

## 고온 플라즈마를 이용한 붕소 함유 나노입자 제조에 관한 연구

신 원 규\*†

\* 충남대학교 기계공학과

### Study on Synthesis of Boron-Containing Nanoparticles Using Thermal Plasma System

Weon Gyu Shin\*†

\* Dept. of Mechanical Engineering, Chungnam Nat'l Univ.

(Received January 31, 2012 ; Revised April 13, 2012 ; Accepted April 19, 2012)

**Key Words:** Boron Nanoparticle(붕소 나노입자), Boron Carbide Nanoparticle(붕소카바이드 나노입자), Thermal Plasma(고온 플라즈마), X-ray Photoelectron Spectroscopy(X 선 광전자 분광법), Nucleation Process (결정 핵생성 공정)

**초록:** 열플라즈마 시스템을 이용하여 붕소 함유 나노입자를 제조하기 위한 새로운 방법이 시도되었다. BCl<sub>3</sub> 와 CH<sub>4</sub> 전구체 기체를 열플라즈마 영역으로 분사하여 고온에서 분해시킨 후, 기체상 응축 및 성장 과정을 통하여 붕소 또는 붕소 카바이드 입자를 제조하였다. X 선 광전자 분석법을 이용하여 입자 표면의 화학적 결합 상태 및 카바이드와 관련된 B-C 결합 구조 내의 붕소와 탄소의 원자 비율을 측정 및 분석하였다. 또한 나노입자 형상 및 크기 분석을 위해 주사식 투과현미경과 전자에너지손실분광법이 이용되었다. 제조된 나노입자는 30-70 nm 내의 크기 분포를 갖고 있으며, BCl<sub>3</sub>와 CH<sub>4</sub> 전구체 기체가 각각 20 sccm, 25 sccm 사용되었을 때 B-C 결합 구조 내의 붕소와 탄소의 비는 2.13 이었다.

**Abstract:** A new method for producing boron-containing nanoparticles is described. Boron trichloride (BCl<sub>3</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) are dissociated through injection into a thermal plasma followed by a nucleation process producing boron or boron carbide nanoparticles. X-ray photoelectron spectroscopy was used to detect B-C bonds related to the carbide state and to probe the ratio of boron to carbon in the B-C bond structure. In addition, nanoparticles were characterized with scanning transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. It was found that nanoparticles were in the range 30–70 nm and a boron to carbon ratio in the B-C bond structure of up to 2 can be reached when BCl<sub>3</sub> of 20 sccm and CH<sub>4</sub> of 25 sccm were used.

- 기호설명 -

- C<sub>x</sub> : 샘플에 있는 성분 x 의 원자 비율
- I<sub>x</sub> : 샘플에 있는 성분 x 의 광전자 피크 강도
- S<sub>x</sub> : 샘플에 있는 성분 x 의 민감도 지수

### 1. 서 론

붕소(B)가 함유된 물질은 반도체,<sup>(1)</sup> 보호코팅,<sup>(2)</sup> 고밀도의 연료,<sup>(3)</sup> 암 치료<sup>(4)</sup>와 같은 다양한

분야에 널리 응용된다. 붕소 카바이드의 경우 가장 널리 이용되는 화학적 조성은 B<sub>4</sub>C 이며, 물질의 상은 B<sub>4</sub>C 와 B<sub>10.5</sub>C 사이에 존재하는 것으로 알려져 있다. 특별히 붕소 카바이드는 고경도 물질로서 경도가 29-37 GPa 이기 때문에 그라인딩, 폴리싱, 그리고 샌드 블라스팅의 연마재로 이용되고 있다.<sup>(5)</sup>

붕소 나노입자는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 의 아크 열분해,<sup>(6)</sup> B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 기체상 열분해,<sup>(7)</sup> 유도결합플라즈마를 이용한 BCl<sub>3</sub> 기체상 환원,<sup>(8)</sup> sodium naphthalenide 를 이용한 BBr<sub>3</sub> 용액 환원,<sup>(9)</sup> 그리고 비균질 붕소 분말의 볼 밀링<sup>(3)</sup> 등의 방법에 의해 성공적으로 제조되었다. 기체상<sup>(6-8)</sup>에서와 액상<sup>(3,9)</sup>에서 합성된 붕소 나노입자의 지름은 각각 10-150 nm, 1-45 nm 으로 나타났

† Corresponding Author, wgshin@cnu.ac.kr

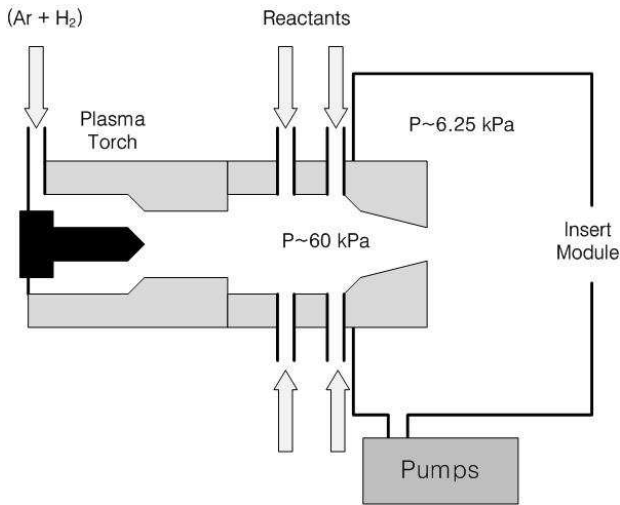


Fig. 1 Schematic diagram of Hypersonic Plasma Particle Deposition System (HPPD)<sup>(14)</sup>

다. 최근에 고온 플라즈마를 이용하여 30-70 nm 크기를 갖는 붕소 나노입자가 제조되었다.<sup>(10)</sup>

붕소 카바이드 분말을 제조하는 방법은 크게 온도에 따라 고온 방법 (1000 °C 이상)과 저온 방법 (1000 °C 미만)으로 분류될 수 있다.<sup>(11)</sup> 고온 방법으로는 산화 붕소 ( $B_2O_3$ )와 카본블랙을 혼합시킨 후 2200-2500 °C의 전기로 안에서 반응시킨 후 밀링과 그라인딩을 통해 원하는 크기의 분말을 얻는 방법이 있다.<sup>(11)</sup> 또한 마그네슘을 이러한 반응에 더하여 반응온도를 1000-1200 °C까지 낮출 수 있으며, 이러한 반응을 통해 얻어진 입자의 크기는 0.1-5.0  $\mu m$ 이었다.<sup>(11)</sup> 본 연구와 비슷하게 알곤/수소 RF 플라즈마를 이용하여  $BCl_3$ 와  $CH_4$  기체를 반응시켜 붕소 카바이드 입자를 얻은 연구도 있었다.<sup>(12)</sup> 저온 방법으로는 액상의 전구체를 600 °C 이하에서 반응시켜 붕소 카바이드 입자를 제조하였다.<sup>(13)</sup>

본 연구에서는 기존의 고온 플라즈마를 이용한 붕소 나노입자의 제조방법<sup>(10)</sup>을 이용하여 붕소 카바이드 나노입자의 제조 및 제조된 입자의 B-C 결합 특성을 논하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 붕소 카바이드 나노입자 합성에 대한 새로운 방법을 고안했다. 실험 장치는 초음속 플라즈마 입자증착(Hypersonic Plasma Particle Deposition, HPPD)을 이용하여 다양한 성분(Si, Ti, C, N) 결합에 의한 나노구조필름 합성 또는 붕소

나노입자 제조에 사용되었다.<sup>(10,14-17)</sup> Fig. 1에 있는 HPPD 시스템을 이용하여  $BCl_3$ 와  $CH_4$  기체를 열 플라즈마 안에서 원자상태로 분해하고, 노즐 안에서 기체의 고속 팽창을 통해 결정 핵생성이 이루어지게 하여 붕소카바이드 나노입자를 제조하였다. 그리고  $BCl_3$ 만 사용할 경우, 붕소 나노입자를 제조할 수 있다.<sup>(10)</sup> 본 플라즈마는 인가전력 10 kW와 전류 240 A에서 직류 아크방전을 발생시켰다. 플라즈마 기체는 30 slm의 아르곤과 3.5 slm의 수소를 사용하였다. 수소를 첨가하면 플라즈마의 파워를 조절할 수 있고, 전구체 물질인  $BCl_3$ 의 Cl 성분을 HCl 형태로 제거할 수 있다. 반응물이 분사되는 지점의 플라즈마 젯 온도는 대략 4000 K<sup>(17)</sup>로서 반응물이 분해되기에 충분하다. 팽창노즐의 상류에서  $BCl_3$  기체가 20-40 sccm,  $CH_4$  기체가 16-60 sccm의 유량으로 분사되며, 팽창노즐에서의 압력은 60 kPa에서 6.25 kPa로 강하한다. 제조된 나노입자를 팽창 노즐 하류에 있는 모세관 샘플링 프로브를 이용하여 6 mm 지름의 스테인리스 망 (200 mesh size) 위에 수집하였다.<sup>(10)</sup>

### 2.2 나노입자 분석 방법

입자의 표면 분석 및 조성을 분석하기 위해 X선 전자 분광법(XPS) 측정법과 Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)과 Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)에 의한 분석이 이용되었다. XPS는 SSX-100 시스템 (manufacturer: Surface Science Laboratories, Inc.)을 이용하여 수행되었다. STEM/EELS 분석을 위해 FEI Tecnai G2 F30 STEM microscope를 사용하였다.

## 3. 실험 결과 및 토의

### 3.1 붕소 나노입자 제조 및 산화 특성

최근에 HPPD 시스템을 이용하여  $BCl_3$  기체를 고온 플라즈마 내에서 반응시켜 붕소 나노입자를 제조한 후에 제조된 붕소 나노입자를 대기 중에 노출시켰을 때 산화특성을 분석한 연구가 있었다.<sup>(10)</sup> XPS 분석 결과 두 개의 피크가 관찰되었으며, 188.5 eV에서의 피크는 B-B를 나타내고, 193 eV 근처의 피크는  $B_2O_3$ 를 나타내었다.<sup>(10)</sup> Fig. 2(a)의 TEM 이미지는 70 nm 정도의 크기를 갖는 붕소 나노입자를 보여준다. 제조된 입자의 지름은 30-70 nm 범위(평균 크기: 56 nm)에 있는 것으로 분석되었다. Fig. 2(b)의 EELS line-scan은 나노입자의 표면에 2 nm 정도 두께의 산화층이 존재하고, 코어는 순수한 붕소임을 보여주고 있다. 산화층은 오

직 나노입자의 표면에만 존재하기 때문에 제조된 붕소 나노입자는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 아닌 고순도의 붕소 성분을 가진다고 판단되었다.

3.2 붕소 카바이드 상 물질의 B/C 를 얻기 위한 XPS 민감도 보정

X 선 광전자 분광법 (XPS)을 이용하여 붕소 카바이드 (B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)의 화학양론, 즉 B/C (= x/y)를 구하였다. 먼저 XPS 기기의 붕소와 탄소 물질에 대한 민감도를 보정하기 위해 상용 붕소 카바이드 (B<sub>4</sub>C, 1-7 μm, Alfa Aesar, Inc)를 비교물질로 이용하였다.

Fig. 3 은 비교물질인 붕소 카바이드 입자의 고정도 XPS 스펙트럼(B 1s, C 1s)을 보여주고 있다. XPS 스펙트럼은 여러 개의 피크로 디컨볼루션되었고, 각각의 피크는 Gaussian-Lorentzian 곡선으로 맞춤되었다. Fig. 3(a)는 3 개의 피크, 즉 188.4 eV (B<sub>4</sub>C), 189.9 eV (B-B), 그리고 193.8 eV (B-O)를 보여주고 있다. Fig. 3(b)는 4 개의 피크, 즉 282.6 eV (B<sub>4</sub>C), 285.0 eV (C-C), 286.6 eV (C-OH 또는 O-C-O), 그리고 288.9 eV (C=O)를 보여주고 있다. 이러한 피크들 중에서 B 1s 스펙트럼의 188.4 eV 와 C 1s 스

펙트럼의 282.6 eV 가 B<sub>4</sub>C 상에 해당한다. 앞에 언급된 피크들의 위치는 Table 1 에 있는 Mortensen<sup>(4)</sup>의 연구결과와 잘 일치함을 볼 수 있다.

XPS 데이터로부터 주어진 물질 x 의 원자분율을 얻기 위해서는 식 (1a)를 이용할 수 있다. 그리고 붕소 카바이드 상에 있는 B 의 원자분율을 얻기 위해서는 식 (1b)를 이용할 수 있다. 비교물질의 붕소와 탄소의 비가 4:1 이 되기 위해서는 탄소의 민감도를 1로 했을 때 이용된 XPS 장치의 붕소의 민감도 (S<sub>B</sub>)가 0.51 에서 0.71 로 보정되어야 함을 알 수 있었다. 3.3 절에서는 제조된 붕소 카바이드 나노입자의 붕소 카바이드상을 갖는 물질의 화학적 조성, 즉 B/C 를 구하기 위하여 붕소에 대해 보정된 민감도를 이용하여 XPS 결과를 해석하였다.

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum I_i / S_i}, \tag{1a}$$

$$C_B = \frac{I_B / S_B}{I_B / S_B + I_C / S_C} \tag{1b}$$

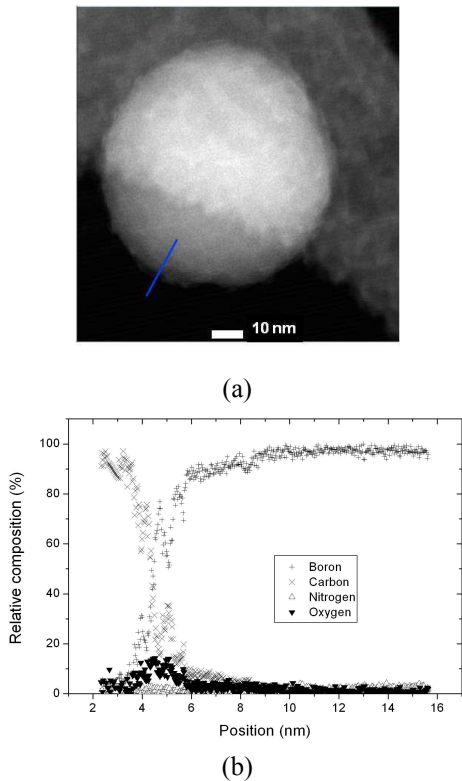


Fig. 2 (a) STEM image of the nanoparticle sample. EELS analysis was performed in the range of the blue line. (b) EELS line-scan result. Carbon signal arises from the TEM grid

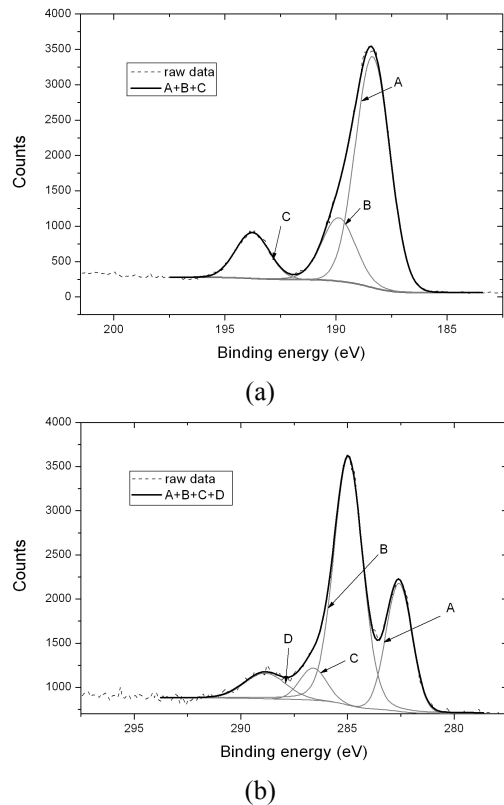


Fig. 3 XPS spectrum for B<sub>4</sub>C powder with deconvoluted peaks: (a) B 1s region (b) C 1s region

**Table 1** Possible chemical states identified by XPS<sup>(4)</sup>

Peak	C 1s		B 1s	
	Binding energy (eV)	Group	Binding energy (eV)	Group
I	282.6-282.8	B <sub>4</sub> -C	187.9-188.3	B <sub>4</sub> C
II	285	C-C C-H	189.5-190.1	B-C <sub>3,4</sub> B-B
III	286.5-286.8	C-OH C-O-C	191.6-193.1	B-O
IV	288.4-289.2	O-C-O C=O		

### 3.3 BCl<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>가 붕소 카바이드 상 물질의 B/C에 미치는 영향

BCl<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>의 값은 물질의 조성 및 결정 상에 영향을 준다고 알려져 있다.<sup>(12)</sup> McKinnon과 Reuben의 연구에서는 4-12.5 사이에 있는 비를 이용하였다.<sup>(12)</sup> 본 연구에서는 Table 2와 같이 0.67-4 사이에 있는 비를 이용하였다. Table 2에서 Case 1과 Case 5에서와 같이 CH<sub>4</sub> 유량이 작을 때 XPS 스펙트럼에 붕소 카바이드상이 검출되지 않았다.

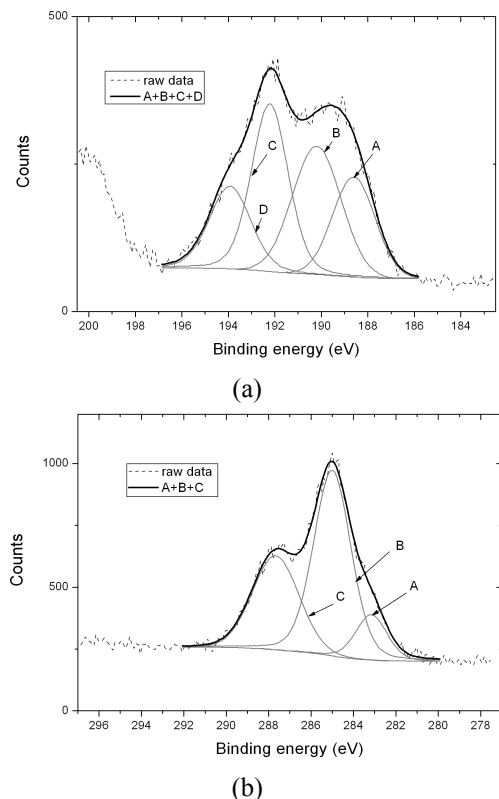
Figs. 4-6은 Case 2, Case 4, 그리고 Case 6의 고정된 XPS 스펙트럼(B 1s, C 1s)을 각각 보여주고 있다. Fig. 4(a)는 4개의 피크, 즉 188.6 eV (B<sub>4</sub>C), 190.2 eV (B-B), 192.2 eV, 그리고 193.9 eV (B-O)를 보여주고 있다. Fig. 4(b)는 3개의 피크 위치, 즉 283.2 eV (B<sub>4</sub>C), 285.0 eV (C-C), 그리고 287.7 eV (C-OH)를 보여주고 있다. 이러한 피크들 중에서 B 1s 스펙트럼의 188.6 eV와 C 1s 스펙트럼의 283.2 eV가 붕소 카바이드 상에 해당하며, B/C의 값은 1.53으로 계산되었다.

Fig. 5(a)에서 각각의 곡선은 188.9 eV (B<sub>4</sub>C), 190.2 eV (B-B), 그리고 191.5 eV, 193.5 eV (B-O)에서 피크 위치를 가지고 있다. Fig. 5(b)에서 각각의 곡선은 283.4 eV (B<sub>4</sub>C), 285.0 eV (C-C), 286.9 eV (C-OH), 그리고 289.1 eV (O-C-O 또는 C=O)의 피크를 가지고 있다. 이러한 피크들 중에서 B 1s 스펙트럼의 188.9 eV와 C 1s 스펙트럼의 283.4 eV가 붕소 카바이드 상에 해당하며, B/C의 값은 0.85로 계산되었다.

Fig. 6(a)는 3개의 피크, 즉 188.9 eV (B<sub>4</sub>C), 190.5 eV (B-B), 그리고 191.9 eV (B-O)를 보여주고 있다. Fig. 6(b)는 5개의 피크, 즉 282.6 eV (B<sub>4</sub>C), 283.8 eV (C=C), 285.0 eV (C-C), 286.6 eV (C-OH), 그리고 288.4 eV (O-C-O 또는 C=O)를 보여주고 있다. 이러한 피크들 중에서 B 1s 스펙트럼의 188.9 eV와 C 1s 스펙트럼의 282.6 eV가 붕소 카바이드 상에 해당하며, B/C의 값은 2.13으로 계산되었다.

**Table 2** Values of B/C in boron carbide phase according to the flow rates of BCl<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> used for the synthesis of boron carbide materials

Cases	BCl <sub>3</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	B/C
Case 1	40	10	-
Case 2	40	20	1.53
Case 3	40	50	1.27
Case 4	40	60	0.85
Case 5	20	16	-
Case 6	20	25	2.13

**Fig. 4** XPS spectrum for Case 2 with deconvoluted peaks: (a) B 1s region (b) C 1s region

Case 2-4를 비교하면, BCl<sub>3</sub> 유량이 고정된 상태에서 CH<sub>4</sub>의 유량이 증가할수록 붕소 카바이드 상의 B/C 값이 감소함을 볼 수 있다. MacKinnon과 Reuben은 BCl<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>가 고정된 값을 가질 때 BCl<sub>3</sub> 유량이 줄어들수록 붕소 카바이드 상의 B/C 값이 증가함을 보였다.<sup>(12)</sup> Case 2와 Case 6의 경우 BCl<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>가 동일하진 않아서 직접적인 비교가 어렵지만 BCl<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>이 감소하는 경우에도 BCl<sub>3</sub> 유량이 작아질 경우 붕소 카바이드 상의 B/C가 커질 가능성도 있는 것으로 보인다. Case 6과 Case 3을 비교하면 MacKinnon과 Reuben의 결과와 같이

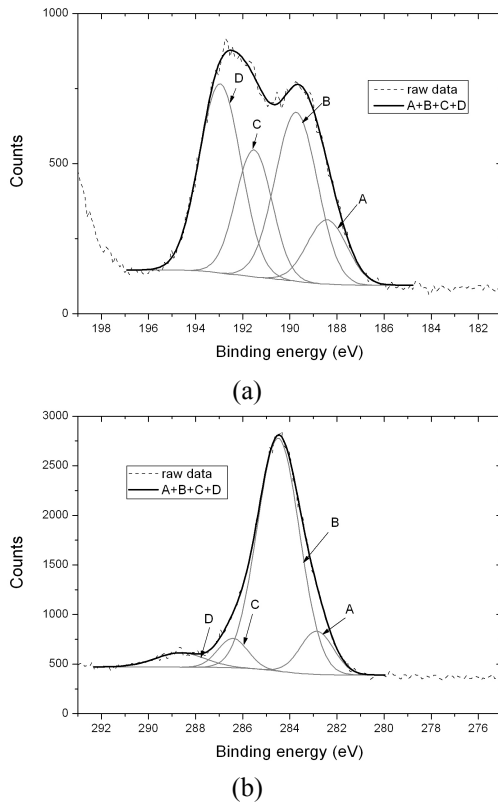


Fig. 5 XPS spectrum for Case 4 with deconvoluted peaks: (a) B 1s region (b) C 1s region

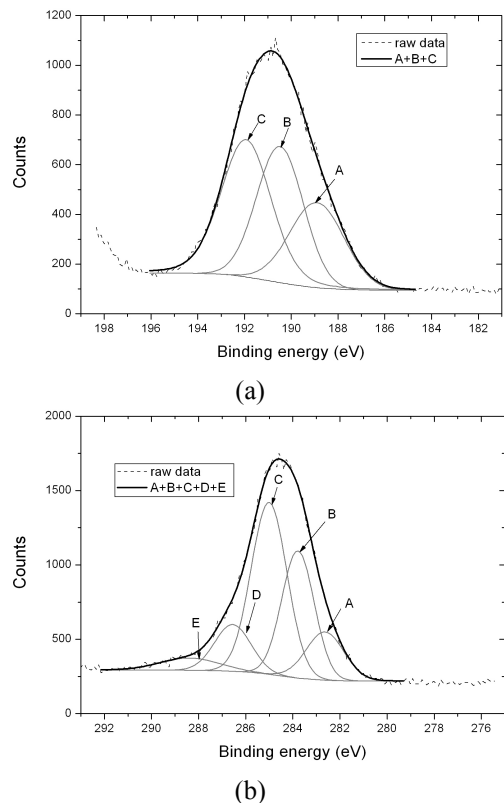


Fig. 6 XPS spectrum for Case 6 with deconvoluted peaks: (a) B 1s region (b) C 1s region

$\text{BCl}_3/\text{CH}_4$  가 동일하였을 때  $\text{BCl}_3$  유량이 작은 경우 더 큰 B/C 값을 얻을 수 있음을 보이고 있다.<sup>(12)</sup>

Table 2에서처럼 전반적으로 본 연구에서 제조된 붕소 카바이드 물질의 B/C는 4보다 작은 값을 보이고 있다. B/C의 값이 작은 이유를 HPPD 시스템에서의 입자 형성과정에서 찾을 수 있다.

본 연구에서 HPPD 시스템을 이용하여 붕소 카바이드 상 물질을 제조할 때 고온 플라즈마는  $\text{BCl}_3$  와  $\text{CH}_4$  기체를 원자상태 (B, Cl, C, H)로 분해하게 된다. MacKinnon 과 Reuben<sup>(12)</sup>은  $4 \cdot \text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + 4 \cdot \text{H}_2 \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 12 \cdot \text{HCl}$  과 같은 반응식을 제시하였으며, 이 반응식에 따라 Cl 은 H 와 결합하여 HCl 의 형태로 제거됨을 알 수 있다. B, C, H 로 이루어진 시스템에서 초기에는 이온으로 인한 핵 생성이 입자 형성에 중요한 역할을 하지만, 노즐 출구에서는 온도가 많이 낮아지기 때문에 균질 핵 생성을 주요 입자 형성 메커니즘으로 고려할 수 있다.<sup>(17)</sup> HPPD 시스템을 이용하여 기존에 실리콘 카바이드 (SiC) 필름이 제조되었으며, 실리콘 카바이드는 먼저 Si 가 균질 핵생성을 이루고 침탄 (carburization) 과정을 거쳐 형성되는 것으로 가정하였다.<sup>(17)</sup> 마찬가지로 본 연구에서 붕소 증기가 먼저 균질 핵 생성을 거친

후 침탄과정을 통해 붕소 카바이드가 형성되는 것으로 볼 수 있다. Caretti 등도 B-C 복합체( $\text{B}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) 중 B 의 원자분율이 60 % 이하인 B-C 복합체( $\text{B}_{1.5}\text{C}$  의 경우 B 의 원자분율 60 %)는 부분적으로 흑연화된 구조를 가지고 있음을 보였다.<sup>(18)</sup>

#### 4. 결론

본 연구에서는 HPPD 시스템을 이용하여  $\text{BCl}_3$  와  $\text{CH}_4$  기체를 원자 상태로 분해시킨 후 결정 핵 생성 과정을 거쳐 붕소와 붕소 카바이드 나노입자를 제조하고 그 특성을 분석하였다. 제조된 붕소 나노입자의 경우 30-70 nm 범위의 크기를 가지며, 표면에 약 2 nm 정도 두께의 산화막을 가지고 있는 것으로 분석되었다. HPPD 시스템의 고온 플라즈마 영역으로 분사되는  $\text{BCl}_3/\text{CH}_4$  를 0.67-4 의 범위에서 변화시키면서 붕소 카바이드상 물질을 제조하였다. XPS 를 이용하여 입자의 결합 상태와 붕소 카바이드 상의 B/C 의 크기를 분석하였다. 시도한 실험조건 중 최대로 얻을 수 있는 B/C 의 값은 2.13 이었다. HPPD 시스템을 이용하여 붕소

와 탄소의 비가 4:1 인 붕소 카바이드 물질( $B_4C$ )을 제조하기 위해서 입자 형성 과정에 대한 더 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.  $BCl_3$ 의 유량을 증가시킨 후  $BCl_3$ 의 유량을 고정된 상태에서  $BCl_3/CH_4$ 과  $H_2/Ar$ 의 크기가 B-C 결합의 B/C 크기에 미치는 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

### 후 기

실험 결과 전반에 걸쳐 많은 토의를 함께 했던 Prof. Girshick 에게 감사의 말씀을 전한다. 이 연구는 2010 년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

### 참고문헌

- (1) Zhang, X. W., Zou, Y. J., Yan, H., Wang, B., Chen, G. H. and Wong, S. P., 2000, "Electrical Properties and Annealing Effects on the Stress of RF-sputtered c-BN Films," *Mater. Lett.*, Vol. 45, pp. 111~115.
- (2) Bekish, Y. N., Poznyak, S. K., Tsybul'skaya, L. S. and Gaev'skaya, T. V., 2010, "Electrodeposited Ni-B Alloy Coatings: Structure, Corrosion Resistance and Mechanical Properties," *Electrochim. Acta.*, Vol. 55, pp. 2223~2231.
- (3) Van Devener, B., Perez, J. P. L., Jankovich, J. and Anderson, S. L., 2009, "Oxide-Free, Catalyst-Coated, Fuel-Soluble, Air-Stable Boron Nanopowder as Combined Combustion Catalyst and High Energy Density Fuel," *Energ. Fuel*, Vol. 23, pp. 6111~6120.
- (4) Mortensen, M. W., Sorensen, P. G., Bjorkdahl, O., Jensen, M. R., Gundersen, H. J. G. and Bjornholm, T., 2006, "Preparation and Characterization of Boron Carbide Nanoparticles for Use as a Novel Agent in T Cell-guided Boron Neutron Capture Therapy," *Appl. Radiat. Isotopes*, Vol. 64, pp. 315~324.
- (5) Bouchacourt, M. and Thevenot, F., 1981, "The Properties and Structures of the Boron Carbide Phase," *Boron, Borides and Related Compounds*, pp. 227~235.
- (6) Si, P. Z., Zhang, M., You, C. Y., Geng, D. Y., Du, J. H., Zhao, X. G., Ma, X. L. and Zhang, Z. D., 2003, "Amorphous Boron Nanoparticles and BN Encapsulating Boron Nano-peanuts Prepared by Arc-decomposing Diborane and Nitriding," *J. Mater. Sci.*, Vol. 38, pp. 689~692.
- (7) Bellott, B. J., Noh, W., Nuzzo, R. G. and Girolami, G. S., 2009, "Nanoenergetic Materials: Boron Nanoparticles from the Pyrolysis of Decaborane and Their Functionalisation," *Chem. Commun.*, Vol. 22, pp. 3214~3215.
- (8) Marzik, J. V., Suplinskas, R. J., Wilke, R. H. T., Canfield, P. C., Finnemore, D. K., Rindfleisch, M., Margolies, J. and Hannahs, S. T., 2005, "Plasma Synthesized Doped B Powders for  $MgB_2$  Superconductors," *Physica*, Vol. C 423, pp.83~88.
- (9) Pickering, A. L., Mitterbauer, C., Browning, N. D., Kauzlarich, S. M. and Power, P. P., 2007, "Room Temperature Synthesis of Surface-Functionalised Boron Nanoparticles," *Chem. Commun.*, Vol. 6, pp.580~582.
- (10) Shin, W. G., Calder, S., Ugurlu, O. and Girshick, S. L., 2011, "Production and Characterization of Boron Nanoparticles Synthesized with a Thermal Plasma System," *J. Nanoparticle Res.*, Vol. 13, pp. 7187~7191.
- (11) Thevenot, F., 1990, "Boron Carbide. A Comprehensive Review," *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 227~235.
- (12) Mackinnon, I. M. and Reuben, B. G. 1975, "The Synthesis of Boron Carbide in an RF Plasma," *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, Vol.122, pp. 806~811.
- (13) Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Yang, Z. and Ma, J. 2003, "A Low Temperature Synthesis of Crystalline  $B_4C$  Ultrafine Powders," *Solid State Communications*, Vol.128, pp. 5~7.
- (14) Rao, N. P., Tymiak, N., Blum, J., Neuman, A., Lee, H. J., Girshick, S. L., McMurry, P. H. and Heberlein, J., 1998, "Hypersonic Plasma Particle Deposition of Nanostructured Silicon and Silicon Carbide," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp.707~720.
- (15) Hafiz, J., Wang, X., Mukherjee, R., Mook, W., Perrey, C. R., Deneen, J., Heberlein, J. V. R., McMurry, P. H., Gerberich, W. W., Carter, C. B. and Girshick, S. L., 2005, "Hypersonic Plasma Particle Deposition of Si-Ti-N Nanostructured Coatings," *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 188, pp. 364~370.
- (16) Hafiz, J., Mukherjee, R., Wang, X., Heberlein, J. V. R., McMurry, P. H. and Girshick, S. L., 2006, "Analysis of Nanostructured Coatings Synthesized Through Ballistic Impaction of Nanoparticles," *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp.1147~1151.
- (17) Rao, N., Girshick, S., Heberlein, J., McMurry, P., Jones, S., Hansen, D. and Micheel, B., 1995, "Nanoparticle Formation Using a Plasma Expansion Process," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 15, pp. 581~606.
- (18) Caretti, I., Gago, R., Albella, J. M. and Jimenez, I., 2008, "Boron Carbides Formed by Coevaporation of B and C Atoms: Vapor Reactivity,  $B_xC_{1-x}$  Composition, and Bonding Structure," *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, Vol. 77, 174109.