

## 용융염계에서 자전연소합성법에 의한 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 분말의 제조 (Part 3. 반응기구)

윤기석<sup>†</sup> · 양범석 · 박영철 · 원창환  
충남대학교 급속응고센터  
(2004년 7월 9일 접수; 2004년 11월 2일 승인)

### Preparation of $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ Powder, in Reaction System Containing Molten Salt, by SHS (Part 3. Reaction Mechanism)

Ki Seok Yun,<sup>†</sup> Beom Seok Yang, Young Cheol Park, and Chang Whan Won  
Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea  
(Received July 9, 2004; Accepted November 2, 2004)

#### 초 록

Si-NaCl-NH<sub>4</sub>Cl-NaN<sub>3</sub>계에서 자전연소에 의한 Si의 질화반응기구에 대하여 알아보았다. 희석제로서 첨가된 NaCl은 질화 반응 초기에 Si의 용융에 따른 Si의 성장을 억제하여 완전한 질화반응에 도움을 주는 것으로 나타났다. 또한 NH<sub>4</sub>Cl과 NaN<sub>3</sub>는 반응과정 동안 서로 분해하고 결합하여 생성물로서 NaCl을 형성하였고, 이 과정에서의 발열반응은 시편을 예열함으로써 질화반응에 도움을 주었다. 본 반응계에서 주된 질화반응기구는 액상-기상 반응기구였다. 그리고  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 최적의 펠렛 기공도는 67-69%였다.

#### ABSTRACT

The nitridation mechanism of Si by SHS at Si-NaCl-NH<sub>4</sub>Cl-NaN<sub>3</sub> system was investigated in this work. It was revealed that NaCl as a diluent was helpful to the perfect nitridation reaction by retarding the growth of Si particle resulted from the melting of Si at the initial stage of the nitridation reaction. And NH<sub>4</sub>Cl and NaN<sub>3</sub> formed NaCl through decomposition and combination, and the preheating of pellet was helpful to the nitridation reaction in this process. The main nitridation mechanism of this system was liquid-gas reaction. The optimum porosity of the pellet for the nitridation of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  was 67-69%.

**Key words :** NaCl, Nitridation mechanism, Diluent, Porosity

#### 1. 서 론

용융염계에서 자전연소합성법<sup>1-3)</sup>에 의한  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말의 제조-Part 1. 분말의 제조<sup>4)</sup>에서  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말의 제조를 위한 최적의 조건이 확립되었다. 반응기의 내적 5리터에 혼합물이 100 g이고 초기 반응기의 내부 질소 압력이 60 atm이었을 경우에 최적 조성은 38 wt%Si+12 wt%NaCl+50 wt%(NH<sub>4</sub>Cl+NaN<sub>3</sub>)였다. 본 연구에서는 희석제로서의 NaCl이 단순히 연소온도의 감소를 가져올 뿐 아니라 반응기구에 훨씬 중요한 역할<sup>5)</sup>을 하는 것을 알 수 있었다. 지금까지의 앞선  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에 대한 연구 결과<sup>6-8)</sup>들을 살펴보면 희석제로서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 사용하였고, 첨가제로서 ammonium salt<sup>9)</sup> 또는 sodium azide<sup>10)</sup> 등을 사용하여 왔고  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에 매우 효과적인 것으로 알려져 왔다. 그러나 ammonium

halide의 경우 반응 생성물에 산의 생성이 문제가 되었고, sodium azide의 경우 반응 생성물에 free Na의 생성이 문제가 되었다. 따라서 본 계에서는 NH<sub>4</sub>Cl과 NaN<sub>3</sub>를 함께 사용하여 산과 free Na의 생성을 억제하고 NaCl의 생성을 유도하였다. 그러나 NaCl의 경우 약 800°C의 용점을 가지고 있어 과량으로 첨가되어질 경우 용융 NaCl이 연소반응 전에 Si의 입자표면을 포위함으로써 주변의 N<sub>2</sub> 기체와의 접촉을 방해하여 질화 반응 자체를 저해하는 역할을 하게 된다. 반대로 NaCl이 적게 첨가되었을 경우에는 미반응 Si가 존재하거나  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 분율이 감소하는 결과를 가져오게 된다.

여기서 우리는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위해 새롭게 정립한 반응계인 Si-NaCl-NH<sub>4</sub>Cl-NaN<sub>3</sub>계에서의 Si의 질화반응기구를 규명하고 이 때 희석제로서 첨가된 NaCl 및 첨가제로서 NH<sub>4</sub>Cl과 NaN<sub>3</sub>의 역할을 규명하고자 하였다. 또한 입자간 열전달(연소파의 전파)과 열방출에 영향을 주어 Si 질화반응에 대한 생성물에 큰 영향을 미치게 되는 반응 펠렛의 기공도<sup>11)</sup>에 대한 반응기구를 고찰하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Ki Seok Yun  
E-mail : ykstone@empal.com  
Tel : +82-42-821-5296 Fax : +82-42-822-9401

**Table 1.** The Characteristics of Raw Materials Used in this Study

Si	waste Si wafer, Min, 99.5%, 2~3 $\mu\text{m}$
$\text{Si}_3\text{N}_4$	by SHS, <10 $\mu\text{m}$ , 80 wt% < $\alpha$ -phase < 90 wt%
NaCl	Samchun Chemical Co., Ltd., Korea, Min. 99.5%, <100 $\mu\text{m}$ by milling
$\text{NaN}_3$	Samchun Chemical Co., Ltd., Korea, Min. 99.0%, <100 $\mu\text{m}$ by milling
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Samchun Chemical Co., Ltd., Korea, Min. 98.5%, <500 $\mu\text{m}$

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 원료 분말은 Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , NaCl,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 사용되었고, 질화 반응을 위해 고순도  $\text{N}_2$ (99.98%, (주)덕양 에너지)를 사용하였다. Si는 폐 Si wafer를 (주)세이신 한국 지점에 의뢰하여 Jet Mill(FS-04)을 이용하여 평균 입도 2~3  $\mu\text{m}$ 로 분쇄하여 사용하였다. 그리고 NaCl,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 본 연구의 목적에 맞도록 자체 분쇄하여 사용하였다. Table 1에 본 실험에서 사용된 원료들의 특성을 나타내었다. 본 연구에서  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  제조를 위한 최적 조건으로서 고정된 조성은 38 wt%Si+12 wt%NaCl+50 wt% ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ + $\text{NaN}_3$ )이었다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316을 사용하였고 반응기의 내부 부피는 5리터이다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 vacuum pump와 inlet gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰 할 수 있도록 내열·내압유리가 부착되었다. 한편 연소반응기의 하부에는 열전대를 설치하여 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도를 측정하였다. 우선 평균 입도 2~3  $\mu\text{m}$ 의 Si 분말에 회석제( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , NaCl)과 첨가제( $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )를 미리 계산된 결과에 따라 칭량한 후  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball과 함께 polyethylene bottle(H150× $\Phi$ 120, H250× $\Phi$ 200)에 넣고 6시간 이상 건식 혼합되었다. 이 때 볼밀의 회전속도는 160 rpm이었다. 반응기의  $\text{N}_2$  압력은 앞선 일련의 논문에서의 결과에 따라 60 atm으로 고정하였고 점화는  $\Phi$ 0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된  $\text{Ti}+\text{C}_2\text{F}_4$ 의 ignition powder에 점화되었다. 본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(SIEMENS사, Model: D5000)를 이용하였고 생성물의 입형은 SEM(JEOL, Model: JSM-5410)을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

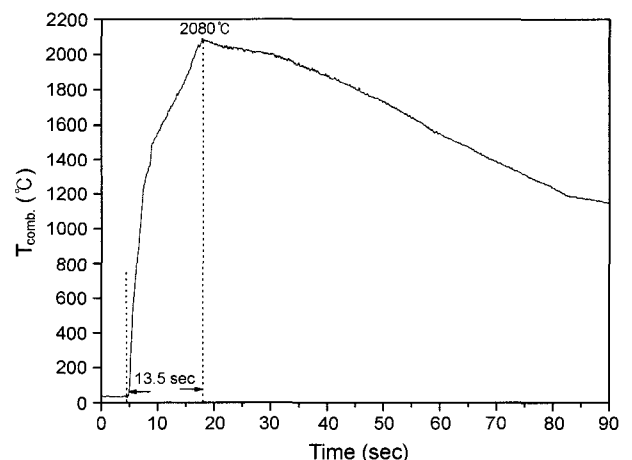
### 3.1. Si의 질화반응 기구

앞선 일련의 연구결과인 '용융염계에서 자전연소합성법에 의한  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말의 제조-Part 1. 분말의 합성<sup>4)</sup>'에서 확립된  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 최적의 연소온도는 1600~

1700°C이었다. 그리고 Si의 용점과 비점은 각각 1412°C, 2355°C이다. 따라서 자전연소합성법에 의한 Si의 질화반응에서 액상의 Si이 존재한다는 사실은 분명하다. 그러나 용융 Si의 확산계수는  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$  이하이고, 용융 Si에 대한  $\text{N}_2$ 의 용해도는 겨우 0.1 wt% 내외이다. 또한 기존의 RSBN(Reaction-Bonded Silicon Nitride) 공정<sup>12,13)</sup>에서 Si 입자의 완전한 질화를 위해서는 수십 시간정도가 소요되고 반면에 자전연소합성법을 이용한 Si의 질화에서는 겨우 몇 분만에 완료된다는 점을 감안하면 자전연소합성법을 이용한 Si의 질화에서 용융된 Si가 주된 역할을 한다고 보기는 힘들다. 그래서 I. P. Borovinskaya, Y. L. Xia 등은 VLS(Vapor-Liquid-Solid),<sup>14)</sup> VC(Vapor-Crystal)<sup>15)</sup> 기구처럼 기상 Si의 존재가 자전연소합성법에 의한 Si의 질화과정의 주된 반응기구라고 주장했다. 그러나 자전연소합성에서의 연소온도가 1600~1700°C이고 Si의 비점은 2355°C임을 생각하면 자전연소합성법에서의 기상 Si의 존재도 명확하지 않다.

Fig. 1은 반응기 내부의 초기  $\text{N}_2$  기체 압력이 60 atm이었을 때 Si- $\text{N}_2$ 계의 반응에 대한 연소온도 profile이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 연소온도는 2080°C까지 상승한다. 이 최대 연소온도는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에는 약 400°C 정도 높은 온도이다. 즉 반응 생성물에는  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 보다 많은 분율을 차지할 것임을 예상할 수 있다. 그리고 반응 개시부터 최대 연소온도까지 걸린 시간은 약 13.5초였다. 일반적인 자전연소반응과 비교했을 때 이는 매우 느린 반응 속도로서 질화반응의 반응기구가 일반적인 자전연소반응의 반응기구와 매우 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 2는 상기 조건에서의 연소반응 생성물의 XRD pattern이다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 미반응 Si와 다량의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 그리고 소량의  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 혼재하고 있음을 알 수 있다. 그리고 생성된 약간의  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 샘플의 표면부분



**Fig. 1.** The combustion temperature profile of Si- $\text{N}_2$  system at the initial  $\text{N}_2$  pressure of 60 atm.

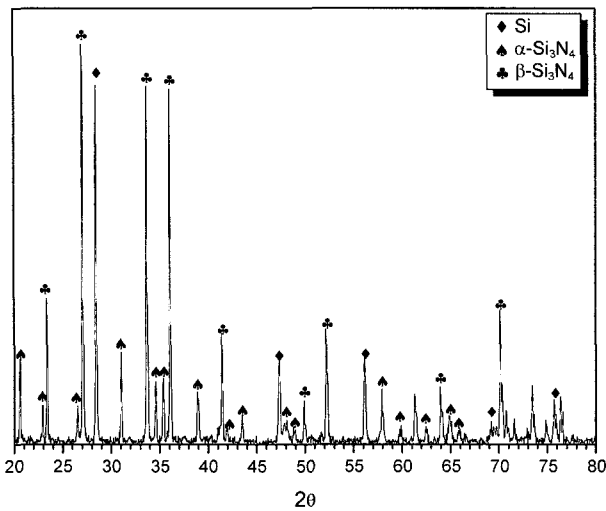


Fig. 2. XRD pattern of the combustion product of Si-N<sub>2</sub> system at 60 atm of initial N<sub>2</sub> pressure.

에서 생성되었으리라 예상된다. 왜냐하면 자전연소합성법의 특징이자 단점중 하나인 연소파의 진행방향에 직각방향의 단면에 걸친 불균일한 연소온도 분포 때문이다. 즉 샘플의 중앙부분과 표면부분의 연소온도 사이에는 비교적 큰 온도구배가 존재하여 표면과 중앙부분의 연소형태나 연소생성물에 차이를 나타내기 때문이다. 그러므로 2000°C가 넘는 연소온도에도 불구하고 표면 부분은 그 연소온도가 훨씬 낮았을 것임을 예상할 수 있다.

Figs. 1과 2에서 볼 수 있는 바와 같이 Si-N<sub>2</sub>계에서의 질화반응 연소온도(2080°C)는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 최적의 조건에서의 연소온도인 1600~1700°C 보다 400°C 정도가 높음에도 불구하고 미반응 Si가 존재하였다는 사실은 I. P. Borovinskaya, Y. L. Xia 등이 주장한 기상 Si를 통한 Si의 질화기구인 VLS(Vapor-Liquid-Solid),<sup>14)</sup> VC(Vapor-Crystal)<sup>15)</sup> 기구를 설명하기에는 논리적 타당성이 부족하였다.

Fig. 3은 Fig. 1의 조건에서 Si-N<sub>2</sub>계에서의 반응 생성물의 SEM 사진이다. 앞서 살펴보았듯이 이 반응 생성물에는 미반응 Si와  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 같이 존재한다. (a), (b), (c), (d), (e)는 순서대로 원료 Si부터  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 까지의 반응 진행과정을 나타내었다. (a)는 원료 Si 분말이다. (b)는 질화반응이 일어나기 전 단계의 Si의 모습이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 (a)의 원료 Si와 비교하여 매우 다른 형태를 하고 있음을 볼 수 있다. (b)가 원료 Si보다 매우 큰 구형의 모양을 하고 있음은 여러 입자의 Si가 용융 결합하여 성장하였음을 보여준다. 즉 자전연소합성법에 의한 Si의 질화과정에서 질화되기 전 용융 Si의 형태로 존재하고 서로 뭉쳐 입자가 성장하는 단계가 존재한다는 사실을 나타낸다. (c)는 용융되어 성장한 Si의 표면에서 N<sub>2</sub>와 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 합성되는 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 질화과정은 표면으로부터 일어나며 fiber의 형태로 길게 일방향 성장함을 알 수 있다. 즉 이 사진에서 보던 용융 Si 내로의 N<sub>2</sub>의 확산에 의한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 합성기구는 성

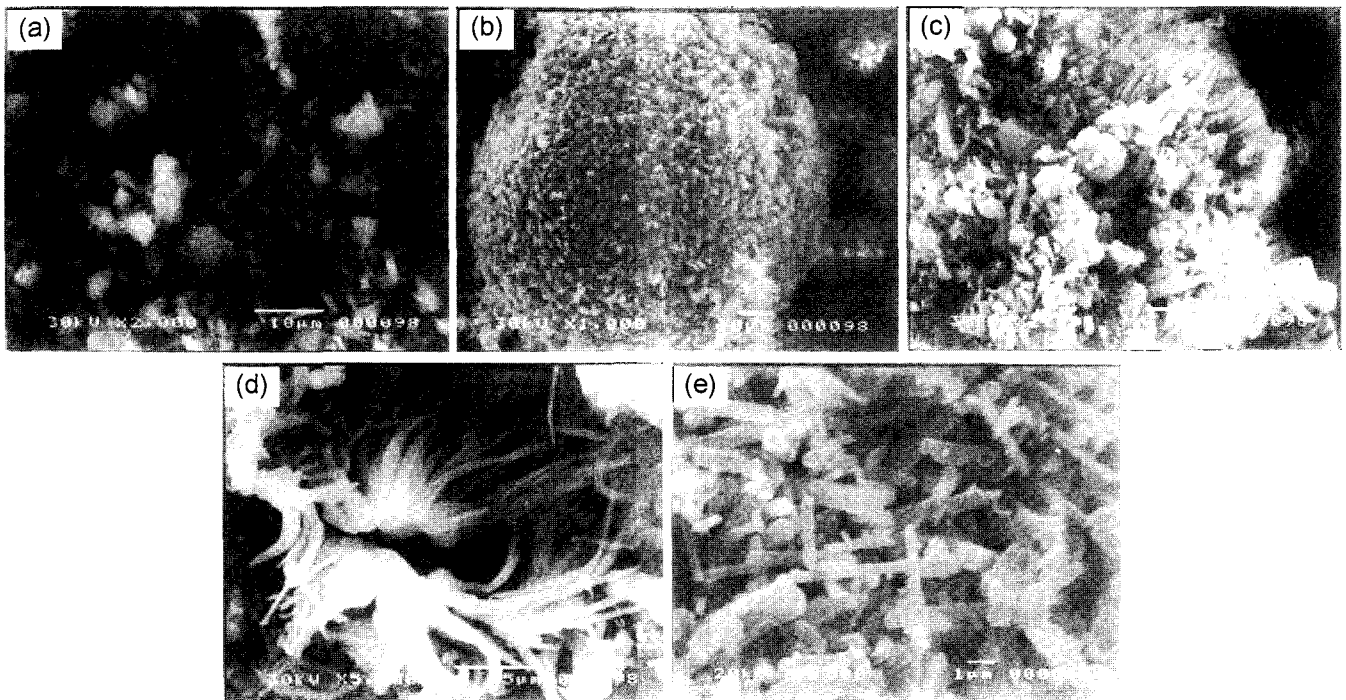


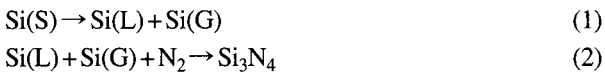
Fig. 3. SEM photographs of products with various nitridation steps at Si-N<sub>2</sub> system. (a) raw material(Si powder), (b) Si particle growth via melting step, (c) initial stage of nitridation reaction, (d)  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and (e)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

립하지 않는다는 사실을 나타내어 주고 있다. 또한 용융되어 성장한 Si로부터 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 합성되어 일방향 성장한다는 사실은 기상 Si와 N<sub>2</sub>간의 반응으로 인한 질화라는 합성기구도 설득력이 없는 것으로 보인다. 가능하다면 용융 Si의 표면에서의 약간의 기화와 그 기화된 Si는 N<sub>2</sub>와 빠르게 반응하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 되면서 일방향 성장을 하고 다시 표면의 기화된 Si가 N<sub>2</sub>와 반응하여 계속 성장하는 반응 기구가 가능할 것이다. 그러나 이 사진에서의 설득력 있는 반응 기구는 용융된 Si가 성장하여 보다 크고 구형인 용융 Si로 되고 표면의 여러 곳에서 용융 Si 혹은 기화된 Si가 N<sub>2</sub>와 반응하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 생성하고 이 생성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 결정 성장의 핵 역할을 하게 된다. 이 각각의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 핵과 용융 Si의 경계면에서 계속 공급되는 용융 Si가 N<sub>2</sub>와 반응하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 형성하고 앞서 생성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 밀어내며 일방향 성장을 하는 것이다. 이 때 생성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>이다. (d)는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>이다. (c)에서의 용융 Si는 반응이 진행됨에 따라 완전히 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 합성되는데 형상은 fiber 형태를 갖추고 있다. (e)는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>이다. (d)에서 생성된 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 고온에서 일정시간 머물게 되면 결정성이 증가되며 상변태가 진행된다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 (d)와 (e)를 비교하면, 같이 fiber 형태를 갖추고 있으나 (d)의 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 (c)의 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 비해 결정성이 증가한 모양을 볼 수 있다.

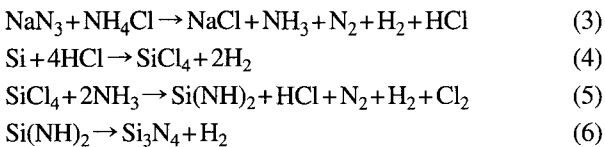
3.2. 첨가제와 희석제의 역할

지금까지 위에서는 Si 입자가 용융되어 N<sub>2</sub>와 결합하고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 형성하여 성장하는 과정을 나타내었다. 그림 여기서 용융 Si가 N<sub>2</sub>와 결합하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 형성되는 가능한 여러 경로를 알아볼 필요가 있다. 아래 가능한 여러 경로를 나타내었다.

Process 1.



Process 2.



위 두 가지의 Si의 질화과정을 차례로 살펴보면, process 1은 Si의 직접질화이다. 즉 Si의 입자가 용융되어 주위의 N<sub>2</sub>와 직접 반응하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 되고 용융 Si의 표면에서는 연소온도가 Si의 비점보다 훨씬 낮음에도 불구하고 아주 미세한 기화가 일어난다. 이 기화된 Si는 아주 빠른 속도로 N<sub>2</sub>와 반응하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 성장을 촉진하게 된다. Process 2는 Silicon imide(Si(NH)<sub>2</sub>)와 SiCl<sub>4</sub>의 존재에 의한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

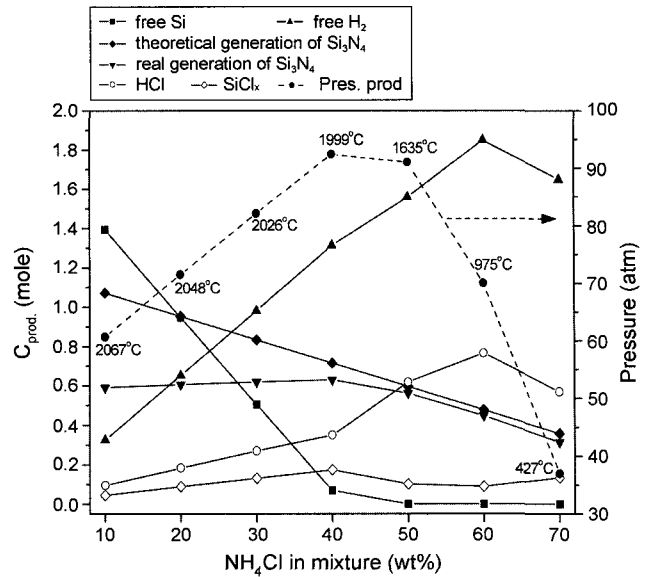


Fig. 4. The reaction products, adiabatic combustion temperature and pressure with various NH<sub>4</sub>Cl contents(calculated by 'Thermo<sup>16)</sup>).

생성 기구이다.<sup>14)</sup> 우선 NH<sub>4</sub>Cl의 분해에서 NH<sub>3</sub>와 Cl<sub>2</sub> 또는 HCl이 생성되고(3) Cl<sub>2</sub>나 HCl이 Si와 반응하여 SiCl<sub>4</sub>를 형성한다(4). SiCl<sub>4</sub>는 곧바로 NH<sub>3</sub>와 반응하여 Si(NH)<sub>2</sub>를 형성하고(5) 반응온도가 더욱 상승하여 약 800°C 이상으로 상승하면 기상의 Si(NH)<sub>2</sub>는 분해반응을 거쳐 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 형성된다(6). 이 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 연소반응 중 반응온도 및 반응시간에 따라 α-phase나 β-phase로 변환된다.

Fig. 4는 NH<sub>4</sub>Cl의 첨가량에 따른 반응온도, 생성압력 그리고 생성물의 농도를 'Thermo' program<sup>16)</sup>을 이용하여 계산한 결과이다. 그림에서 보면 실제 연소온도가 단열계인 이론적인 최대연소온도에 비해 낮음을 감안하면 NH<sub>4</sub>Cl의 첨가량이 50 wt% 이상일 때부터 연소반응은 불가능함을 알 수 있다. 여기서 중요한 점은 SiCl<sub>x</sub>의 존재이다. 즉 상기 질화과정의 process 2에서의 SiCl<sub>4</sub>의 존재로부터 Si(NH)<sub>2</sub>의 형성과 분해반응을 통한 질화기구의 존재를 확인할 수 있다는 점이다. 물론 액상과 기상으로 존재하는 SiCl<sub>4</sub>는와 Si(NH)<sub>2</sub>의 존재 여부를 반응 생성물에서 확인 할 수는 없으나 계산을 통한 SiCl<sub>4</sub>의 존재의 확인을 통해 질화과정에서 process 2의 가능성을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 제조를 위한 최적조성에서의 연소온도 profile을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 본 반응계에서의 연소반응은 2차의 단계를 거쳐 진행되는데 첫 번째 반응단계는 NH<sub>4</sub>Cl과 NaN<sub>3</sub>의 분해반응이다. Table 2에 첫 번째 반응단계의 특성을 알아보기 위해 각각 1 mole의 NH<sub>4</sub>Cl과 NaN<sub>3</sub>가 반응할 때의 결과를 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 NH<sub>4</sub>Cl과 NaN<sub>3</sub>는 분해되

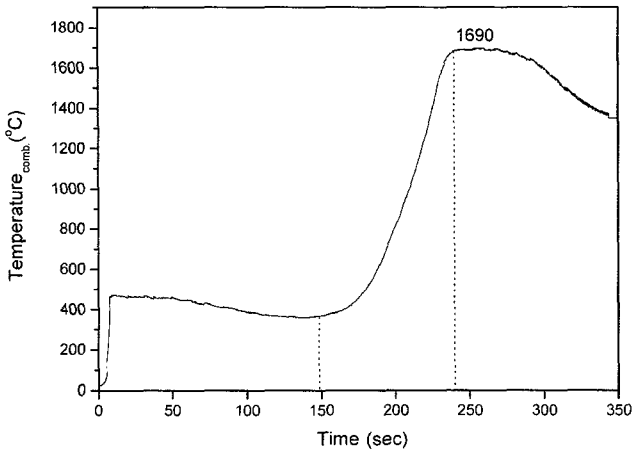


Fig. 5. Combustion temperature profile of optimum composition for the preparation of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Table 2. The Reaction Products and Properties between  $\text{NaN}_3$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  at 1 atm

	Concentration (Mole)	Pressure (atm)	Volume (Liter)
Product			
$\text{NaCl(S)}$	1.0000		
$\text{H}_2(\text{G})$	1.9973	0.4995	144.8
$\text{N}_2(\text{G})$	1.9991	0.5	144.9
$\text{NH}_3(\text{G})$	0.0018	0.0005	0.145
Total concentration	4.9982	1	289.8
Enthalpy (KJ)		-314.3	
Entropy (J/K)		921.2	
Reaction Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )		581	

어  $\text{NaCl}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ 를 생성하게 된다. 또한 발열반응이므로 펠렛을 예열하는 효과를 가지는 것으로 판단된다. 그리고 분해반응시 약 290 liter까지의 부피 팽창은 분해 반응 후 첨가된  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과  $\text{NaN}_3$  중 상당량이 펠렛 외부로 배출됨을 의미한다. 두 번째 반응단계는 Si의 질화반응 단계이다. 여기서 알 수 있듯이 Si의 질화반응 단계는 일반적인 자전연소합성법에 비해 매우 느린 승온 속도를 나타내고 있어 2차 질화반응이 시작된 후 최대 연소온도에 이르기까지 약 90초에 이르고 있다. 여기서 알 수 있는 것은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과  $\text{NaN}_3$ 가 우선 반응을 일으키고  $\text{NaCl}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ 를 생성함으로써 I. P. Borovinskaya가 주장했던 low-temperature mode에서의  $\text{SiCl}_4$  및  $\text{Si}(\text{NH})_2$ 의 존재에 의한 기상-기상 질화반응기구<sup>14)</sup>가 본 반응계에서는 그 역할이 줄어든다는 것이다. 왜냐하면 연소온도 profile에서 보면 1차 반응인  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과  $\text{NaN}_3$ 의 분해반응 후 실제 질화반응에 이르기까지 약 150초 동안 서서히 온도가 하강한다는 사실은  $\text{SiCl}_4$ 의 존재 가능성을 매우 감소시키기 때문이다. 즉 약 150초에 이르는 1차 반응 동안  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 로부터의 Cl과  $\text{NaN}_3$ 로부터의 Na가 반응하여  $\text{NaCl}$ 을 형성하는 반응도 함께

가능하기 때문에  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 단독으로 반응에 참여했을 때보다  $\text{SiCl}_4$ 의 형성 가능성이 그만큼 감소하기 때문이다. 더구나 약 90초에 이르는 질화반응에 대한 연소대는 충돌반응(collision reaction)에 근거한 기상-기상 반응에 의한 질화반응기구보다는 확산반응(diffusion reaction)에 근거한 액상-기상 반응에 의한 질화반응기구가 본 반응계의 주된 질화반응기구임을 나타낸다. 따라서 본 반응계에서의 질화반응은 액상-기상 반응이 주 질화반응기구라 생각되며,  $\text{SiCl}_4$ 와  $\text{Si}(\text{NH})_2$ 를 통한 기상-기상 반응이 보조 질화반응기구라 판단된다.

‘3.1 Si의 질화반응 기구’에서 알아본 바와 같이 Si 입자는  $1412^{\circ}\text{C}$  이상에서 용융하여 서로 결합함으로써 성장한다. 이렇게 함으로써 초기 Si의 입자의 평균입도는  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  입에도 불구하고  $\text{N}_2$ 와 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 형성할 때의 크기는 수십  $\mu\text{m}$ 에 이르게 된다. 앞에서 고찰한 바와 같이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 용융 Si의 표면에서 생성되기 시작하여 표면에서만 성장하기 때문에 용융 Si의 완전 질화에 이르기까지는 용융 Si의 크기가 커질수록 더욱 긴 질화반응시간이 필요하게 된다. 그러나  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 합성하기 위해서는 필연적으로 Si의 용융 단계를 거쳐야 하기 때문에 질화 반응시 용융 Si의 성장을 일정한 수준 이하로 저지하기란 무척이나 어려워 보인다.

Fig. 6은 H. Nersisyan과 동료들이 제시한 RCG-SE(Retarding Crystal Growth by Salt Encapsulation)공법<sup>5)</sup>의 개략도이다. 그림에서 보면 초기 연소시에 Ti와 C가 반응하여 용

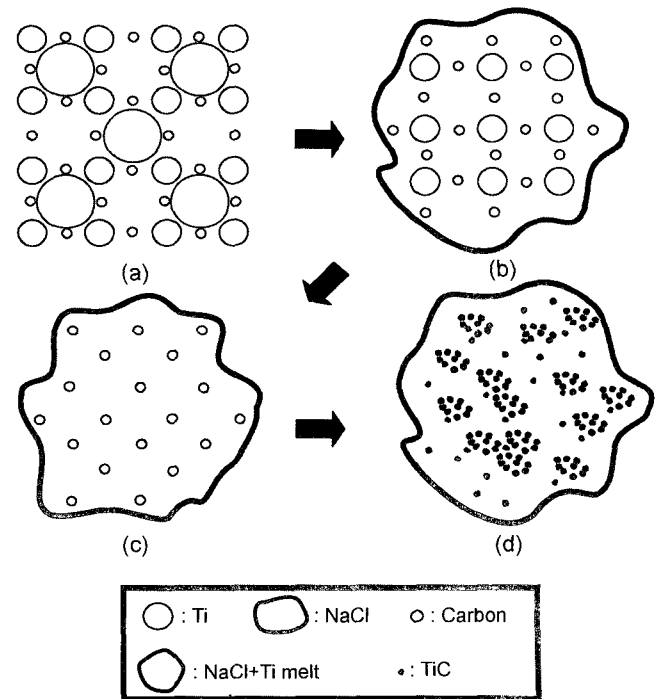


Fig. 6. Schematic diagram of RCG-SE process.

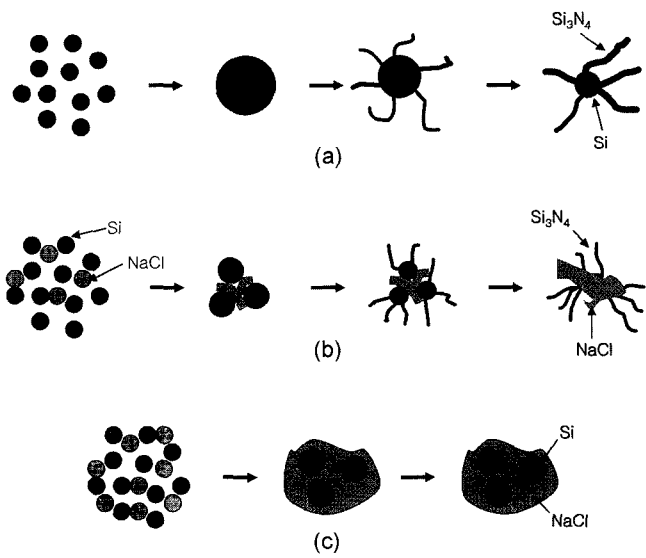


Fig. 7. The schematic diagram of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formation at the present of various quantity of NaCl.

용되고 동시에 비교적 저용점의 NaCl이 용융되고 이때 용융점이 높은 TiC 입자가 용융 NaCl내에서 형성이 되며 냉각이 진행됨에 따라 NaCl이 TiC 표면에 존재하면서 불활성 피막을 형성하여 입자의 지속적인 성장을 저지시키는 것이다. 따라서 본 논문에서는 Si-N<sub>2</sub>-NaCl-(NaN<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl)계에서 사용된 NaCl의 효과를 H. Nersisyan과 그 동료들이 보고한 RCG-SE공법과 연계하여 고찰하여 보고자 한다.

Fig. 7은 Si의 질화반응에 있어 NaCl의 양에 따른 반응성의 변화와 NaCl의 역할을 나타낸 모식도이다. (a)는 NaCl이 전혀 첨가되지 않은 경우로 Si는 용융되어 직접 주변의 용융 Si와 결합하여 성장한다. 서로 결합된 용융 Si는 최초 Si 입자의 크기보다 훨씬 커져 연소파가 전파되는 시간 내에 완전한 질화를 이루지 못하고 표면의 일부분은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 합성되고 중앙부분은 그대로 냉각되어 미반응 Si로 남게 된다. (b)는 적당량의 NaCl이 첨가된 경우로 연소파가 진행되는 도중에 Si는 용융되어 주변의 용융 Si와 결합하여 성장하게 되지만 Si보다 상대적으로 낮은 용점을 가지고 있는 NaCl이 먼저 용융되어 용융 Si 입자 사이를 차단함으로써 용융 Si가 서로 결합하여 성장하는 과정을 저해한다. 따라서 용융 Si는 용융 NaCl이 차단하지 않은 오직 주변의 용융 Si와 결합하게 되므로 그 성장에는 한계가 있다. 이렇게 함으로써 성장이 제한된 용융 Si는 연소파가 전파되는 시간 내에 완전한 질화를 이루게 된다. (c)는 NaCl이 과도하게 첨가된 경우로 최초 점화되어 연소파가 전파되면서 NaCl이 먼저 용융되어 Si입자를 완전히 포위하게 되므로 용융 Si끼리의 결합에 의한 성장은 이루어지지 않아 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 합성을 위한 용융 Si를 공급하는 모체의 성장은 이루어지지 않고 최초 Si 입자의 크기 그대로 유지되지만 용융 NaCl이 용융 Si를 완전히 포

위하고 있음으로 인해 주위의 N<sub>2</sub>와의 접촉이 차단되어 질화반응은 전혀 이루어지지 않게 된다. 물론 본 연구에서는 연소파의 전파가 이루어질 수 있는 가연한계에서 그 최적 조성을 확립하였기에 연소파를 유지시키는 반응에 필요한 Si가 적어지고 연소온도의 상승을 저지시키는 희석제로서의 NaCl의 첨가가 약간이라도 증가하면 열역학적으로 연소파는 멈추어버릴 수밖에 없다. 그러나 연소파의 전파에 필요한 충분한 반응열이 존재한다 하더라도 NaCl의 첨가량이 과도하게 많을 경우 용융 NaCl이 Si 주위를 완전히 포위하여 N<sub>2</sub>와의 접촉을 방해하므로 질화반

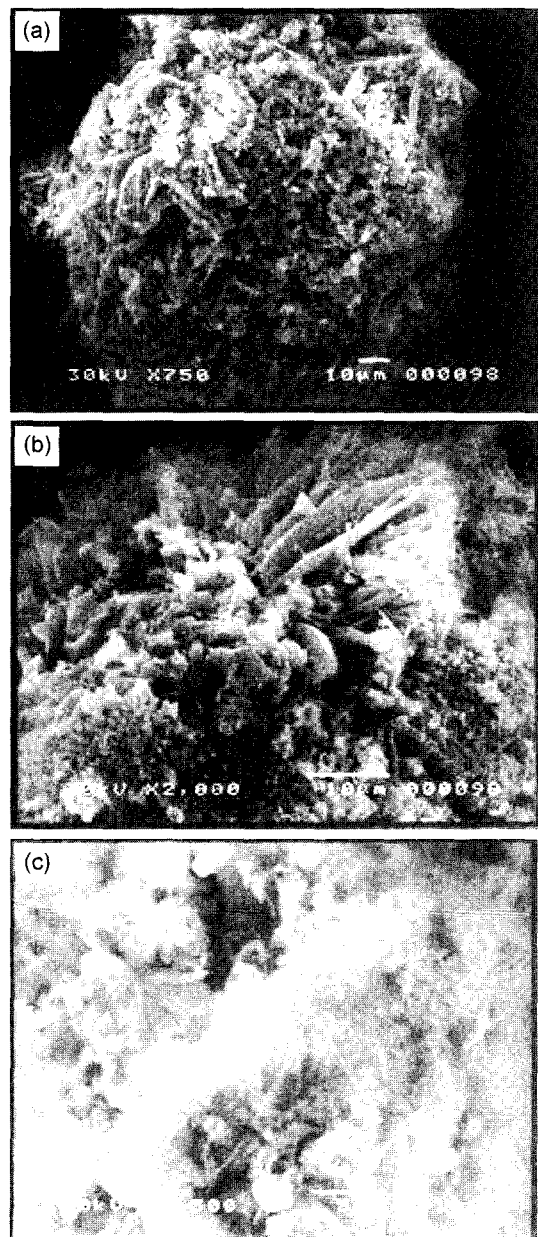


Fig. 8. SEM photographs of reaction product with and without NaCl. ((a),(b) without NaCl (c) with NaCl).

응은 일어나지 않을 것임을 짐작할 수 있다.

Fig. 8은 NaCl이 전혀 첨가되지 않았을 경우 용융하여 성장된 Si와 질화반응을 완전히 완료하지 못하고 멈추어 버린 경우, 그리고 NaCl이 적당량 첨가되어 질화반응을 완료한 경우의 SEM 사진을 나타낸 것이다. (a)는 NaCl이 전혀 첨가되지 않았을 경우로 용융 Si가 서로 결합하여 성장한 사진을 나타낸 것이다. 최초 사용된 Si는 2~3  $\mu\text{m}$  입에도 불구하고 그림에서 나타난 Si의 크기는 성장하여 수십  $\mu\text{m}$ 에 이르는 것을 보여주고 있다. (b)는 용융된 Si가 서로 결합하여 성장한 수십  $\mu\text{m}$ 의 Si로부터  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 합성되어 성장되다가 완전히 질화반응을 일으키지 못하고 반응이 멈추어버린 결과를 나타낸 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 한쪽에서는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 fiber 형태로 성장하는 모습을 볼 수 있고 다른 한쪽에서는 Si가 용융되고 결합한 상태에서 그대로 멈추어 미반응 Si로 존재하는 모습을 볼 수 있는데 질화반응을 완료하지 못하고 중간에 멈추어버린 경우이다. (c)는 적당량의 NaCl이 첨가된 경우로 연소파의 전파속도를 낮추어 주고 입자성장을 제어함으로써 완전한 질화반응을 일으켜  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 합성되고 이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 용융되었다가 응고된 NaCl과 함께 혼재하고 있음을 볼 수 있다.

### 3.3. 질화반응에 미치는 펠렛 기공도의 영향

자전연소합성법<sup>17,18)</sup>에서의 펠렛의 밀도는 펠렛내의 입자간 거리 또는 접촉면적인 측면에서 열전달과 열방출의 문제로 거론된다. 따라서 자전연소합성법에서 밀도는 결과론적으로 연소온도 및 반응속도 그리고 냉각속도의 변화에 따른 최종 생성물의 입형에 관계된다. 그러나 본 반응계와 같이 외부의  $\text{N}_2$ 가 샘플내로 침투(infiltration)되어 반응에 참가하는 경우 펠렛의 밀도는 자전연소합성반응 자체가 이루어지기 위한 전제조건이다. 초기 혼합물의 기공도가 너무 낮으면  $\text{N}_2$ 의 침투가 용이하지 않아 연소반응에 의한 질화반응이 수월하지 않기 때문이다. 본 반응계( $\text{Si-N}_2\text{-NaCl-NaN}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ )에서  $\text{NaN}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 를 첨가하는 이유 중의 하나는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 자전연소반응에서 되도록 반응을 저해할 수 있는 반응변수의 영향을 줄이기 위함이다. 즉 연소반응 중 Si는 용융되어 서로 결합하여 성장하기 때문에  $\text{N}_2$ 의 침투에 의한 질화반응은 더욱 어렵게 된다. 또한 반응기 내의 분위기를 완전한  $\text{N}_2$ 의 분위기로 만들기 위해 반응기 내부를 먼저 진공으로 만들고 난후 다시  $\text{N}_2$ 를 고압으로 만들 때 최초 장입할 때의 혼합물의 기공도와는 다른 기공도를 나타내게 된다. 즉 기공도가 낮아져 주위로부터의  $\text{N}_2$ 의 침투는 더욱 어려워지게 된다. 그러나  $\text{NaN}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 첨가함으로써, 낮아진 기공도는 1차 반응시 분해되어 샘플 밖으로 배출되는 기체들에 의해  $\text{N}_2$ 의 침입에 필요한 샘플 안으로의 통로가 확보되는 효과가 나타난다. 그러나  $\text{NaN}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 첨가에 의한 효과조차도 최초 혼합물의 기공도에 영

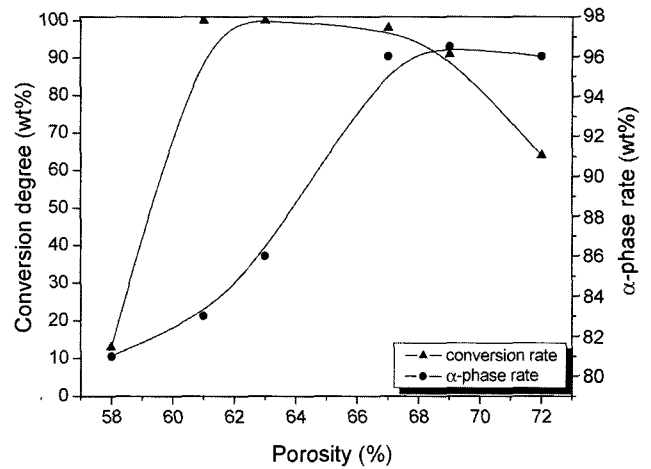


Fig. 9. The relationship between porosity of pellet and degree of conversion.

향을 받을 수밖에 없으므로 최초 혼합물의 기공도는 매우 중요한 연소반응에 의한 질화반응의 중요한 반응 변수가 된다.

Fig. 9에  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 최적조성에서 기공도의 변화에 의한 반응성의 변화를 나타내었다. 그림에서 보면, 질화반응이 가능한 기공도는 58% 이상이며, 기공도가 67% 일 때부터 미반응 Si가 표면에서부터 중심부 쪽으로 서서히 증가하기 시작한다. 그리고 기공도가 67% 이상으로 올라가면서 질화율은 급격하게 낮아져 표면층에 미반응 Si는 급격하게 증가하게 된다. 또한 기공도가 낮아질수록  $\alpha$ -phase의 분율은 감소하는 경향을 나타내는데 특히 기공도가 67% 이하로 내려가면서부터  $\alpha$ -phase는 급격하게 감소하기 시작하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상을 나타내는 이유는 기공도가 가장 낮은 58%일 때는 입자간 접촉면적은 가장 커서 연소파의 전파가 용이한 조건을 갖추고 있음에도 불구하고 샘플 외부로부터의  $\text{N}_2$ 의 침투가 용이하지 않아 반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 또한 그나마 약 10% 정도의 질화를 마저도 ignition powder의 영향으로 점화된 부분에서 반응된 것이었다. 또한 기공도가 67% 이상으로 올라가면서 질화율이 급격하게 감소하는 이유는 샘플 외부로부터의  $\text{N}_2$ 의 침투는 용이하지만, 전통적인 자전연소합성법에서 반응변수로서의 펠렛 밀도에 대한 문제로서 입자간 접촉거리가 크거나 접촉면적이 작아 입자간 열전달이 용이하지 않음으로 인한 연소파의 전파가 수월하지 않았기 때문이다. 따라서 질화율과  $\alpha$ -phase의 분율을 함께 고려하였을 때 가장 유리한 기공도는 67~69%였고 이 때  $\alpha$ -phase의 분율은 96.5 wt%였다.

## 4. 결 론

자전연소합성법을 이용한  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에 있어 Si-

NaCl-NH<sub>4</sub>Cl-NaN<sub>3</sub>계에서의 Si의 질화기구와 NaCl의 역할을 고찰하였다. 또한 초기 혼합물의 기공도에 따른 생성물의 변화를 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 질화반응의 과정은 Si의 용융과 입자 성장, 그리고 표면에서부터의 질화반응과 일방향 성장,  $\alpha$ -phase,  $\beta$ -phase 순서로 진행되었다.

2. 본 반응계에서 주 질화반응기구는 용융되어 성장된 Si 표면에서의 직접적인 질화반응을 통해 생성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 일방향성장하는 액상-기상 질화 반응기구였으며, 보조 질화반응기구로서 NH<sub>4</sub>Cl의 분해반응을 통한 SiCl<sub>x</sub>와 Si(NH)<sub>2</sub>의 생성과 이로부터의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 합성이었다.

3. NaCl은 화석제로서 연소온도를 제어하는 역할 이외에도 용융 Si의 성장을 억제함으로써 완전한 질화반응을 유도하는 역할을 하였다.

4. 최초 혼합물 펠렛의 기공도는 생성물에 대해 큰 영향을 나타내었는데 완전한 질화반응과  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 제조를 위한 최적의 기공도는 67-69%였고 이 때  $\alpha$ -phase의 분율은 최대 96.5 wt%였다.

## REFERENCES

1. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. Nersisyan, "Synthesis and Characteristics of LiCoO<sub>2</sub> Powders Prepared by SHS Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
2. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous MoSi<sub>2</sub> Material for Heating Element Through Self-Propagating High Temperature Synthesis Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
3. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Preparation of B<sub>4</sub>C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Powder by Self-Propagation High-Temperature Synthesis(SHS) Process Under High Pressure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 18-23 (2003).
4. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS-Part 1. Synthesis of Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 235-41 (2004).
5. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, "Combustion of TiO<sub>2</sub>-Mg and TiO<sub>2</sub>-Mg-C Systems in the Presence of NaCl to Synthesize Nanocrystalline Ti and TiC Powders," *Mat. Res. Bull.*, **38** [7] 1135-46 (2003).
6. M. A. Rodriguez and N. S. Makhonim, "Single Crystal  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fibers Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Adv. Mater.*, **7** [8] 745-47 (1995).
7. M. A. Rodriguez, "Single Crystal  $\alpha$ -Sialon Fibers Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Scripta Mater.*, **35** [4] 405-10 (1997).
8. Y. G. Cao, C. C. Zhou, J. Zhang, and J. T. Li, "Combustion Synthesis of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Whiskers," *J. Mater. Res.*, **14** [3] 876-80 (1999).
9. I. G. Cano, S. P. Baelo, M. A. Rodriguez, and S. D. Aza, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Role of Ammonium Salt Addition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 291-95 (2001).
10. Y. G. Cao, H. Chen, J. T. Li, C. C. Ge, S. Y. Tang, J. X. Tang, and X. Chen, "Formation of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Whiskers with Addition of NaN<sub>3</sub> as Catalyst," *J. Cryst. Growth*, **234** 9-11 (2002).
11. H. F. Lopez, "Influence of Porosity on the High Temperature Oxidation of a SiC-Reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Composite," *J. Mat. Sci.*, **35** [23] 5995-6004 (2000).
12. O. J. Gregory and M. H. Richman, "Microstructure of Reaction-Bonded Silicon Nitride Prepared with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Additions," *Metallography*, **17** [1] 77-88 (1984).
13. J. H. Mun, B. D. Han, and H. D. Kim, "Effect of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seed Particles on the Property of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride," *Ceram. Inter.*, **29** [8] 897-905 (2003).
14. V. V. Zakorzhevskii and I. P. Borovinskaya, "Some Regularities of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Synthesis in a Commercial SHS Reactor," *Int. J. SHS*, **9** [2] 171-91 (2000).
15. C. C. Ge, J. T. Li, and Y. L. Xia, "On the Mechanism of Self-Propagating High-Temperature Synthesis(SHS) of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Int. J. SHS*, **5** [2] 107-16 (1996).
16. A. A. Shiryaev, "Macrokinetic Aspects of SHS as Studied by Thermochemical Analysis," *Thermochemistry of SHS from 'Thermo' program*.
17. A. G. Merzhanov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis : Twenty Years of Research and Findings" (1989).
18. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** [1] 5-9 (1997).