

규석광으로부터 직접 질화법에 의한 질화규소의 합성

손용운[†] · 주성민* · 정현생

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

*단양석회석신소재연구재단 연구개발실

Synthesis of Si₃N₄ from Domestic Silica-stone by Direct Nitriding Method

Yong-Un Sohn, Sung-Min Joo* and Hun-Saeng Chung

Mineral Utilization & Materials Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

*Research Institute of Limestone & Advanced Materials, Danyang 395-805, Korea

(2003년 8월 13일 받음, 2004년 5월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Si₃N₄ ceramics have been identified as one of the promising structural ceramics. This study has been carried out to investigate the synthetic behaviors of Si₃N₄ derived from domestic silica-stone by direct nitriding method. The silicon nitridation reaction has been studied in the temperature range of 1300~1550°C. Below the 1400°C, the nitriding rate was measured to be 16%. For the temperatures higher than the 1400°C, β-Si₃N₄ phase was formed mainly, and the nitriding rate showed above 98%. With the increasing of sample weight of silicon powder, the nitriding rate and β-Si₃N₄ phase increased at 1400°C for 2 hours. The shape and particle size of Si₃N₄ powder synthesized at 1400°C for 2 hours showed the irregular angular-type and 10 μm, respectively.

Key words Si₃N₄, domestic silica-stone, silicon powder, direct nitriding method

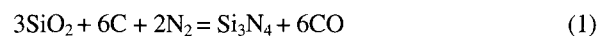
1. 서 론

최근 금속공업, 화학공업 및 전자공업 등의 발달과 더불어 고기능성 및 고부가가치의 금속규소, 탄화규소(SiC) 및 질화규소(Si₃N₄)의 수요가 절실히 요구되고 있으며, 규소의 용도는 알루미늄 합금의 첨가제, 반도체 정류기, IC 및 LSI에 이용되며, SiC, Si₃N₄, Sialon 및 실리콘 수지 등의 모원료로서 이용된다.¹⁻⁴⁾

그중 질화규소는 상온과 고온에서 강도, 파괴인성, 열충격 저항성 및 내산화성 등이 우수하기 때문에 구조세라믹스 분야에서 많이 쓰이는 중요한 재료중 하나이다.⁵⁾ 그러나 질화규소의 유용성은 최근에 알려진 사실이고 탄화규소 등과 같은 다른 재료에 비하여 연구가 적은 편이다. 질화규소는 상온에서 비정질, α상, 그리고 β상의 형태로 안정하게 존재할 수 있으며, α상은 Si₁₂N₁₆, β상은 Si₆N₈을 단위 셀(unit cell)로 갖는다. 따라서 α상의 c축 길이는 β상의 약 2배가 되며, β상은 α상에 비하여 고온에서 안정하기 때문에 소결시 α-β의 상전이가 일어나고 상압과 1800°C 이하에서 분해된다. 최근 질화규소에 대한 관심이 집중되어 다른 세라믹과 비교하여 강도, 파괴인성, 내열 충격 온도가 높고 최근 고온·고강도 재료를 중심으로 활발한 용도개발이 진행 중에 있으

며, 주로 엔진부품 등의 내열부품, 내마모용 부품, 내열 구조용 재료 및 공업용로 재료 등으로 이용된다.⁶⁻¹¹⁾

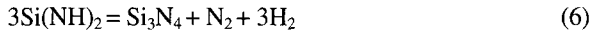
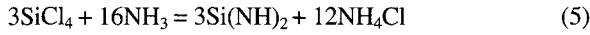
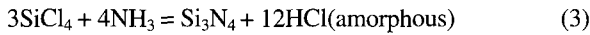
일반적으로 질화규소는 제조공정에 따라 질화규소 분말의 입도분포, α상분율, 입자의 형상 및 순도 등에 많은 차이가 발생되는데 이에 대한 주요 합성방법을 살펴보면 환원 질화법¹²⁾(식 (1))은 고순도 및 초미분의 SiO₂와 C를 N₂ 분위기 하에서 가열하여 환원과 질화를 동시에 행하며, 과잉의 C를 후처리에 의해 제거하는 방법으로 고 α-Si₃N₄ 분율로 입도분포가 좁은 특성을 가지고 있으나 Si₃N₄ 내에 미반응 SiO₂와 C를 동시에 줄이는 것이 어려운 단점이 있으며, 또한 직접 질화법¹³⁾(식 (2))은 Si 분말을 N₂ 분위기에서 가열 및 질화하는 방법으로 반응이 비교적 단순하지만 α-Si₃N₄ 분율의 제어가 약간 어려운 점이 있다.



기상 반응법¹⁴⁾(식 (3),(4)) 및 이미드 열분해법(식 (5), (6))¹⁵⁾은 SiCl₄와 NH₃를 기상 또는 액상으로 반응시켜 실란화합물과 비정질 질화규소를 합성한 후 가열결정화하는 방법으로 고순도이며 침상형의 결정이 되기 쉽지만 할로겐에 의한 장치의 부식 및 부산물(NH₄Cl·HCl)의 제

[†]E-Mail : syu@kigam.re.kr

거가 어려운 문제로 되어있다.



따라서 본 연구에서는 국내산 고순도의 규석광을 이용하여 탄소에 의한 환원법으로 제조된 고순도의 금속규소(순도 99.8%)를 원료로 하고, 이를 이용하여 직접 질화법에 의한 질화규소를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시 료

본 연구에 사용된 국내산 규석광은 Table 1에 나타낸 바와 같이 SiO₂ 함량이 약 99.74%의 고순도의 시료를 사용하였으며, 이를 이용하여 탄소환원법으로 제조된 규소의 산침출 결과를 Table 2에 나타내었고 이때 규소의 순도는 약 99.8%를 나타내었다.

또한 사용한 질소가스는 반응중의 불순물, 특히 산소의 혼입을 방지하기 위하여 초고순도(4N 이상)를 Cu 분말 및 티타늄 스폰지 분말이 장입된 석영관과 실리카 gel 및 염화칼슘을 채운 bath를 각각 통과시켜 정제한 후 유량 조절기를 통하여 반응관내로 흘러 주었다. 그리고 시료를 장입 한 후 반응관내를 진공으로 하여 탈가스를 완전히 한 다음 정제된 아르곤가스로 5회 이상 치환시켜 질소분위기에서 열처리를 실시하였다.

2.2. 분 석

질화반응 중의 시간과 온도변화에 따른 시료의 총 중량 변화를 연속적으로 측정하기 위하여 Thermo-electrobalance (CAHN 1000, USA)를 사용하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 이 장치의 측정 가능한 정밀도는 0.5 μg 정도이고, 최대중량은 100 g까지 측정할 수 있으며, 자동적으로 실험 데이터를 처리할 수 있도록 구성되었다. 반응로는 수직관상로서 PID 온도조절기(s-type 열전대)를 사용하여 실험온도를 ±3°C 이내로 유지시켰으며, 반응로의 반응관은 알루미늄관(φ30 mm)을 사용하였다. 또한 반응관의

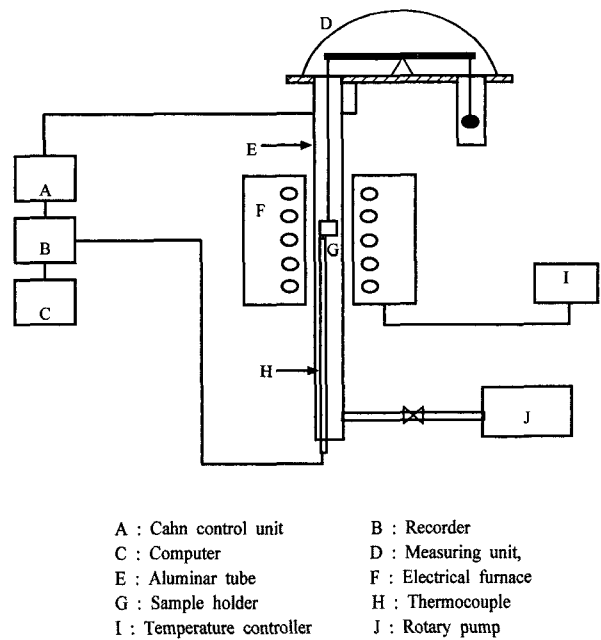


Fig. 1. Experimental apparatus of CAHN balance.

하단에 고진공밸브, 고압밸브 및 진공펌프를 부착하여 진공 및 탈가스를 원활히 할 수 있도록 하였다. 질화반응에 대한 electrobalance의 측정조건은 0.3 ml 용량의 알루미늄 도가니에 시료를 소정량 장입한 후 백금제의 basket에 넣어 질소가스 분위기하에서 실시하였다.

미세조직의 관찰은 Bakelite 및 Al₂O₃(0.5 μm)분말로 연마한 후 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 또한 결정구조 및 화합물의 상태를 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 조건은 CuKα(=1.5406Å)의 target으로 사용하여 30 kV, 40 mA하의 동일조건으로 실험하였다. 또한, 순도는 화학분석방법과 ICP에 의한 분석방법에 의해 각각 분석하였으며, 특히 ICP방법 등에 의한 금속 규소의 정량은 불순물을 정량 한 후 그 값을 공제한 후에 값으로 순도를 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

질화규소를 합성하기 위하여 1300~1550°C에서 평균입도가 10 μm인 규소분말을 장입하여 질소가스의 상호반응에 의한 반응온도 및 반응시간에 따른 영향을 조사하였다.

Table 1. Chemical composition of domestic silica-stone.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Composition(wt.%)	99.74	0.02	0.001	0.006	0.002	0.02	0.005	<0.01

Table 2. Chemical composition of the silicon after the acid leaching.

	Al(wt.%)	Fe(wt.%)	Ca(ppm)	K(ppm)	Mg(ppm)	Mn(ppm)	Na(ppm)	Balance
HNO ₃ Leaching	0.016	0.025	27	70	8.8	12	36	Si
HCl Leaching	0.0084	0.034	26	109	4.9	12	69	Si

Fig. 2는 시료 1g을 도가니에 장입하고 질소분위기 하에서 승온 속도를 10°C/min로 유지하고, 소정의 온도에서 2시간 유지한 후 노냉시켜 제조된 규소분말의 반응 온도에 따른 질화율을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 1400°C 이하에서는 20% 이하의 질화율을 보이고 있으나 1400°C 이상의 온도에서는 98% 이상의 질화율을 나타내고 있다.

Fig. 3은 Fig. 2에 대하여 각 온도에 따른 X선 회절 분석결과를 나타낸 것으로 반응온도가 1350°C까지는 Si 피크만이 존재하였으나, 1400°C 이상에서는 Si이 모두 질화되어 Si₃N₄를 생성함을 알 수 있으며, 생성된 질화규소는 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄의 결정구조가 공존하고 있음을 알 수 있었다.

한편, 승온속도를 10°C/min로 유지하여 1350°C에서 Si 시료를 장입하여 질소분위기 하에서 반응시간에 따른 Si₃N₄의 질화반응률을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 보면 Si 분말의 질화반응이 240분 동안 반응시간에도 질화률이 약 18%로 낮아서 질화반응에 대한 반응속

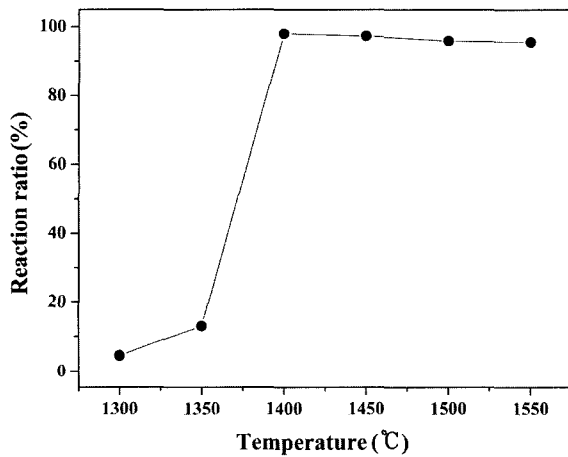


Fig. 2. Variation of reaction ratio with reaction temperatures of Si powder for 2 hours by the direct nitriding method.

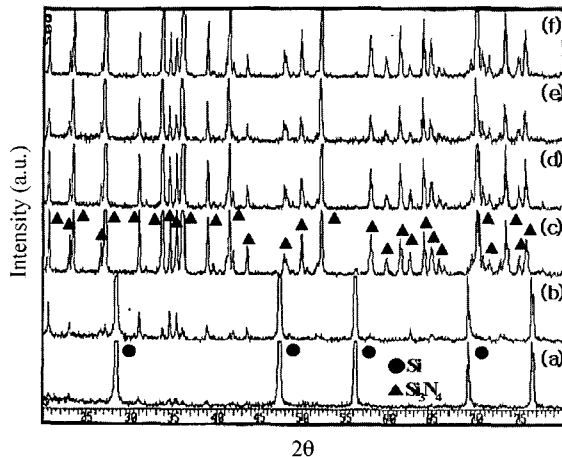


Fig. 3. XRD patterns with reaction temperatures of Si powder for 2 hours the direct nitriding method ; (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, (d) 1450°C, (e) 1500°C, and (f) 1550°C.

도는 반응시간에 대하여 포물선 법칙(parabolic law)에 의존됨을 미루어 짐작할 수 있었으며, 규소분말의 질화반응은 규소의 용점온도(약 1420°C) 이하에서는 상당한 반응시간이 걸릴 것으로 예상할 수 있다.

따라서 이러한 경향을 추론하여 보면 Fig. 5와 같이 Si₃N₄의 합성 메카니즘에 대한 개략도를 나타낼 수 있다. 일단 규소 금속 표면에 질화층이 형성되고 반응이 진행함에 따라 규소의 용융에 의해 표면장력이 생기게 되어 균열이 발생함으로 인하여 질화반응이 이루어지는 것으로 생각된다. 따라서 규소 분말 표면이 질화된 후에는 규소분말의 용융팽창에 따른 열응력 및 잔류응력이 발생되어 균열이 발생된다. 그리고 Si₃N₄의 질화층을 깨고 용융된 Si의 용출과 용융된 규소가 질화된 것으로 판단할 수 있다.

한편, Fig. 3의 X선 회절분석 결과에서 알 수 있듯이 Si 분말을 질화반응하여 Si₃N₄를 합성하는데 있어 α형과 β형의 두 가지를 가지고 있다. 따라서 α-Si₃N₄ 및 β-Si₃N₄의 분포율을 조사하기 위하여 α-Si₃N₄(210)의 결정면과 β-Si₃N₄(210) 결정면을 기준으로 회절강도를 비

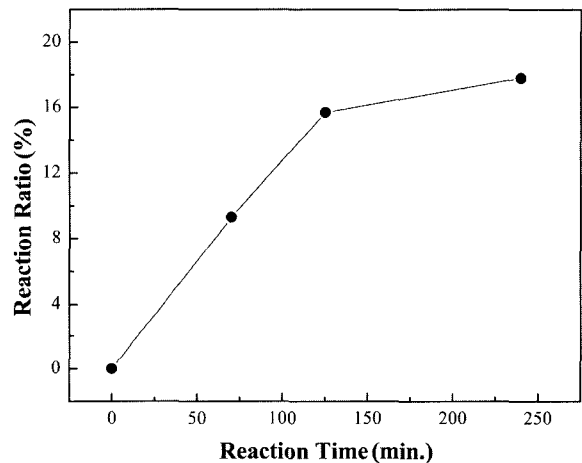


Fig. 4. Variation of reaction ratio with reaction time of Si powder at 1350°C.

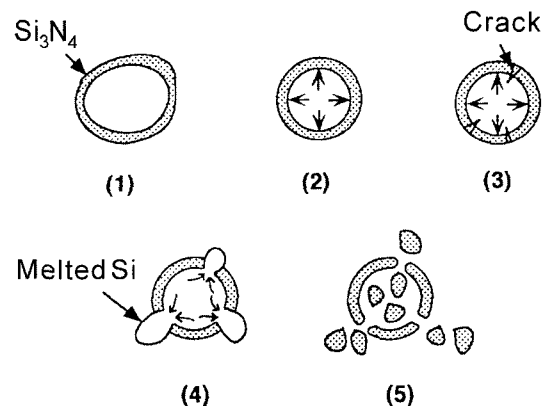


Fig. 5. Schematic diagram of Si₃N₄ formation from Si metal powder by the direct nitriding method.

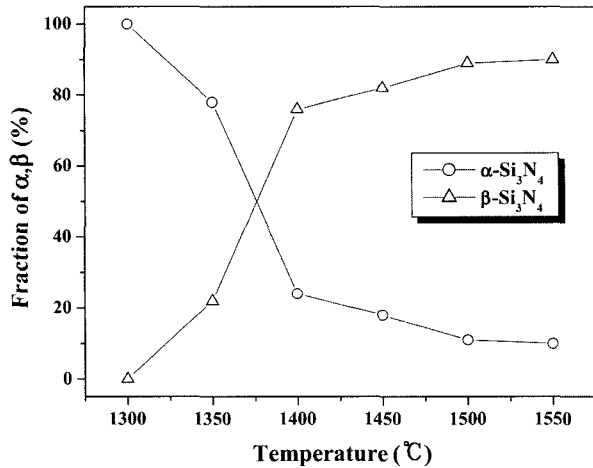


Fig. 6. Variation of fraction of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 with different temperatures of Si powder for 2 hours.

교하여 정량화 한 결과에 대한 α - Si_3N_4 의 생성율(α - $\text{Si}_3\text{N}_4(\%) = I_\alpha / I_\alpha + I_\beta \times 100$)을 Fig. 6에 나타내었다.

이 그림에서 보면 반응온도가 1400°C 이하에서는 α - Si_3N_4 가 주로 생성되다가 반응온도가 1400°C 이상에서는 β - Si_3N_4 가 주된 상으로 존재함을 나타내었다. 따라서 α - Si_3N_4 는 반응온도가 증가함에 따라서 분포율은 낮아지며, 1450°C 이후의 반응온도에서는 약 98% 정도의 β - Si_3N_4 가 생성되며, 그 이후에는 완만한 생성율을 보이고 있다. 특히 규소분말과 질소가스와의 질화반응은 발열반응이고, 규소의 용점이 1420°C 정도이므로 시료의 양이 중요하다고 생각되며, 발열반응을 저하시키는 방법으로는 제조하고자 하는 물질인 Si_3N_4 등을 희석제로 사용하는 것이 바람직하다고 생각된다.

Fig. 7은 동일한 조건 중에서 반응온도를 1400°C에서 2시간으로 고정하고 시료의 양을 20~2000 mg 까지 변화시켰을 때 질화율의 변화를 나타낸 것으로써 이 그림에서와 같이 약 30 mg 이상에서는 Si_3N_4 가 전량이 생성됨을 알 수 있었으며, 시료의 중량이 약 30 mg 이상 및 2000 mg 이하는 변화가 없음을 알 수 있고, 시료의 양이 많아질수록 발열반응으로 인한 반응열의 증가로 상대적으로 질화물의 합성이 용이함을 알 수 있다. 이 그림 중에서 작은 그림은 시료의 양이 적은 약 5~50 mg 사이에서의 결과를 나타낸 것으로써 그림에서와 같이 20 mg 이하에서는 질화율은 28% 정도에 불과하며, 30 mg 이상의 시료량에서는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 7의 결과에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로 이를 살펴보면 시료량이 많아질수록 대부분의 회절강도의 피크가 증가됨을 알 수 있다. 또한 결정면에 따른 피크들은 증가 또는 감소하는 경향으로 미루어 보아서 α - Si_3N_4 및 β - Si_3N_4 분포율이 다를 수 있다. 상기한 반응온도를 변화시킨 X-선 회절분석 결과에서 알 수 있는 바와 같이 α - Si_3N_4 제조하기 위하여 출발원료로서 금속분말을 사용할 경우에는 1350°C 이하에서 장시간 동안 질화반응이 요구되며, β - Si_3N_4 의 합성

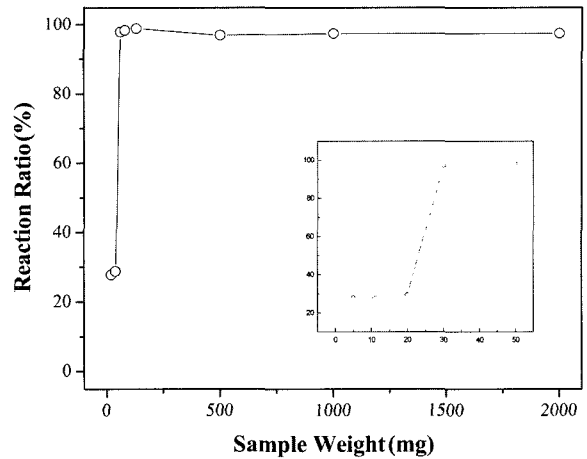


Fig. 7. Variation of reaction ratio with sample weight of Si powder for 2 hours at 1400°C.

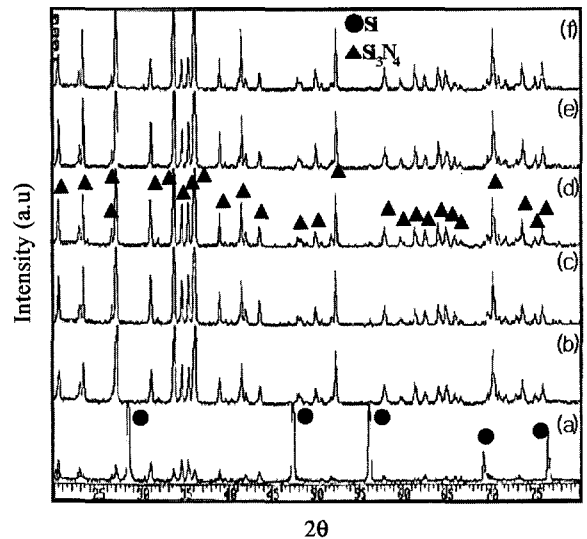


Fig. 8. XRD patterns with sample weight of Si powder for 2 hours at 1400°C; (a) 20 mg, (b) 30 mg, (c) 50 mg, (d) 150 mg, (e) 1000 mg, and (f) 2000 mg.

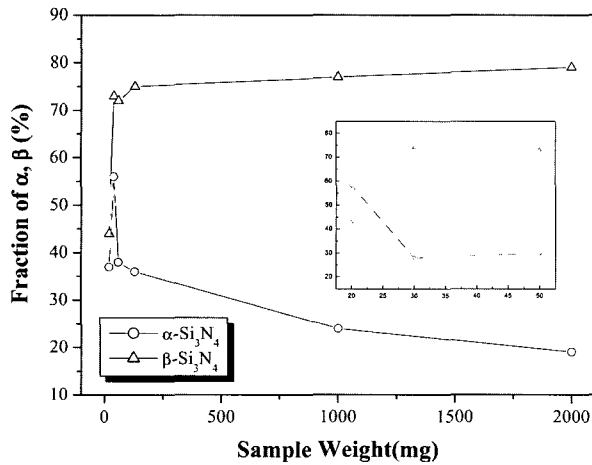
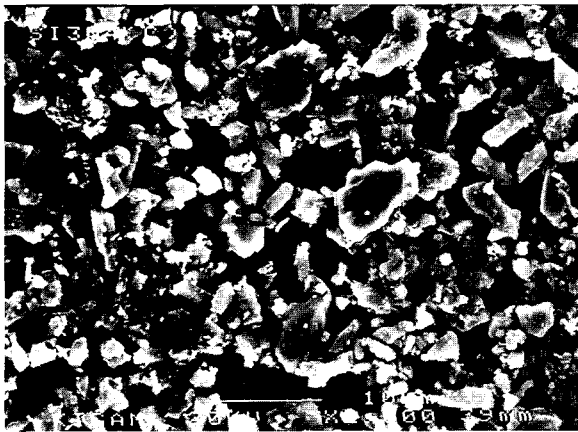
을 할 경우에는 1400°C 이상의 높은 온도에서 반응시키면 용이하게 얻을 수 있다.

한편, 현재 시판되는 질화규소는 α - Si_3N_4 및 β - Si_3N_4 의 두종류로 대별되는데, α - Si_3N_4 (UBE, 일본제)는 Amine을 열분해법에 의하여 주로 제조되며, β - Si_3N_4 (CERAC, 미국제)는 규소분말을 질소가스와의 직접 질화법에 의하여 제조된다. 따라서 질화규소의 결정구조에 따라서 구조재료에 이용할 수 있는 소결체를 제조 할 경우에는 많은 영향을 주고 있다.

Fig. 9는 반응온도를 1400°C로 고정하여 반응을 2시간으로 하였을 때의 Si 분말의 함량에 따른 α - Si_3N_4 및 β - Si_3N_4 의 합성여부를 조사하기 위한 것으로 Si 함량이 약 20 mg 일 때 α - Si_3N_4 분율이 약 58%를 나타내었으며, β - Si_3N_4 의 분율은 약 42%를 나타내었으나, Si 함량이 30 mg이었을 때 β - Si_3N_4 의 분율이 급격히 증가하고

Table 3. Chemical composition and specific surface area of Si_3N_4 .

	Si	Al	Fe	Ca	N	O	BET(m ² /g)
Composition(wt.%)	Bal.	0.07	0.04	0.03	39.0	0.7	9.0

**Fig. 9.** Variation of reaction ratio with sample weight of Si powder for 2 hours at 1400°C.**Fig. 10.** SEM photograph of Si_3N_4 powder synthesized at 1400°C for 2 hours.

반대로 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 분율이 감소하였다. 그리고 30 mg 이상에서는 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 분율은 계속 감소되었으며, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 분율은 계속 증가되는 양상을 볼 수 있었다.

Fig. 10은 규소분말을 활용하여 질소분위기 하에서 1400°C에서 2시간 동안 질화반응을 하여 얻은 질화규소의 morphology를 나타내었는데, 입자가 약간 불규칙적이고 약 10 μm 이하의 입자크기를 가진 질화규소를 얻었으며, 이때의 결정구조는 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 이었다. 그리고 최종 합성한 질화규소의 성분분석 결과와 비표면적을 Table 3에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 국내산 규석광을 탄소환원법으로 제조된 순도 99.8%의 Si 분말을 직접 질화법에 의해 Si_3N_4 의 합

성에 관한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 금속 규소 분말의 질화반응율은 반응온도가 1400°C 이하에서는 5~16%를 나타내었으며, 1400°C 이상에서 약 98%의 질화율을 나타내었다.

2. 반응온도가 1400°C 이하에서는 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 가 주로 생성되었으며, 반응온도가 증가할수록 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 가 주로 생성되었다.

3. 1400°C, 2시간 질화반응을 하였을 때 금속 규소분말의 함량에 따른 질화율은 증가되었으며, 규소분말의 함량이 30 mg 이상에서 약 99%를 나타내었으며, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 는 20 mg일 때 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 보다 반응율이 높았으나, 20 mg 이상에서는 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 가 현저히 증가하였다.

4. 1400°C에서 2시간 동안 질화반응을 하여 얻은 질화규소는 약간 불규칙적이고, 약 10 μm 이하의 입자크기와 결정구조는 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단 에너지자원기술개발 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로서 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. F. Yang, G. T. Zhang, N. Kondo and T. Ohji, *Acta Mater.*, **50**, 4831 (2002).
2. R. M. Souza, H. N. Yoshimura, C. Xavier and H. Goldenstein, *Key Eng. Mater.*, **439**, 127 (1997).
3. R. Klein, V. Medri, M. Desmaison-Brut, A. Bellosi and J. Desmaison, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 603 (2003).
4. M. J. Hoffmann and G. Petzow, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **287**, 3 (1993).
5. G. W. Meetham, *J. Mat. Sci.*, **26**, 853 (1991).
6. N. Kondo, Y. Suzuki, J. F. Yang, G. J. Zhang and T. Ohji, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 461 (2001).
7. Y. Inagaki, T. Ohji, S. Kanzaki and Y. J. Shigegaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1807 (2000).
8. J. B. Davis, A. Kristoffersson, E. Carlstrom and W. J. Clegg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2369 (2000).
9. V. Y. Petyrovsky and Z. S. Pak, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 237 (2001).
10. B. Y. Shew and J. L. Huang, *Mat. Sci. Eng., A*, **159**, 127 (1992).
11. T. Nagaoka, M. Yasuoka, K. Hirao and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 617 (1992).
12. S. Shimada and T. Kataoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2442 (2001).
13. K. Komeya and H. Inoue, *J. Mat. Sci.*, **10**, 1243 (1975).
14. K. S. Mazdiyasn and C. M. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 628 (1973).
15. G. M. Crosbie, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **7**, 1144 (1986).