

산화붕소와 소듐아미드로 부터 육방정 질화붕소의 합성

손영국·장윤식·오기동
부산대학교 무기재료공학과
(1990년 8월 6일 접수)

Preparation of Hexagonal Boron Nitride from Boron Oxide and Sodium Amide

Young Gook Son, Yun Sik Jang and Ki Dong Oh
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received August 6, 1990)

요 약

산화붕소(B_2O_3)로 부터 소듐아미드($NaNH_2$)를 환원질화제로 사용하여 암모니아 기류중에서 육방정질화붕소(h-BN)를 합성하였으며, TG, DTA, XRD, SEM, PSA를 사용하여 이 과정중의 반응기구 및 합성된 질화붕소의 결정성, 분말특성 등을 조사하였다.

그결과 $400^{\circ}\sim 900^{\circ}C$ 의 비교적 저온에서 질화붕소가 합성되었으며, 이때의 반응기구는 $2B_2O_3 + 3NaNH_2 \rightarrow BN + 3NaBO_2 + 2NH_3$ 로 추정되었다. 한편 반응온도가 상승함에 따라서 생성된 질화붕소의 양 및 결정성이 증진되었는데, 규칙적 판상구조를 나타내는 (10)회절선의 분리는 반응온도 $500^{\circ}C$ 에서 출현하였으며, $900^{\circ}C$ 에서 합성된 질화붕소의 격자정수 $C=6.6726A$ 이었다.

ABSTRACT

Hexagonal boron nitride was synthesized from boron oxide and sodium amide in ammonia gas stream. The reaction mechanisms and characteristics of as synthesized boron nitride was investigated by means of TG, DTA, IR, XRD, SEM and PSA.

The results are ;

- 1) hexagonal boron nitride was synthesized from reactions at temperatures above $400^{\circ}C$
- 2) Sodium metaborate was present as by-product after reaction so that the reaction mechanism is reduced as follows : $2B_2O_3 + 3NaNH_2 \rightarrow BN + 3NaBO_2 + 2NH_3$.
- 3) boron nitride obtained at the reaction temperature below $400^{\circ}C$ is found to have random layer structure but the structure transits to ordered layer structure rapidly with increasing reaction temperature, showing separation of (101) differaction line from (10)band in XRD pattern of the reaction product at $500^{\circ}C$.

1. 서론

육방정 질화붕소(h-BN)는 용점이 높고(3000°C), 화학적으로 내침식성이 우수하며, 뛰어난 열적특성(열전도율이 높고 열팽창계수가 작으며 내열충격 저항이 크다) 및 전기적 특성(전기 절연성이 높고 유전 특성이 양호)을 가지므로 윤활이형제, 고성능 전기절연제, 수시충진제, 원

자력 차폐재료 및 반도체 붕소 확산원 등으로 사용되고 있다.

이러한 용도물성에 큰 영향을 미치는 인자로서는 결정화정도(graphitization degree), 결정자의 형태 및 결정자 크기 등이 알려져 있는데, 이것들은 출발물질 및 합성방법에 따라 큰 차이가 있음이 보고¹⁾된 바 있다.

한편 붕소원료로서는 붕소산화물 및 붕소할로겐화합물을, 환원제와 질소원료로서는 암모니아, 요소 및 질소등을 사용한 합성방법이 보고^{2,3)}되어 있는데, 붕소산화물 및 암모니아를 사용한 고상-기상 반응의 경우 붕소의 용융점(약 450°C)이 낮기 때문에 암모니아와의 접촉이 나빠져서 질화반응의 속도가 늦어지는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 산화붕소(B₂O₃)와 환원제인 강한 소듐 아마이드(sodium amide, NaNH₂)를 환원제로 사용하여 암모니아 기류중에서 반응시켜 육방정 질화붕소(h-BN)을 합성하고 그 반응기구 및 합성된 질화붕소의 결정성 및 분체특성을 조사하였다.

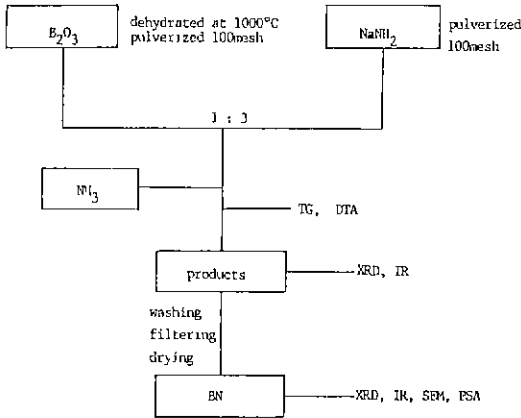
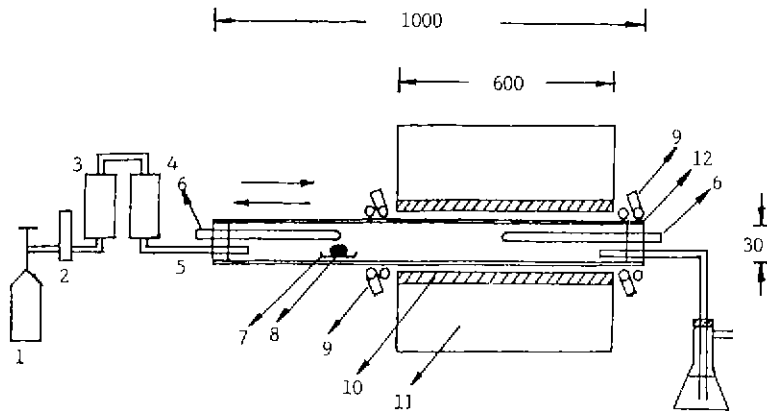


Fig. 1. Schematic diagram of experimental Procedure

2. 실험방법

산화붕소(boron oxide, B₂O₃)와 소듐아מיד(sodium



- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1. NH ₃ | 7. Pt boat |
| 2. flowmeter | 8. sample |
| 3. KOH | 9. cooling water |
| 4. soda lime | 10. SiC heating element |
| 5. gas inlet | 11. ceramic insulator |
| 6. thermocouple (Pt-Pt/Rh 13%) | 12. silicon rubber |

Fig 2. Schematic diagram of reaction apparatus

amide, NaNH_2)의 반응에 의한 질화붕소의 생성과정과 합성된 질화붕소의 특성을 조사하기 위하여 본 연구에서 행한 실험 및 분석을 Fig.1의 실험순서도에 간략히 나타내었다.

2.1. 시 료

본 실험에 사용한 산화붕소는 특급의 B_2O_3 (Junsei Chemical Co.)로서 백금도가니에 담아 공기중에서 1000°C , 1시간 탈수하여 봉산을 제거한 후 100mesh로 분쇄하여 사용하였다. 또한 소듐아미드는 특급의 NaNH_2 (Kanto Chemical Co.)를 100mesh로 분쇄하여 사용하였다.

2.2. BN의 합성

분쇄된 산화붕소와 소듐아미드를 1:3의 몰비로 혼합한 후 약 1g을 백금 도가니에 담아 암모니아기류중에서 $300^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 15분~20시간의 소정시간동안 질화반응시켰다. 이때 암모니아가스는 KOH 및 소다 라임으로 탈수하였으며 100ml/min의 속도로 흘렸다.

반응에 사용된 합성장치와 개략도를 Fig.2에 나타내었다. 두 개의 열전대(Pt-Pt/Rh 13%)를 사용하여 반응로를 소정의 온도까지 가열한 후 반응관(Quartz tube, 내경 30mm, 길이 1000mm)을 밀어 넣어 일정기간 질화반응시킨 후 다시 원상태로 끌어내어 냉각시켰다. 이렇게 하여 얻어진 생성물을 250ml의 증류수에 수세, 여과, 건조하여 육방정 질화붕소를 얻었다.

2.3. 분석

B_2O_3 와 NaNH_2 의 혼합시료(1:3몰비)의 질화반응과정을 조사하기 위하여 TG 및 DTA로서 열분석을 행하였으며 질화반응 생성물에 대하여 분말 X-선회절 시험 및 적외선 흡광분석, 전자현미경분석, 입도분석 등을 행하여 그 결정성 및 분체특성을 조사하였다. 각 분석에 사용된 방법 및 조건은 다음과 같다.

2.3.1. 열중량 분석 및 시차열분석(TG 및 DTA)

열분석기기(Shimadzu, Model PTC-10A)를 사용하여 혼합시료($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{NaNH}_2=1:3$, 몰비) 약 11.97mg을 백금도가니에 담아 N_2 분위기 중에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 900°C 까지 열분석하였다. 이때 표준시료로서는 Al_2O_3 분말을 사용하였으며 TG의 full scale range는 5mg이었다.

2.3.2. 분말 X-선회절분석

질화반응의 생성물 및 얻어진 BN의 물질분석을 위하여 X-선회절 장치(Rigaku 사제)를 사용하여 X-선분말회

절법으로 행하였다. 회절조건은 전압 40kv, 전류 20mA, Ni필터와 흑연 monochromator로 단색광화 한 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하여 Sc.계수관으로 회절각도를 측정하였다. full scanning range는 800 cps, time constant는 1sec, scanning speed는 $8^\circ/\text{min}$, slit 계는 $1^\circ-0.6\text{mm}-1^\circ$ 이었다.

2.3.3. 적외선 흡광분석

적외선 흡광분석장치(Hitachi 270-30)를 이용하여 시료 0.5wt%와 KBr 99.5wt%의 비로 혼합한 후 disk 형상으로 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 범위에서 측정하였다.

2.3.4. 전자현미경 관찰

합성된 BN 분체의 입자모양 및 미세구조를 관찰하기 위하여 합성분말을 에틸알콜 중에서 초음파로 분산시켜 주사형 전자현미경(국제과학기술기 ALP HA-30A)으로 가속전압 30kV로 주사하였다.

2.3.5. 입자크기 분석

입도측정은 입자크기 분석장치(Seishin 사제)를 사용하여 침강법으로 행하였다. 분산매로는 에틸알콜을 사용하였으며 회전속도는 600rpm으로 측정하였다. 이때 BN의 밀도는 $2.2\text{g}/\text{cc}$ 를 대입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질화반응

질화반응과정을 조사하기 위하여 B_2O_3 와 NaNH_2 의 1:3몰비 혼합물에 대하여 열분석을 행한 결과를 Fig.3에 나타내었다. 약 50°C 까지의 온도영역에서 중량증가가 나타나는데 이것은 반응성이 큰 NaNH_2 의 일부가 공기중에서의 수분흡수 또는 NaOH를 형성하는 것⁴⁾으로 추측되며, 100°C 부근의 큰 흡열 피크와 급격한 중량감소는 흡착되었던 수분의 이탈에 기인한다. 195°C 및 210°C 부근에 여러한 흡열피크가 나타나는데 이것은 각각 NaOH를 함유한 소듐아미드 및 순수한 소듐아미드의 용융에 기인⁵⁾하며, 이러한 결과는 NaOH를 함유한 NaNH_2 의 용융이 170°C 및 210°C 의 2단계로 일어난다는 보고⁶⁾와 일치하고 있다.

한편 DTA 분석에서 250°C 부근에 발열피크가 나타나서 450°C 부근에서 정점에 도달되는 것을 볼 수 있다. TG 상에서는 완만한 중량감소가 진행되다가 약 400°C 부근에서 급격한 중량감소가 일어남을 알 수 있다. 이러한 발열피크 및 중량감소는 산화붕소와 소듐아미드의 반응에 의한

어 질화붕소가 생성됨을 나타내며, 반응은 소듐아미드의 용융과 동시에 시작되고 특히 약 400°C 부근에서 활발하게 진행됨을 알 수 있다. 또한 500°C 부근의 흡열피크는 이 온도에서 급격한 중량감소가 수반되지 않으므로 이것은 미반응 된 B₂O₃의 용융에 기인⁷⁾한 것으로 생각된다.

이러한 열분석결과를 토대로 Fig.2의 합성장치를 이용하여 1:3(몰비) 혼합시료 약 1g을 암모니아 기류중에서 300~900°C의 소정의 온도에서 2시간 동안 질화반응시켜 얻은 반응생성물은 biscuit 형의 백색고체이였으며, 수세에 의해 물에 녹을 수 있는 염들을 제거하고 난뒤에는 회색을 띤 백색의 분말을 얻을 수 있었다. 300°C 및 400°C 반응생성물을 수세한 후에는 대부분의 반응물이 물에 녹아 회수된 양이 적었으며, 500°C 이후의 온도에서는 많은 양의 분말을 얻을 수 있었다.

Fig.4 및 Fig.5에 400°C 및 800°C에서 반응시켜 얻은 생성물의 수세전후의 X-선회절 패턴을 비교하였다. 수세후에 얻은 분말은 400°C의 경우 26° 및 42°부근에 halo 형태의 회절선이 나타났으며, 이것은 반응온도가 상승함에 따라 점점 예리해져서 800°C의 경우 육방정질화붕소의 (002) 회절선 및 (100), (101) 회절선⁸⁾으로 변하였다.

한편 수세 전의 반응생성물에 대한 X-선회절 패턴은 26° 및 42°부근에 나타나는 육방정질화붕소의 회절선을 제외하고는 반응도에 따른 변화가 없었다. 이러한 회절선들

은 소듐메타보레이트(NaBO₂)의 회절선⁸⁾으로 동정되었으며 sodium hydroxide, sodium tetraborate(Na₂B₄O₇) 또는 그 수화물들, sodium boron nitride 등의 상들은 검출되지 않았다.

800°C에서 얻어진 반응생성물의 수세전후 및 각 온도에서의 반응생성물의 수세후 분말에 대한 적외선 흡수 스펙

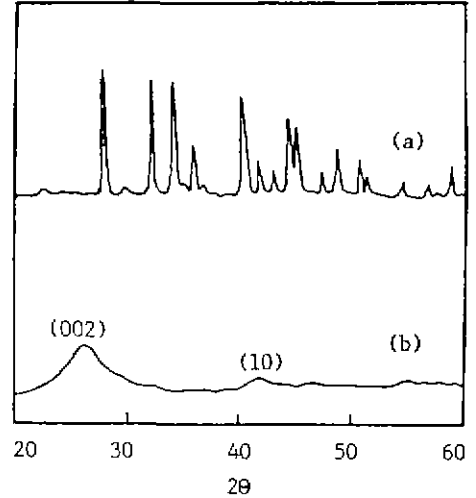


Fig.4. X-ray patterns of reaction products at 400°C (a) before, (b) after washing.

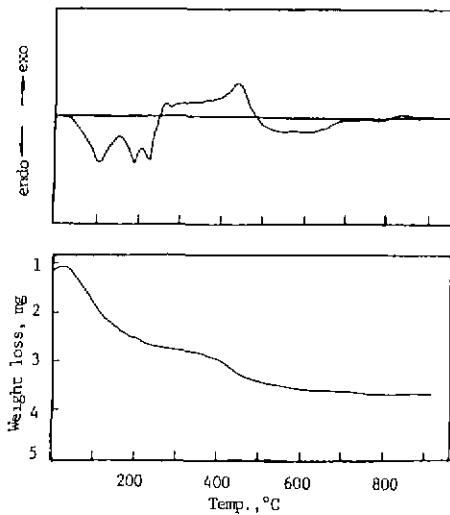


Fig.3. Thermal Analysis of a mixture of boron oxide and sodium amide (1:3, molar ratio).
N₂ atmosphere sample weight: 11.97mg
heating rate 5°C/min

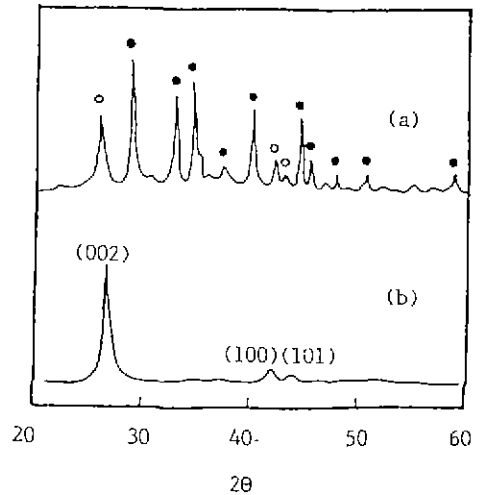
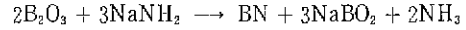


Fig.5. X-ray patterns of reaction products at 800°C. (a) before, (b) after washing.

트라를 Fig.6과 Fig.7에 나타내었다. Fig.6에 있어서 수 세 전의 적외선 흡수스펙트라는 소듐에타보레이트와 질 일치¹⁹⁾하였으며, 수세 후의 적외선 흡수스펙트라는 1400 cm^{-1} 및 800 cm^{-1} 부근에서 육방정질화붕소의 특정파수²⁰⁾를 나타내고 있다. 특히 Fig.7에서 각 온도별 수세후의 적외선 흡수스펙트럼을 살펴보면 B_3N_3 육각고리내에서의 B-N 신축진동에 의한 1400 cm^{-1} 부근의 흡수대는 이미 400°C 반응생성물에서 출현하였으며 층사이의 B-N 신축진동에 의한 800 cm^{-1} 부근의 흡수대는 600°C 이후에 현저히 나타나고 있다. 이러한 사실로부터 400°C에서의 반응에 의해 얻어진 질화붕소는 B_3N_3 의 육각고리가 이미 형성

되었으나, c 축 방향으로의 층간 결합은 미미한 상태임을 알 수 있다

따라서 일분석 및 분말 X-선회절시험, 적외선흡광분석의 결과로 부러 질화반응은 다음과 같이 진행된다고 추정된다.



이러한 환원질화반응은 200°C 부근에서 부터 시작되지만 400°C 미만에서는 반응이 완만히, 또는 불완전하게 진행되며 500°C 이상의 온도에서 활발히 진행된다. 한편 TG 분석에서 나타난 감량은 약 3.61mg으로써 30.16%의 감량률을 보이는데 이것은 이론감량률 40.47%의 약74.5%에 해당한다.

3.2. 합성된 육방정질화붕소의 결정성

X-선분말회절법 및 IR 을 사용하여 300~900°C의 소정온도에서 2시간 질화반응시키 얻어진 육방정질화붕소의 결정성을 조사하였다 그 결과를 Fig.8에 나타내었다. X-선회절결과에서 볼 수 있듯이 300°C 및 400°C에

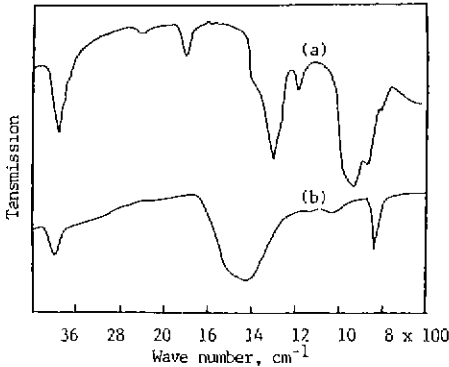


Fig.6. Infrared absorption spectra of the products at 800°C
(a) before, (b) after washing.

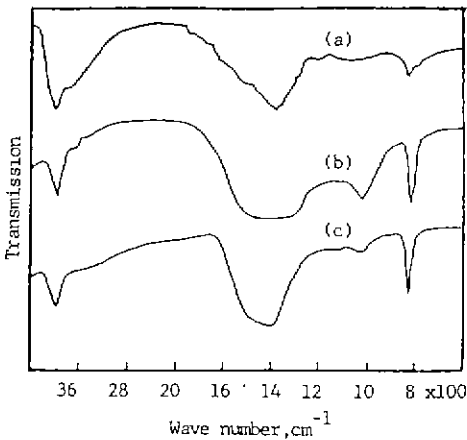


Fig.7. Infrared absorption spectra of boron nitrides at various reaction temperatures.
(a) 400°C, (b) 600°C, (c) 800°C.

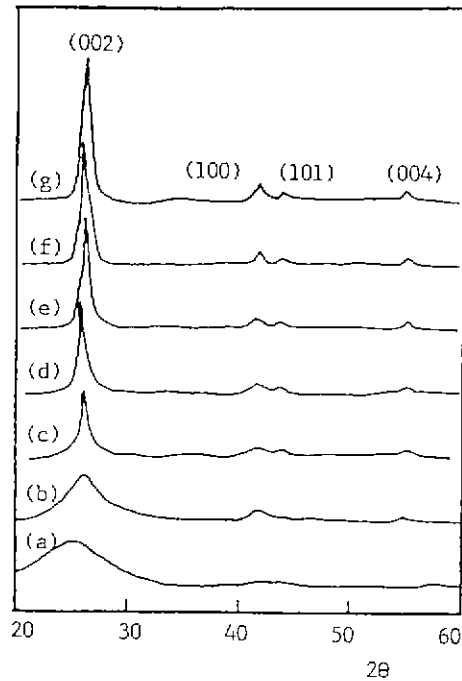


Fig.8. X-ray patterns of boron nitride synthesized at various temperatures for 2h
(a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C, (f) 800°C, (g) 900°C.

서의 반응생성물은 26° 및 42°·55°부근에 회절선이 출현하였는데, 이러한 회절선은 각각 육방정질화붕소의 (002) 및 (10), (004) 회절선에 해당하는 것으로서 300°C 및 400°C에서의 반응생성물은 halo 형태를 띠며 특히 42°부근의 (10)회절선은 고각도측이 비대칭형태를 나타낸다. 이러한 특징들은 난층구조의 특징¹⁰⁾인 1) 일반적인 hkl 회절선의 생략, 2) (hk) 회절밴드의 비대칭적 형태 등과 잘 일치하므로 400°C 이하에서 합성된 질화붕소는 결정화가 덜 진행된 난층구조임을 알 수 있다.

26° 부근의 (002)회절선 및 55°부근의 (004)회절선은 500°C에서 피크가 나타나며 반응온도가 상승함에 따라 점점 예리해지고 또한 고각도측으로 이동되는 경향을 보여 주고 있다. 한편 42° 부근의 (10)회절 band는 반응온도가 상승함에 따라 500°C에서 41.5° 부근의 (100)회절선 및 43.7° 부근의 (101)회절선으로 분리되어 점점 예리해지는 경향을 보여 준다.

분말 X-선회절 데이터로부터 격자정수 a 및 c를 최소자승법에 의하여 계산하였으며, 그 결과를 Fig.9에 나타내었다. 합성온도가 상승함에 따라 격자정수 a는 큰 변화가 없이 약 2.50 Å 정도의 값을 나타내며 c의 값은 500°C 이후에 급격히 줄어들어 900°C에서 합성된 육방정 질화붕소의 a 및 c는 각각 2.5040 Å 및 6.6726 Å이었다. 이러한 결과는 3차원적 결정화가 잘 진행된 육방정질화붕소에 대한 Pease¹²⁾의 보고치 $a_0=2.5039$, $c_0=6.6612$ Å 과 비교하면 본 연구에서 얻은 육방정질화붕소는 결정화가

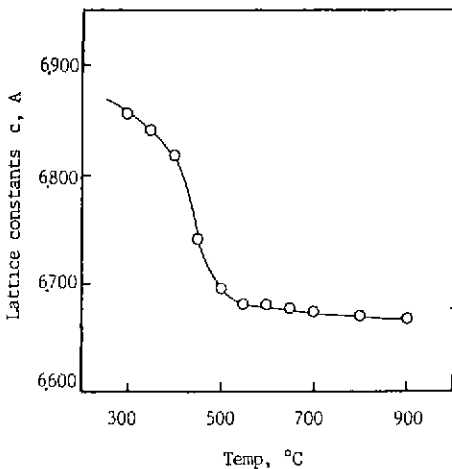


Fig.9. Relationship between the lattice constants c and reaction temperatures.

완전히 진행되지 못했으며 특히 c 축 방향의 적층간격이 좀 더 신장되어 있음을 알 수 있다. 또한 판상내의 결정자 크기 La 및 직층방향의 결정자 크기 Lc를 Scherrer의 식¹¹⁾ $L=K\lambda/B\cos\theta$ 으로부터 계산하였다. 이때 반가폭 B는 Warren의 식¹¹⁾ $B^2=B_M^2-B_S^2$ 으로부터 표준치로 Si의 반가폭으로 보정하여 사용하였다. K는 형상인자로서 0.9를 대입하였으며 (hk) band에 대하여서는 1.84를 대입하였다¹⁰⁾. 그 결과를 Fig.10에 나타내었다. a 축 및 c 축 방향의 결정자크기는 500°C 이후에 급격히 증가하여 900°C의 경우 $La=1200$ Å, $Lc=320$ Å 이 되었다.

위 결과로써 결정화가 낮은 난층구조로부터 3차원적 결정구조를 나타내는 규칙적판상구조로의 전이가 상당히 낮은 온도인 500°C에서 부터 시작됨을 알 수 있는데, 이것은 B_2O_3 (m.p.=450°C) 등의 용융염의 존재에 기인 하는 것으로 추측된다.

3.3. 전자현미경관찰 및 입자크기분포

얻어진 질화붕소 분체의 형상 및 크기를 주사형 전자현미경 및 입도분석장치로 조사하였다. 각 온도에서 합성된 질화붕소의 SEM 사진을 Fig.11에 나타내었다. 수세전의 사진(a)에서는 육방정질화붕소로 추정되는 판상의 응집체가 보이며 $NaBO_2$ 로 생각되는 침상이 나타나있다. 수세후

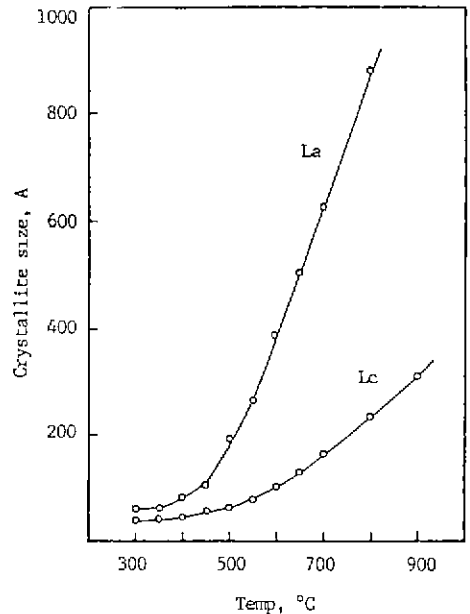


Fig.10. Relationship between the crystallite sizes and reaction temperature.

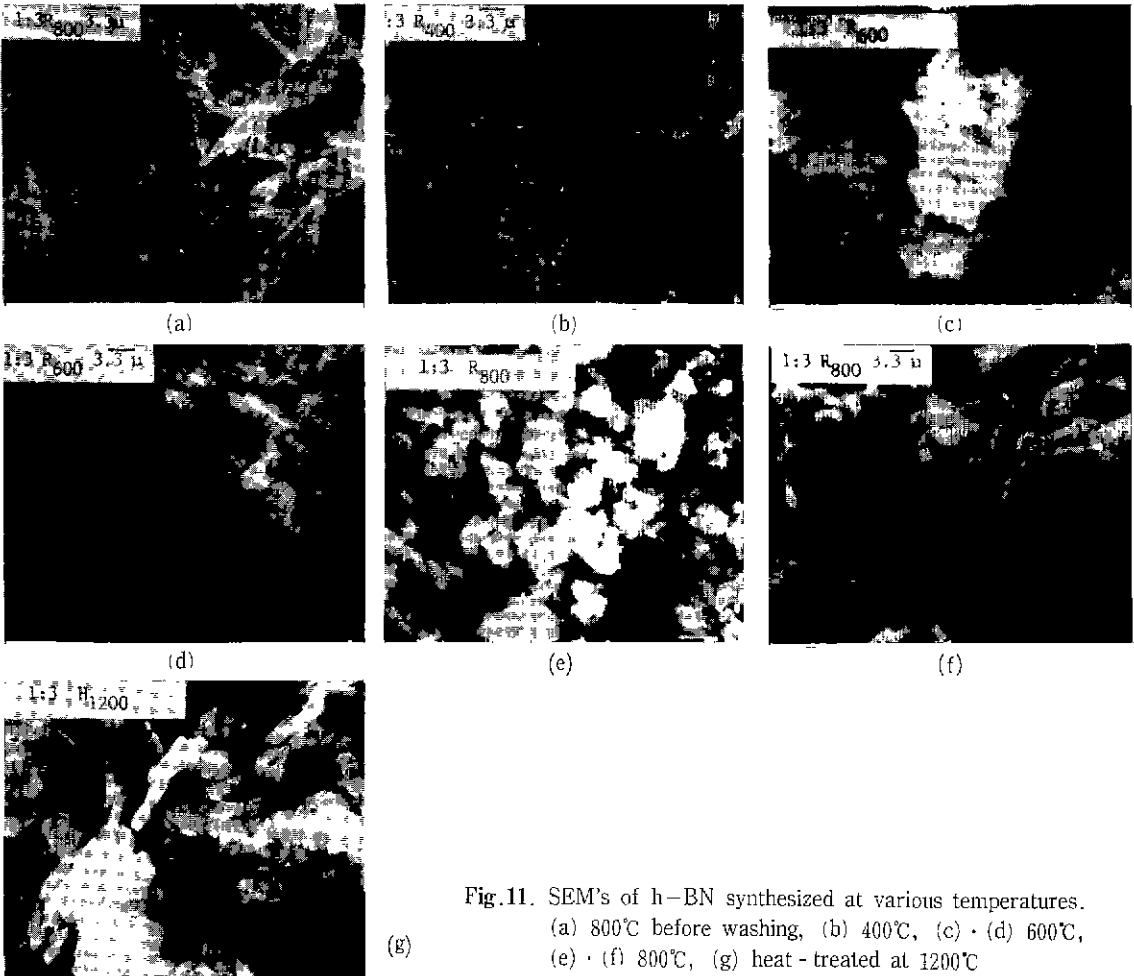


Fig.11. SEM's of h-BN synthesized at various temperatures. (a) 800°C before washing, (b) 400°C, (c) · (d) 600°C, (e) · (f) 800°C, (g) heat - treated at 1200°C

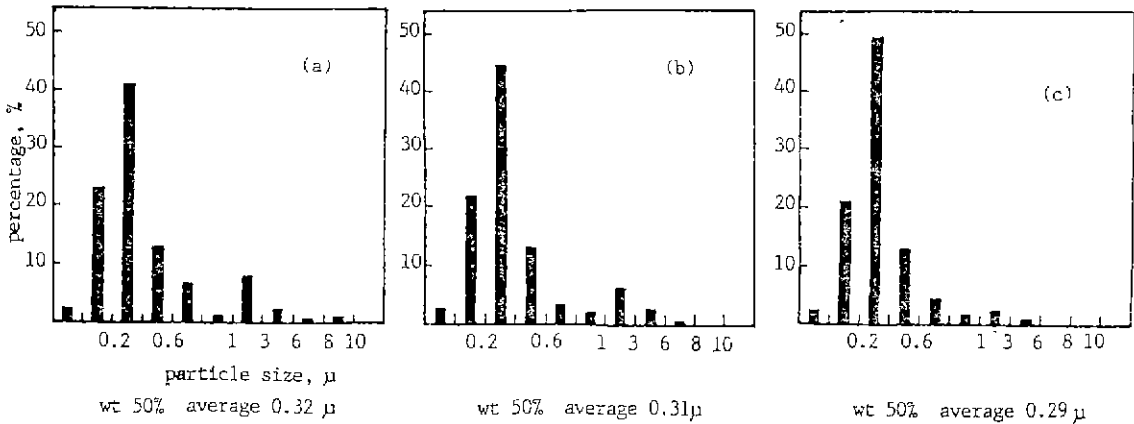


Fig.12. Particle size distributions of boron nitrides obtained at various reaction temperatures. (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800.

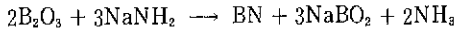
의 사진에서는 400°C, 600°C 반응생성물은 응집된 형태를 보이고 있으며 800°C 반응생성물에서는 판상의 형태가 나타나고 있다. 한편 800°C 반응물의 수세 후 시료에 대하여 1200°C 가열처리 한 뒤의 SEM 사진에서 분리된 판상들이 명확히 보이며, 이러한 판상들은 표면에너지에 기인¹²⁾하여 c축방향으로 겹쳐져 있는 형태를 보여준다. 한편 각 온도에서 합성된 질화붕소의 평균입경은 대략 0.3μm로서 90%의 중량이 1μm 이내에 들어간다(Fig.12).

4. 결 론

산화붕소와 소듐아미드를 1 : 3의 몰비로 혼합한 시료를 암모니아기류중에서 반응시켜 다음과 같은 실험 결과를 얻었다.

1) 400~900°C의 낮은 온도영역에서 질화붕소가 생성되었다.

2) 400°C 이상에서 질화붕소의 생성반응은 다음과 같이 진행된다고 추정된다.



3) 생성물을 간단히 수세처리하므로써 비교적 고순도(Na 함량 0.1%미만), 미분말(평균입경 0.3μm 정도)의 질화붕소가 얻어졌다.

4) 생성된 질화붕소의 결정성은 양호하여 500°C 이상의 온도에서 합성된 질화붕소는 규칙적 판상구조를 나타내는 (10)회절선의 분리가 나타났다. 반응온도의 상승에 따라 격자상수 c는 줄어들어 900°C에서 합성된 질화붕소의 c = 6.6726 ± 1A 이었다.

또한 결정자크기는 반응온도의 상승과 더불어 증가하여 900°C에서 합성된 질화붕소는 La=1188A, Lc=317A 이었다.

REFERENCES

1. H. Tagawa, K. Ishii, "Crystallinity of Boron Nitride Fabricated in Various Ways," *Bull Chem Soc Jpn.*, **35**, 1425 (1962).
2. K.A. Schwetz, "Nitrogen Ceramics," 317, Ed. by F.L. Riley, Noor-dhoff Intn. Publishing (1977).
3. S.P.S. Arya, A D. Amico, "Preparation, Properties and Application of Boron Nitride Thin Films," *Thin Solid Films*, **157**, 267 (1988).
4. N.N. Greenwood, "Comprehensive Inorganic Chemistry," Vol. 1, 818, Pergamon Press (1973).
5. R.C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," B-124, 60th Ed., CRC Press (1980).
6. J. Kamlet, U.S.P., 2839366 (1958).
7. J.C.P.D.S. Powder Diffraction File, 34-421, h-BN.
8. *ibid.*, 32-1046, NaBO₂.
9. F.A. Miller, C.H. Wilkins, "Infrared Spectra and Characteric Frequencies of Inorganic Ions," *Anal. Chem.*, **24**, 1253 (1952).
10. B.E. Warren, "X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices," *Phys. Rev.*, **59** (9), 693 (1941).
11. H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures," 2nd Ed., 656. Wiley-Interscience (1974).
12. C.E. Bamberg, G.M. Begun, "Synthesis of BN Using BPO₄ as the Boron Source," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (5), C95 (1986).