

기상 환원 질화법으로 육방정 질화붕소 미분체를 합성하였다. 기상 환원 질화법을 택한 이유는 합성온도가 높고 반응 후 후처리가 필요하지만 반응의 단순함과 공정단가가 적게 들며, 원료의 순도에 비교적 영향이 크지 않기 때문이다. 또한 반응자체가 기상-기상 반응으로 입자의 크기를 작게 하는데 유리하다. 이상의 합성법에서 합성온도 및 합성 유지 시간의 변화에 따른 질화붕소 생성물과 반응 기구를 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 질화붕소의 합성

본 실험에 사용된 붕소의 공급 원료는 제 1보에서 보고한 바와 같이 천연으로 존재하는 colemanite(CaO , B_2O_3 로 주성분으로 구성된 천연 광물)로부터 추출한 순도 99% 이상의 붕산($\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$)을 900°C 에서 30분 동안 열처리하여 비정질형인 무수붕산화 하여 사용하였다.⁶⁾ 또한 환원제로서는 순도 99.9% 이상의 활성 탄소를, 질소 가스는 99.99% 이상의 것을 육방정 질화붕소 합성원료로 사용하였다.

합성은 우선 무수붕산과 활성 탄소를 1:3의 몰비로 하여 천칭한 후 에탄올과 zirconia ball을 이용하여 24시간 동안 혼합과 분쇄를 행하였다. 혼합과 분쇄가 완료된 시료는 80°C 에서 24시간 건조하였고 건조된 혼합물은 graphite boat에 넣어 전기로에서 $1100\sim 1550^\circ\text{C}$ 까지 일정 속도로 승온시킨 후 각각의 온도에서 2~12시간 동안 유지하여 합성하였다. 이때 질소 가스는 초기에 충분히 흘려 보내어 중성 분위기화하고 반응 중에는 유속을 분당 20 ml로 흘려 질화반응을 행하였다. 합성된 육방정 질화붕소에서 불순물을 제거하고자 1차적으로 염산(1:1) 용액으로 ash 및 미반응된 B_2O_3 를 침출시켰으며, 산화분위기에서 회화시켰다. 이때 활성 탄소와 B_4C 는 산화되어 각각 ash 및 B_2O_3 로 되며, 이는 다시 염산 용액으로 침출시켜 정제과정을 마쳤다.

2.2. 합성 육방정 질화붕소의 특성 분석

기상 환원 반응으로 질화붕소를 합성할 때, 질화반응과정을 조사하기 위하여 TG/DTA(L81-II, Linsesis, USA)로서 N_2 분위기에서 열분석을 실시하였다. 이때 표준시료로서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다. 또한 합성된 질화붕소의 동정을 조사하기 위하여 적외선분광기(FTIR-8400, Simadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이때 측정 시편은 합성분말 0.5 wt%와 KBr 99.5 wt%의 비로 혼합하여 제조하였고 측정 범위는 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 로 하였다.

합성인자에 따른 합성물의 결정상을 조사하고자 target은 $\text{CuK}\alpha$ 를, filter는 Ni를 사용하여 40 kV, 30 mA에서 X-선 회절분석기(AXPHF, Mac. Science, USA)를 이용하여 분석하였다. 입자 크기는 분산매로 증류수를 사용하여 입

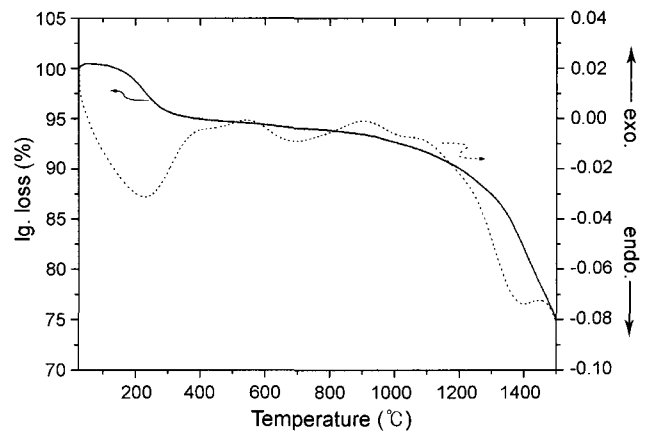


Fig. 1. TG-DTA curves of a mixture of boron oxide and activated carbon (molar ratio=1:3).

도 측정장치(Master-sizes, Malvern Instruments, USA)로 분석하였고 입자형상과 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SM-300, Topcon, Japan)으로 가속전압 20 kV에서 관찰을 행하였으며, 합성 분말의 분체특성 중 비표면적은 350°C 에서 5시간 동안 전처리를 행한 후 질소등온흡착기(TriStar, Micromeritics, USA)를 이용하여 실험하였다. 합성된 분말에 대한 밀도값은 가스 비중계법인 Accupyc TM1330(Micromeritics, USA)을 사용하여 30포인트를 측정하였다. 또한 생성물의 순도를 알아보하고자 He(99.99%) 가스를 흘려 보내면서 N/O 분석기(ON-900, Eltra, German)를 사용하여 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

질화반응 과정을 조사하기 위하여 열분석을 행하고 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 약 50°C 에서 미약하게 질량 증가를 보이는데 이것은 무수붕산과 반응성이 우수한 활성 탄소가 대기 중 수분 흡착에 의한 것으로 사료되고, 200°C 의 강한 흡열 피크는 흡착된 수분의 이탈에 기인하는 것이며, 400°C 에서 600°C 에 이르는 넓은 영역에 걸쳐 발열 피크는 무수붕산의 용융에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 1350°C 부터 약 25.1 wt%의 급격한 질량감소를 보이면서 강한 흡열 피크를 관측할 수 있는데, 이는 무수붕산이 기화되면서 기상 질화반응에 참여함과 동시에 육방정 질화붕소가 합성되어지는 과정이라 사료된다.^{7,8)}

Fig. 2는 기상 환원 반응으로 육방정 질화붕소로 합성되었는지를 알아보기 위하여 1450°C , 1500°C 및 1550°C 에서 6시간 동안 합성한 후 그 합성물과 1500°C 에서 합성온도 유지 시간에 따른 합성물에 대하여 적외선분광 분석을 실시하고 그 결과를 나타낸 것이다. 모든 합성온도에서 나타난 흡수 스펙트럼 중에 2200 cm^{-1} 은 대기 중 CO_2 에 의한 것이다. 1400 cm^{-1} 은 B-N의 신축진동에 기인

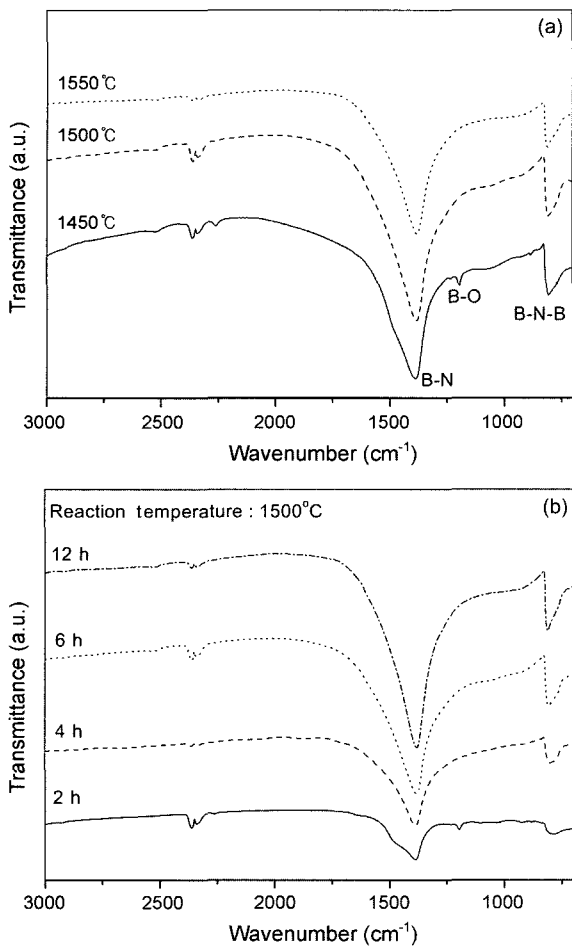


Fig. 2. FT-IR spectra of powders synthesized at various (a) synthesis temperatures and (b) reaction times.

한 것이고, 800 cm⁻¹은 B₃N₃ 판상구조의 B-N-B 결합에 기인한 것이며, 1200 cm⁻¹에서 나타나는 약한 흡수스펙트럼은 B-O의 신축진동에 의한 것이다.⁹⁻¹¹⁾ 한편 합성온도가 증가함에 따라 질화붕소의 특정 주파수 흡수스펙트럼의 세기는 계속 증가되고 있는데 이는 합성온도의 증가에 의

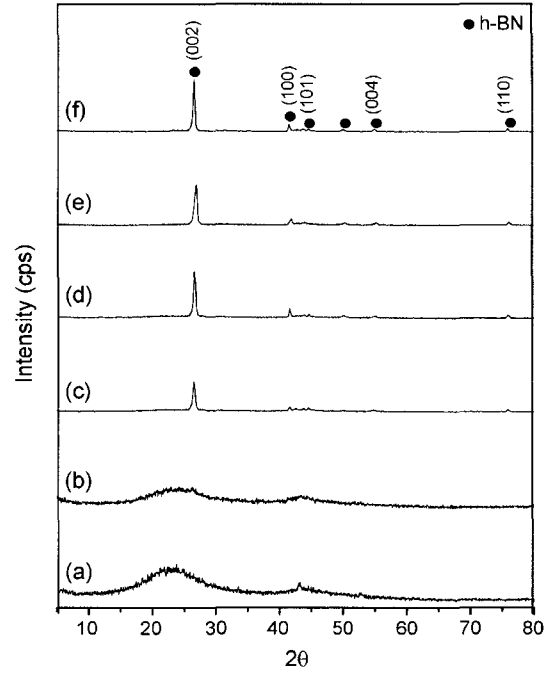


Fig. 3. X-ray patterns of powders synthesized at various synthesis temperatures. (a) 1100°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C, (d) 1450°C, (e) 1500°C, and (f) 1550°C.

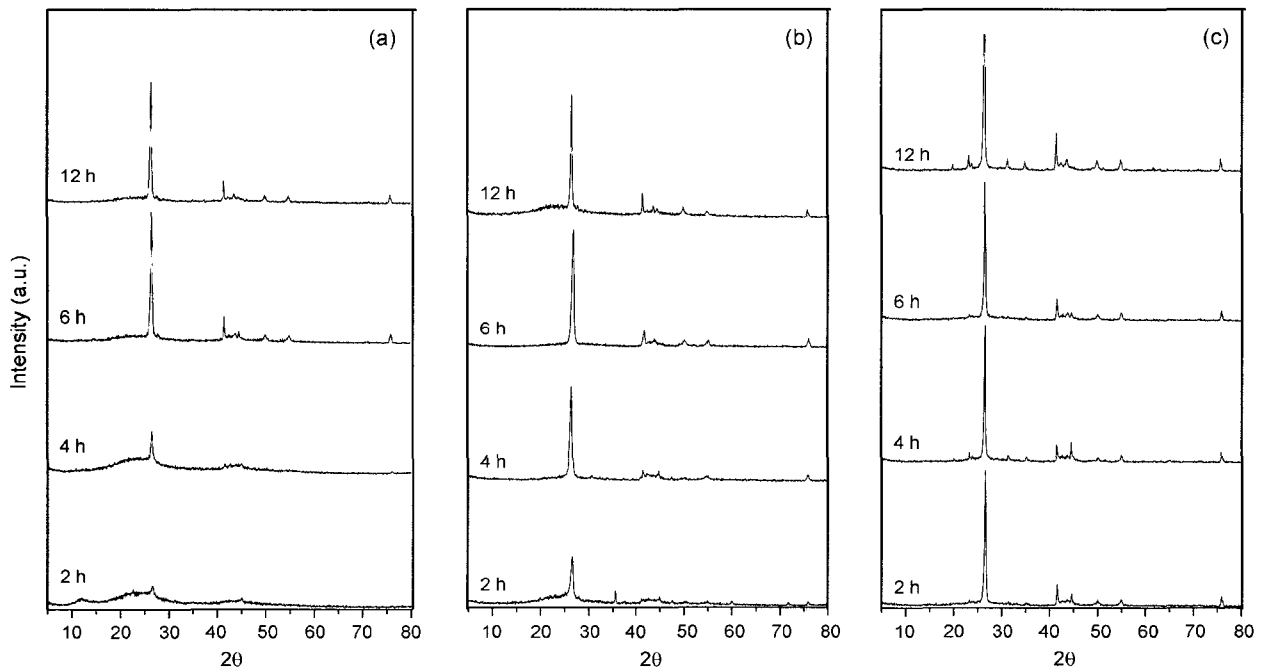


Fig. 4. X-ray patterns of powders synthesized at various synthesis times. (a) 1450°C, (b) 1500°C, and (c) 1550°C.

하여 질화붕소의 결정성 및 생성물의 함량의 증대에 기인한 것이다. 반면, 1200 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수스펙트럼은 합성 온도가 증가하여 질화반응이 진행됨에 따라 소멸되는 것으로 보아 무수붕산이 육방정 질화붕소로 전이되면서 소멸되는 것으로 사료된다. 또한 합성온도 1500°C 에서 합성온도 유지 시간에 따른 적외선 분광분석 결과도, 유사한 흡수스펙트럼의 변화 거동을 보여주고 있음이 확인되었다.

이상의 열분석 및 적외선 분광분석 결과를 토대로 질화붕소의 합성온도와 유지시간을 선정하여 합성을 행하고, 그때 생성된 결정상의 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절분석 행하고, 그 결과를 Figs. 3과 4에 나타내었다. 합성시간을 6시간으로 고정하고 합성온도에 따른 결정성 변화를 분석한 Fig. 3의 경우 합성온도가 1300°C 까지는 합성이 이루어지지 않고 무정형 무수붕산으로 존재하였으나, 1400°C 이상에서는 질화붕소 결정이 생성됨을 확인하였다.¹²⁾ 합성온도가 1400°C 에서 1550°C 까지 온도가 증가할수록 육방정 질화붕소의 결정 pattern의 강도는 증가됨을 알 수 있었다.

또한, 1450°C , 1500°C 및 1550°C 의 합성온도에서 유지시간을 2, 4, 6 및 12시간으로 합성을 실시하고 결정상을 분석한 Fig. 4를 보면, 1450°C 와 1500°C 에서 합성 시간이 2시간, 4시간의 경우, 무수붕산에 기인한 25° 부근의 넓은 피크와 동시에 피크의 세기가 비교적 작은 것을 관측할 수 있다. 이는 질화반응 시간이 충분치 못하여 미 반응된 무수붕산과 활성 탄소에 의한 것이다. 그러나 1550°C 에서의 경우는 반응시간에 상관없이 일정한 육방정 질화붕소 pattern을 나타내고 있는데, 이는 온도의 증가에 따른 반응 속도의 증가로 인하여 반응 시간을 단축할 수 있었던 것으로 판단된다. 위의 결과들로부터 반응속도를 검토해보면 합성온도 및 합성시간의 증가는 반응속도의 증가를 나타내어 결정생성과 순도에 크게 영향을 나타냄을 알 수 있다. 또한 무수붕산이 기화되면서 육방정 질화붕소 합성 반응이 시작되고, 1300°C 에서부터 1550°C 미만의 온도영역에서는 합성 정도가 크게 차이가 나타났으나 1550°C 에서는 합성시간에 영향을 크게 주지 않음을 알 수 있었다.

따라서 이상의 결과를 종합하면, 질화반응을 통하여 무수붕산과 활성 탄소의 혼합물에서 육방정 질화붕소의 합성 반응에 주요 중간체는 기상의 무수붕산으로 사료된다. 열분석, X-선 회절분석, 적외선분광 분석 결과, 무수붕산의 기화가 1400°C 이상에서 시작됨을 알 수 있었다. 기상의 무수붕산은 활성 탄소에 의하여 환원되면서 기상의 B^0 나 B^{+2} 종으로 전이되어 또 다른 중간체의 역할을 한다고 보고되고 있다.^{13,14)} 그러므로, 본 실험에서 질화붕소는 크게 2가지의 반응경로에 의해 합성될 것으로 판단된다. 첫째, 붕소의 원료로 투입된 무수붕산(m.p.: 577°C , b.p.: 1500°C , $\log P_{\text{B}_2\text{O}_3} \approx -3 \log \text{atm}$ at 1400°C)이 활성 탄소에 의해 환

Table 1. BET Results of Synthesized Powders

Synthesis temperature ($^\circ\text{C}$)	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume (cc/g)	Average pore diameter (\AA)
1100	0.58	0.0006	47
1300	1.07	0.0009	43
1400	0.81	0.0034	137
1450	2.08	0.0074	103
1500	9.51	0.0376	127
1550	6.69	0.0503	200

원됨과 동시에 기화되면서 합성반응은 최소 1400°C 이상에서 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g}) + 3\text{C}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{BN}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 의 반응 메커니즘으로 합성이 진행되는 것과 둘째 활성탄소에 의하여 환원되면서 무수붕산이 기상의 B^0 나 B^{+2} 종으로 전이되고, 이것이 분위기 중 질소와 반응하여 질화붕소를 생성하는 반응경로를 따랐던 것으로 사료된다.

합성된 육방정 질화붕소들의 세공 특성을 파악하기 위하여 질소등온흡착 실험을 실시하였다. 분석된 질화붕소들의 비표면적, 세공 부피 및 세공 크기를 Table 1에 정리하였으며, 세공크기 분포도를 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가됨에 따라 비표면적과 세공부피 및 세공의 크기 모두 증가함을 보인다. 특히 합성이 진행되기 시작되는 온도 영역으로 사료되는 1450°C 이상에서는 급격히 증가함을 확인하였다. 또한 세공크기에 있어, 그림에서 확인할 수 있듯이 온도의 증가에 따라 macro pore의 발달됨을 알 수 있다. 이는 합성이 진행됨에 있어 무정형의 무수붕산이 3차원적 판상구조로 알려진 질화붕소로의 전이에 기인한 것으로, 결과적으로, 규칙적인 세공의 발달이 비표면적과 세공부피 증가를 초래한 것으로 사료된다.

합성된 육방정 질화붕소 미분체의 크기 및 형상을 입도측정기와 주사형 전자현미경으로 조사하였다. Fig. 6에

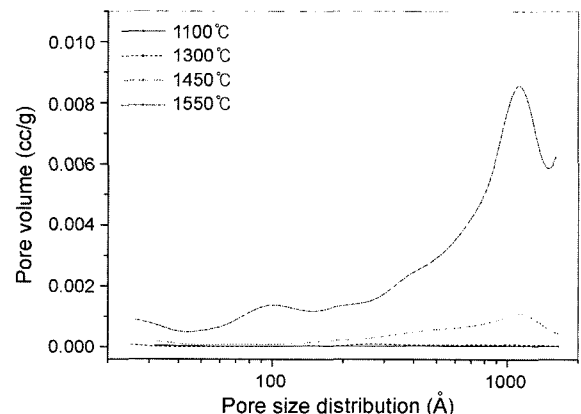


Fig. 5. Pore size distributions of powders synthesized at various synthesis temperatures (synthesis time : 6 h).

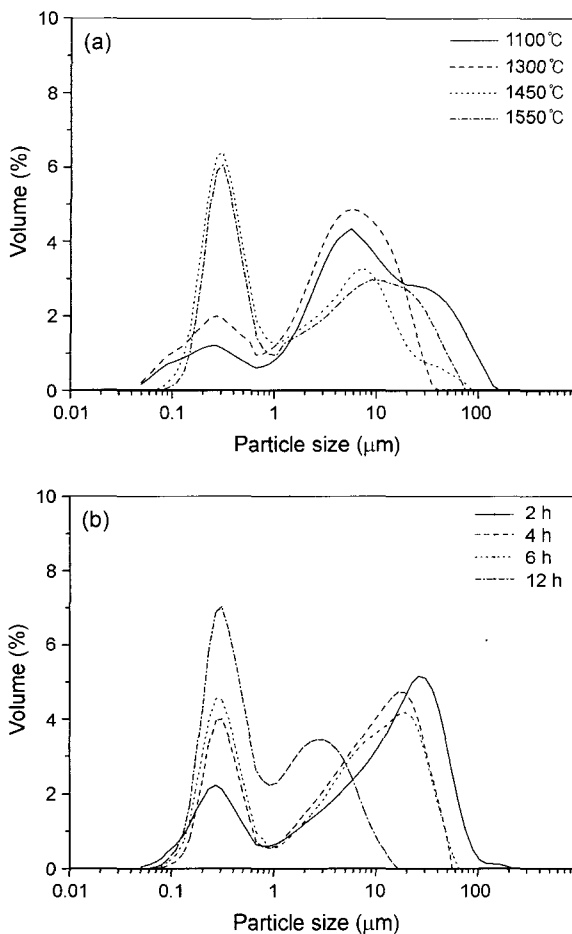


Fig. 6. Particle size distributions of h-BN synthesized at various (a) reaction temperatures and (b) reaction times.

서는 온도에 따른 합성된 질화붕소 입자 크기의 분포도를 나타내었다. X-선 회절분석 결과에서 미 합성되었다고 판단되었던 온도 범위인 1400°C 미만의 영역에서는 입자 대부분의 크기가 약 10 μm 이상의 분포도를 나타내고 있으며, 열분석 결과에서도 언급하였듯이 육방정 질화붕소의 합성 시작 온도 영역으로 판단되는 1400°C 이상에서

는 입자가 약 0.5 μm 정도의 크기로 전이됨을 볼 수 있다. 이는 큰 입자의 크기를 가지는 무수붕산이 반응이 진행됨으로써 상대적으로 작은 입자 크기를 가지는 육방정 질화붕소로 전이되는 결과이며, 다시 말해서 두 원료(무수붕산, 활성 탄소)가 1400°C부터 기화되어 기상에서 반응하므로 입자의 크기는 상대적으로 작아진 결과로 판단된다. 또한 상대적으로 우수하게 합성되었던 온도 영역인 1500°C에서 합성 시간에 따른 입자 분포도를 조사한 결과도 동일한 이유에 기인한 것으로 사료된다. 각 온도에서 합성된 질화붕소의 미세구조 관찰 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 미 합성된 것으로 판단되는 1400°C 미만의 온도 영역에서는 입자의 응집 정도가 큰 것을 관측할 수 있으며 입자의 크기 또한 고온 영역 보다 상대적으로 큰 것을 볼 수 있다(Fig. 7(a)). 반면 1400°C에서 입자의 크기는 급격히 작아져 그 이상의 온도에서는 안정화됨을 보인다(Fig. 7(b) and(c)). 또한 그 형상에 있어 무정형에서 적층 판상구조로 전이됨을 알 수 있다. 이것은 육방정 질화붕소의 결정화가 진행됨에 따라 결정도가 낮은 난층 구조로부터 3차원적 결정 구조를 나타내는 규칙적 판상 구조로의 전이된다는 기존 문헌과 일치하는 결과이다.¹⁵⁾

기상 질화반응을 통하여 합성된 육방정 질화붕소는 미 반응된 B₂O₃, 활성 탄소, ash 및 B₄C가 미량 함유되어 있다. 이를 제거하고자 산 처리 및 산화 분위기에서 회화시켜 순수 육방정 질화붕소를 정제하였다. 각 온도별로 합성된 육방정 질화붕소를 정제하여 X-선 회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 정제 전 보다 전체적 회절 강도가 증가되었으며 (006) 및 (004)면에 기인한 피크는 더욱 뚜렷해짐을 확인하였다. 특히 (100)면과 (101)면에 걸친 shoulder 피크는 정제 후에도 1450°C까지 남아 있었으나 1500°C 이상에서는 감소하였다. 이는 합성온도가 상대적으로 낮은 1450°C 이하에서는 위에서 언급한 불순물의 함량이 높아 동일한 방법으로 정제하여도 그 잔량이 상대적으로 높음에 기인한 것으로 사료된다.

정제된 육방정 질화붕소의 형상 및 크기를 관찰하여

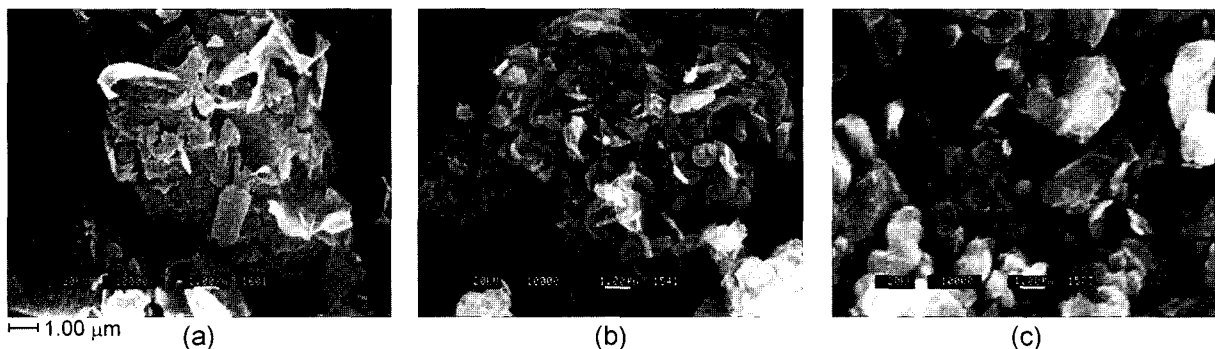


Fig. 7. SEM photographs of powders synthesized at various synthesis temperatures (synthesis time : 6 h). (a) 1300°C, (b) 1450°C, and (c) 1500°C.

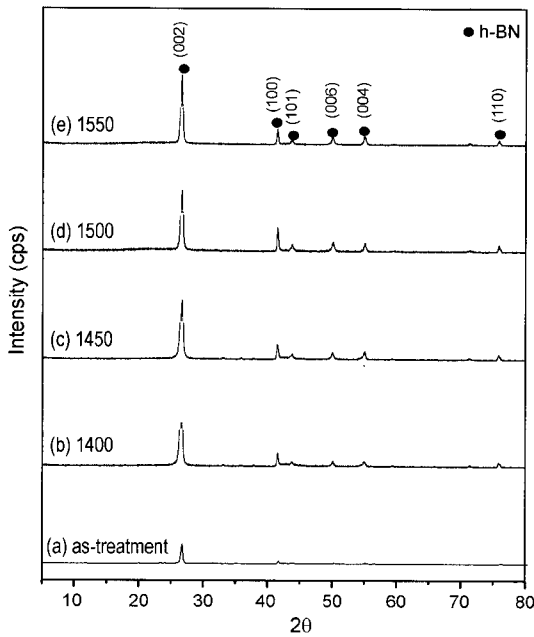


Fig. 8. X-ray patterns of powders synthesized at various synthesis temperatures after treatment.

Fig. 9에 나타내었다. 생성물의 크기는 정제 전 보다 다소 작아졌고 육방정 질화붕소의 전형적인 형상인 적층 판상 구조의 빈도가 비교적 높아졌다. 또한 온도가 증가됨에

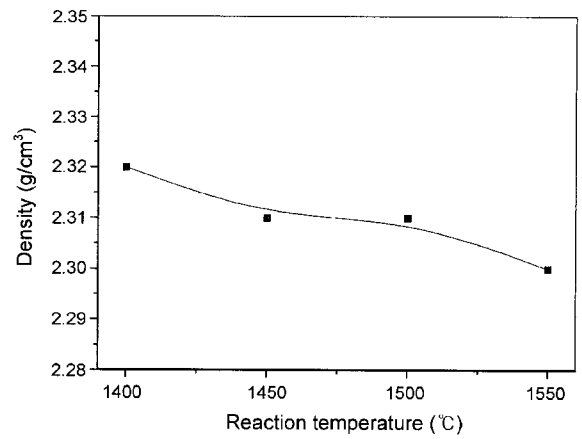


Fig. 10. Relationship between the density of synthesized powder and synthesis temperature (synthesis time : 6 h).

따라 그 경향은 훨씬 크나 응집도는 감소하였다.

Fig. 10에서는 정제된 육방정 질화 붕소의 합성 정도를 알아보기 위하여 합성온도에 따라 밀도를 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다. 육방정 질화붕소의 이론 밀도는 JCPDS card로부터 각 특성 피크와 d-spacing 값을 이용하여 각 격자상수와 단위격자의 부피를 계산하였다.^{16,17} 합성온도가 낮은 1400°C 이하에서는 밀도 값이 상대적으로 크나 온도가 1450°C에서는 거의 일정한 값 2.31 g/cm³을 나타내었

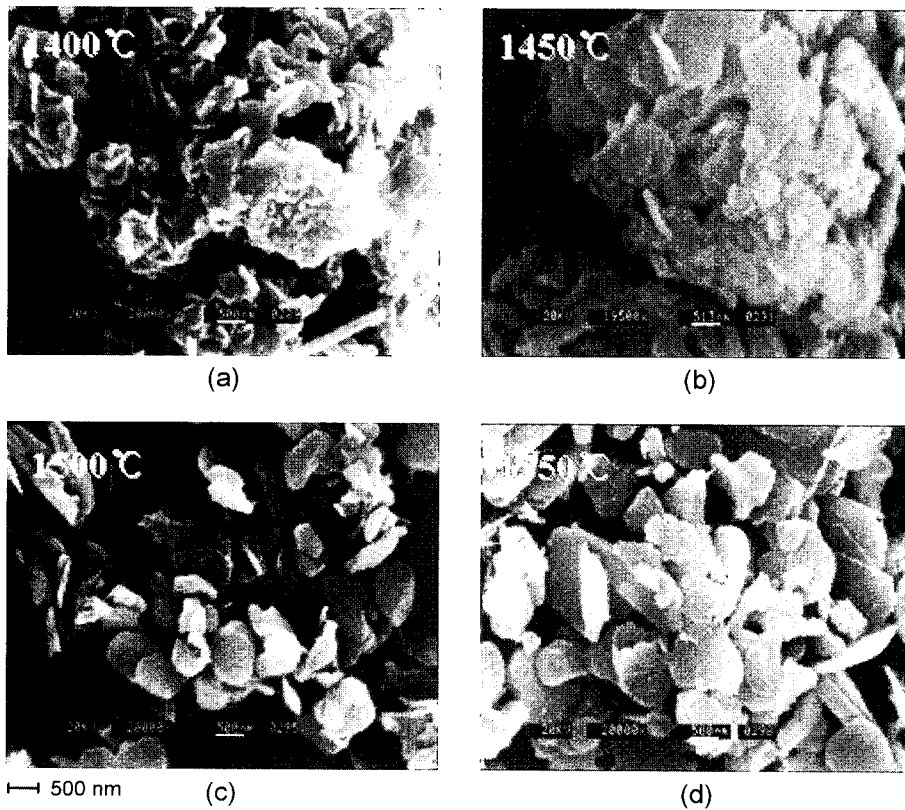


Fig. 9. SEM photographs of powders synthesized at various synthesis temperatures after treatment.

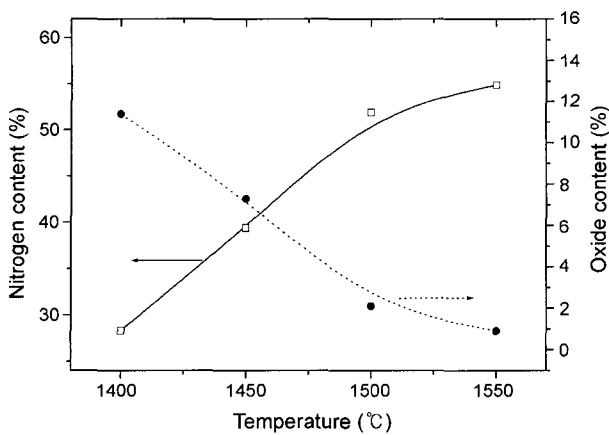


Fig. 11. N/O content of powders synthesized at various synthesis temperatures.

고, 1550°C에서는 육방정 질화붕소의 이론 밀도에 근접한 2.30 g/cm³을 나타내었다. 1400°C에서 밀도 값의 대부분은 잔량의 무수붕산(이론값 3.11 g/cm³)에 의한 것이고, 1450°C 이상에서의 값은 육방정 질화붕소(이론값 2.29 g/cm³) 값을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 1450°C 이상에서 상대적으로 합성이 잘 이루어 짐을 알 수 있다.

무수붕산에서 육방정 질화붕소로의 전환율을 확인하기 위하여 합성온도 별로 합성한 후 N/O 함량 분석을 실시하여 Fig. 11에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 산소 함량은 감소하고 질소 함량은 증가하는 경향을 나타내었다. 산소의 함량의 경우 1500°C 이상에서는 급격히 증가함이 관측되었으며, 질소 함량은 산소의 함량 거동과 반대의 형태를 보여주고 있다. 이는 상대적으로 합성온도가 낮은 시료에서는 미 반응 무수붕산이 존재하기 때문에 산소의 함량이 높고 온도가 상승함에 따라 무수붕산이 질화반응을 통하여 질화붕소로 전이되기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 colemanite 천연 원광에서 추출한 무수붕산으로부터 육방정 질화붕소로의 합성연구에서 육방정 질화붕소 미분체를 합성하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 육방정 질화붕소로는 1400°C 이상에서 합성되기 시작하여 1550°C에서는 대부분이 합성이 이루어졌다.
2. 1550°C에서 6시간 동안 합성한 분말의 결정은 육방정 질화붕소의 단일상이었고, 입자형상은 미세한 판상구조이었으며, 비표면적은 약 6.7 m²/g이었다.
3. 무수붕산과 activated carbon의 혼합물로부터 육방정 질화붕소로의 합성 반응에 주요 중간체는 기상의 무수붕산이었고, 다음의 반응경로에 의해 합성되었다. ① 붕소의 원료로 투입된 무수붕산이 activated carbon에 의해 환원됨과

동시에 기화되면서 직접 반응에 참가하여 질화붕소로 합성되는 것과 ② 무수붕산이 activated carbon에 의하여 환원되면서 기상의 B⁰나 B⁺² 종으로 전이되고, 이것이 분위기 중 질소와 반응하여 질화붕소로 합성되는 것이었다.

REFERENCES

1. C. F. Gardinier, "Physical Properties of Superabrasives", *Ceram. Bull.*, **67** [6] 1006-09 (1998).
2. M. Hubáček and M. Ueki, "Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System," *J. Solid State Chem.*, **123** [2] 215-35 (1996).
3. Y. G. Son, Y. B. Lee, H. C. Park, and K. D. Oh, "Preparation of Fine Boron Nitride from Decaborane and Ammonia," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [2] 179-86 (1989).
4. S. P. S. Arya and A. D. Amico, "Preparation, Properties and Application of Boron Nitride Thin Film," *Thin Solid Films*, **157** [2] 267-82 (1988).
5. H. T. Hwaugi, T. Masamoto, S. Masayosi, Korea Patent, 10-1999-7000968, Korea (1999).
6. B. H. Choi, H. M. Lim, M. J. Jee, J. H. Jang, J. H. Baek, and M. J. Lee, "Studies on Preparation of Boron Compounds from Colemanite Preparation of Boric Acid and Reaction Mechanism (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [10] 756-65 (2004).
7. S. J. Yoon and A. Jha, "Vapour-Phase Reduction and the Synthesis of Boron-Based Ceramic Phases : Part II The Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Phase," *J. Mater. Sci.*, **31** 2265-77 (1996).
8. A. Aydogdu, "Production of Boron Nitride," Ph.D thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey (1993).
9. S. Jäger, K. Bewilogua, and C.-P. Klages, "Infrared Spectroscopic Investigations on h-BN and Mixed h/c-BN Thin Films," *Thin Solid Films*, **245** [1-2] 50-4 (1994).
10. V. Cholet, L. Vandenbulcke, J. P. Rouan, P. Baillif, and R. Erre, "Characterization of Boron Nitride Films Deposited from BCl₃-NH₃-H₂ Mixtures in Chemical Vapour Infiltration Conditions," *J. Mater. Sci.*, **29** 1417-28 (1994).
11. S. Kurooka, T. Ikeda, K. Kohama, T. Tanaka, and A. Tanaka, "Formation and Characterization of BN Films with Ti Added," *Surf. Coat. Tech.*, **166** [2-3] 111-16 (2003).
12. L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang, and J. Ma, "Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride," *J. Solid State Chem.*, **177** [3] 721-24 (2004).
13. L. Chen, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, J. Ma, and Y. Qian, "A Room-Temperature Approach to Boron Nitride Hollow Spheres," *Solid State Commun.*, **130** [8] 537-40 (234).
14. S. J. Yoon and A. Jha, "Vapour-Phase Reduction and the Synthesis of Boron-Based Ceramic Phases : Part I the Phase Equilibria in the B-C-N-O System," *J. Mater. Sci.*, **30** 607-14 (1995).
15. A. Aydogdu and N. Sevinc, "Carbothermic Formation of Boron Nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** [16] 3153-61 (2003).
16. C. Suryanarayana and M. G. Norton, "X-Ray Diffraction a Practical Approach," Plenum Press, New York, USA (2000).
17. JCPDS card No. 45-0896.