

Synthesis of high purity carbon powders using inductively thermal plasma

Kyung-In Kim^{***}, Kyu-Sung Han^{*}, Kwang-Taek Hwang^{*} and Jin-Ho Kim^{*†}

^{*}Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^{**}Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received October 7, 2013)

(Revised November 5, 2013)

(Accepted November 8, 2013)

Abstract Silicon carbide (SiC) has recently drawn an enormous industrial interest because of its useful mechanical properties such as thermal resistance, abrasion resistance and thermal conductivity at high temperature. Especially, high purity SiC is applicable to the fields of power semiconductor and lighting emitting diode (LED). In this work, high purity carbon powders as raw material for high purity SiC were prepared by a RF induction thermal plasma. Dodecane ($C_{12}H_{26}$) as hydrocarbon liquid precursor has been utilized for synthesis of high purity carbon powders. It is found that the filter-collected carbon powders showed smaller particle size (10~20 nm) and low crystallinity compared to the reactor-collected carbon powders. The purities of reactor-collected and filter-collected carbon powders were 99.9997 % (5N7) and 99.9993 % (5N3), respectively. In addition, the impurities of carbon powders synthesized by RF induction thermal plasma were mainly originated from the surrounding environment.

Key words Carbon, Silicon carbide, Dodecane, RF Inductively thermal plasma, High purity, Nanopowder

유도 열플라즈마 공정을 이용한 고순도 카본분말 합성

김경인^{***}, 한규성^{*}, 황광택^{*}, 김진호^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

^{**}한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

(2013년 10월 7일 접수)

(2013년 11월 5일 심사완료)

(2013년 11월 8일 게재확정)

요약 실리콘카바이드(SiC)는 높은융점과 내마모성 및 열전도 특성으로 산업적으로 널리 활용되고 있다. 특히 고순도 SiC는 고효율 전력 변환용 SiC 반도체 및 LED 공정에 적용되는 미래소재로 각광받고 있다. 본 연구에서는 고순도 SiC를 합성하기 위한 원료인 고순도 카본(C)을 유도 열플라즈마(RF Inductively thermal plasma)를 이용하여 합성하였으며, 출발원료로서 탄화수소계 액상물질인 도데칸이 사용되었다. 유도 열플라즈마 합성된 고순도 카본은 반응관과 필터에서 포집되며, 필터에서 포집된 카본 분말은 반응관에서 포집된 카본 분말보다 작은 입도(10~20 nm)와 낮은 결정성을 갖는 것으로 확인하였다. 반응관과 필터부에서 포집된 카본 분말의 순도는 각각 99.9997%(5N7)와 99.9993%(5N3)로 측정되었으며, 카본 분말에서 검출되는 불순물은 열플라즈마 합성장비에서 기인한 것으로 확인되었다.

1. 서론

실리콘카바이드(SiC)는 실리콘(Si)과 카본(C)의 4족-4족 화합물로서 다이아몬드 결정구조의 3.2 eV의 밴드갭 에너지를 갖으며, 고경도, 고강도 특성 및 2600°C 이상의 초고온 용점을 갖는 소재이다. 따라서 SiC 소결체는

내화벽돌, 발열체, 보호관 등의 고온재료나 연마제로서 널리 이용되고 있으며, 특히 최근에는 신재생에너지 및 그린카에 적용되는 고효율 전력 변환용 SiC 에너지반도체 및 반도체·LED 공정에 적용되는 초고순도 SiC가 미래소재로 각광받고 있다[1-4]. 초고순도 SiC 소재는 뛰어난 반도체 물성으로 대폭적인 에너지 절감이 가능하고, SiC 단결정·웨이퍼 재료는 Si 단결정·웨이퍼 재료보다 1000배 이상의 성능과 효율을 갖는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 국내에서도 초고순도 SiC 소재시장에서 기술선점에 의한 세계시장 진입을 위하여 2010년부터

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1432

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: jino.kim@kicet.re.kr

WPM(World Premium Material) 국책사업을 통하여 초고순도 SiC 소재 및 기초응용기술 개발을 진행하고 있다.

초고순도 SiC 원료 및 분말 기술은 세계적으로 기술 개발 초기단계이며 일본의 몇몇 회사에서 독자적으로 제조하여 초고순도 제품제조에 사용중이지만, 전략소재로 세계시장에서 구매할 수 없는 제품이다. 6 N급 이상의 초고순도 SiC 분말을 생산하고 있는 일본회사는 스미토모, 이비덴, 아시이글라스, 브릿지스톤, 소화전공 등이며, 최근에는 불순물 함량이 ppb 이하인 초고순도 SiC 분말 기술 개발이 진행중이다[6]. 미국에서는 Cabot Co.에서 5 N급 SiC 분말을 생산하고 있는 것으로 알려져있다[6].

초고순도 SiC 분말합성은 실리카(SiO₂)와 카본(C)을 이용한 탄소열환원법(Carbothermal reduction)[7-9], Sol-gel 공정을 이용한 탄소열환원법[10-12], Organosilicon 을 이용한 열분해법[13-15] 등이 가능한 제조기술로 알려져 있다. 따라서 초고순도 SiC 분말을 제조하기 위해서는 초고순도 실리카(SiO₂)와 카본(C) 분말 개발이 필수적이다.

본 연구에서는 유도 열플라즈마(RF Inductively thermal plasma) 장치를 이용하여 초고순도 카본 분말을 합성하였다. 유도 열플라즈마 합성은 고온(> 10,000 K), 고회전 및 초급냉(> 10⁶ K/S)의 특성으로 다양한 출발원료 사용이 가능하고 연속적으로 대량양산이 가능한 공정이다. 특히, 유도전류를 이용한 플라즈마 발생으로 전극이 필요없기 때문에 고순도 분말 합성에 적합한 공정이다. 따라서 유도 열플라즈마 공정에 탄화수소계 액상연료인 도데칸(Dodecane, C₁₂H₂₆)을 출발원료로 사용하여 고순도 초고순도 카본분말 합성에 대한 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 유도 열플라즈마 장치(PL-35 Induction Plasma, Tekna Co., Canada)의 개념도는 Fig. 1과 같다. 유도 열플라즈마 합성장치는 플라즈마 토치(Torch), 반응관(Reactor), 사이클론(Cyclone), 포집부(Collector)로 구성되며, 플라즈마 거쳐서 합성된 분말은 입도에 따라서 반응관 하단부(Reactor bottom), 사이클론 하단부(Cyclone bottom), 그리고 포집부 하단부(Collector bottom)에서 수집이 이루어진다. Fig. 1에서 Central gas는 토치에서 분사되어 유도코일 영역에서 최대 10,000 K 이상의 고온 플라즈마가 형성되며, Dispersion gas는 probe를 통해 출발원료를 플라즈마로 분사시킨다. 출발원료는 고온 플라즈마 영역에서 기상화(vaporization)되며, 핵생성(nucleation)과 입자성장(growth)을 거치며

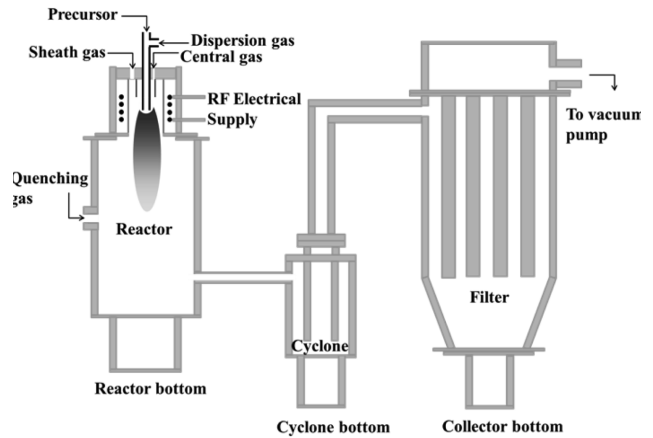


Fig. 1. Schematic diagram of RF inductively thermal plasma system.

Table 1
Experimental condition of RF inductively thermal plasma

Precursor	Dodecane
Plasma power	18 kW
Central gas (Ar)	20 slpm
Sheath gas (Ar)	60 slpm
Quenching gas (N ₂)	100 slpm
Dispersion gas (Ar)	5 slpm
Reactor pressure	15 psi
Feeding rate	30 ml/min

합성이 진행된다. Sheath gas는 토치 내벽을 보호하고, 안정된 플라즈마 형성을 가능하게 하며, Quenching gas는 플라즈마를 통과한 입자를 급냉시켜 입도를 제어하는 역할을 한다. Table 1은 초고순도 입자합성을 위하여 사용된 유도 열플라즈마 작동조건을 보여주고 있다.

초고순도 입자합성을 위하여 사용된 출발원료는 도데칸(Dodecane, C₁₂H₂₆) 탄화수소(Hydrocarbon)계 액상물질이다. 도데칸은 파라핀족의 유일한 액체이며 255가지의 이성질체를 갖는 물질이다. 하나의 분자당 12개의 많은 C 원소를 가지고 있는 액상물질로서 기상 물질에 비하여 밀도가 높고 공급원료 제어가 용이한 장점을 가지고 있다. Fig. 2와 Table 2는 각각 출발원료인 도데칸의 분자모형과 물질특성을 보여주고 있다.

도데칸 액상원료는 정량펌프를 통하여 고온의 플라즈마를 통과시켜 나노 카본분말을 합성하였다. 합성된 분말은 반응관 하단부(R*), 사이클론 하단부(CY*), 포집부 하단부(C*)에서 각각 수집되어 분석을 진행하였다. 합성된 나

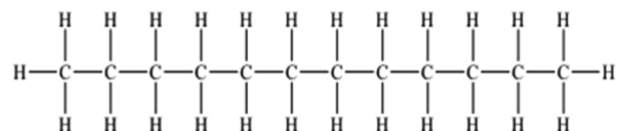


Fig. 2. Molecular model of dodecane.

Table 2
Material properties of dodecane

Molecular formula	$C_{12}H_{26}$
Molar mass	170.33 g/mol
Exact mass	170.2 g/mol
Appearance	Colorless liquid
Density	750 mg/mL
Melting point	-10~-9°C
Boiling point	214~218°C
Vapor pressure	40 kPa (at 20°C)

노카본 분말은 X-ray diffraction(XRD, D/MAX2500VL/PC, Rigaku, Japan) 패턴 분석과 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7001F, JEOL, Japan)을 통하여 각각 상분석 및 미세구조 분석을 수행하였다. BET(Belsorp II mini, BEL, Japan) 분석을 통하여 노카본 분말의 비표면적을 측정하였다. 합성된 노카본 1차입자의 형태와 미세구조를 분석하기 위하여 TEM(G2 F30 S-Twin, Tecnai) 분석을 수행하였다. 합성된 카본분말의 순도는 EVANS

Analytical Group에서 GDMS(Glow Discharge Mass Spectrometry) 분석으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

도데칸 액상원료가 플라즈마를 통과하여 합성된 노카본 분말은 입도에 따라서 플라즈마 장비 내 3개 위치(R*, CY*, C*)에서 포집된다. 그러나, 사이클론과 필터부에서 포집된 분말은 입도, 결정상, 형상 등에서 큰 차이가 없으며, 본 연구에서는 공정조건 제어로 사이클론에서 포집되지 않고 대부분 필터부에서 포집될 수 있도록 하였다. Fig. 3은 각 위치(R*, C*)에서 포집된 카본분말의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. Fig. 3에서 반응관에서 포집된 합성분말(R*)은 2-theta 18~30°의 넓은 영역에 걸쳐 피크가 관찰되고, 42~46° 영역에서 약한 회절강도의 피크가 관찰되었다. 18~30° 영역과 42~46°에서 관찰되는 피크는 각각 graphite 결정상의 (002)면과

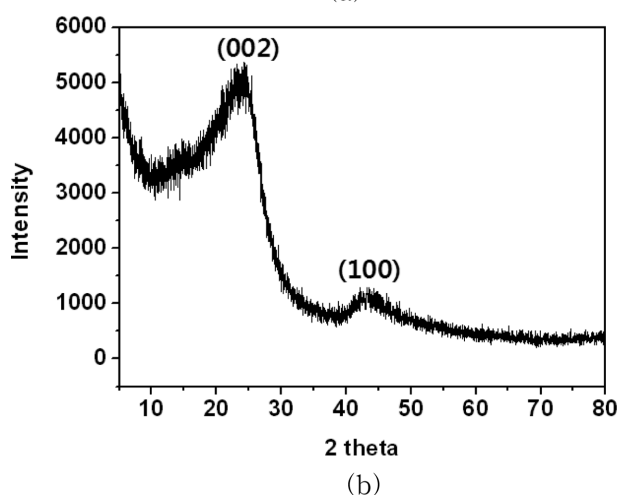
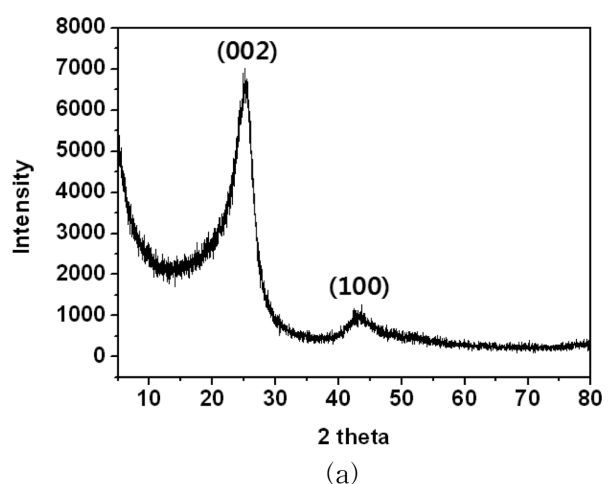


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of carbon powders from dodecane.

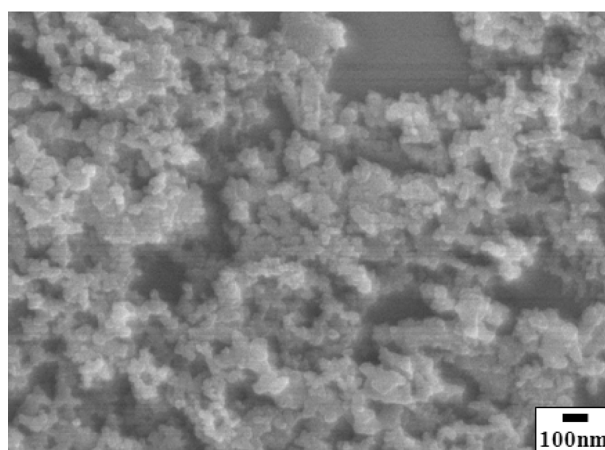
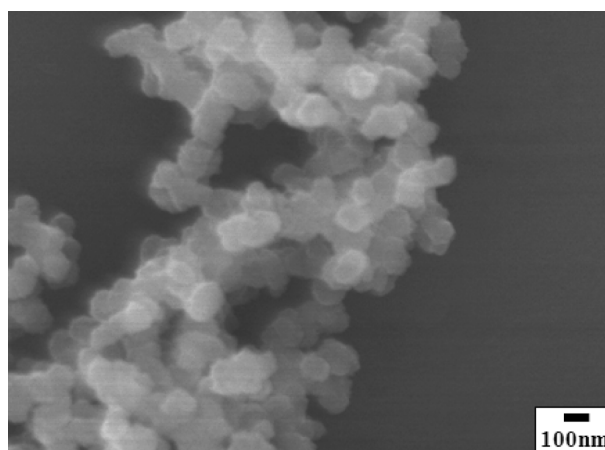


Fig. 4. FE-SEM micrographs of carbon powders from dodecane precursor: (a) reactor-collected and (b) filter-collected.

Table 3
BET results of carbon powders from dodecane precursor

	Reactor-collected	Filter-collected
BET (m ² /g)	25.2	149.8

(100) 면에 의한 것으로 확인되었다. 반면에 필터부에서 포집된 합성분말은 반응관에서 포집된 분말과 비교하여 상대적으로 매우 낮은 회절강도를 보이고 있다. 이러한 현상은 반응부에서 결정성장이 일어나 질량이 증가한 입자들이 반응부 하단부에 포집되고 급냉효과에 의해 상대적으로 입장성장이 억제된 가벼운 입자, 즉 입도가 작은 카본 분말이 사이클론과 필터부에 포집되기 때문이다. 또한 열플라즈마 합성된 카본분말은 모두 매우 낮은 회절강도를 보이고 넓은 peak broadness 경향을 보이기 때문에 비정질 상에 가까운 것으로 판단된다.

Fig. 4는 도데칸 출발원료에서 유도 열플라즈마 합성된 포집부별 나노카본 분말의 FE-SEM 측정결과이다. Fig. 4(a)는 반응부에서 포집된 카본분말에 대한 FE-SEM 이미지이며, 구형에 가까운 입자형상을 갖는 1차입자는 약 100 nm 크기로 입자들이 관찰되었다. 반면에 150 nm 이상의 크기를 갖는 카본분말은 각진 형상을 보인다. 합성 카본분말에 대하여 BET 분석을 통하여 비표면적을 측정하였으며, Table 3은 포집부(R*, C*)에 따른 카본분말의 BET 측정결과를 보여주고 있다. 반응관에서 포집된 카본분말의 비표면적은 25.2 m²/g 으로 측정되었다. BET 측정결과에서 다음의 식(1)을 이용하여 평균입도를 계산하였다.

$$d_p = 6/(\rho_p \cdot S_{BET}) \quad (1)$$

식(1)에서 d_p 는 카본분말의 평균입도, ρ_p 는 비정질 카본 분말의 밀도(1.8~2.1 g/cm³), S_{BET} 는 비표면적 값을 의미한다. 식(1)을 이용하여 합성 카본분말의 평균입도를 계산하면 113.4~132.3 nm이며, 이 결과는 FE-SEM 측정결과와 거의 일치한다. Fig. 4(b)는 필터부에서 포집된 합성 카본분말의 FE-SEM 측정결과를 보여주고 있다.

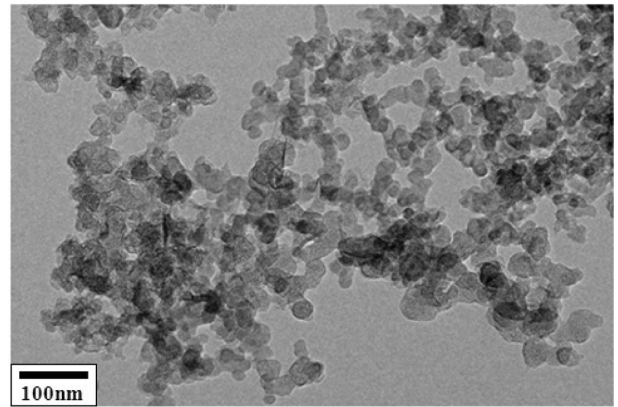


Fig. 5. HRTEM micrograph of filter-collected carbon powders from dodecane precursor.

필터부 포집 카본분말(b)의 1차입자는 약 10~20 nm 입도의 구형의 카본분말과 80 nm 이상의 큰 입도의 각진 형상의 카본분말로 구성된다. BET 측정 결과 비표면적은 약 149.8 m²/g으로 측정되며, 식(1)을 통한 입자크기는 19.1~22.2 nm로 계산되어 FE-SEM의 결과와 동일한 것을 확인하였다. Fig. 5는 필터부 포집 카본분말의 TEM 분석결과를 보여주고 있다. 전체적으로 구형의 나노카본 입자를 확인할 수 있으며, 1차입자의 입도는 20~30 nm 범위를 보이고 있다. 이상의 결과로부터 필터부 포집 카본분말은 반응관 포집 카본분말과 비교하여 작은 입도를 보이며, 이는 플라즈마 하단부에서 Quenching gas 영향으로 입자성장이 억제된 가벼운 입자들이 사이클론과 필터부로 이동하기 때문으로 판단된다.

도데칸 출발원료로부터 열플라즈마 합성된 카본분말에 대하여 순도분석을 진행하였다 (Table 4). 반응관(R*)과 필터부(C*)에서 포집된 분말은 Ar 분위기의 글로브박스 (Glove box)에서 취급되었으며, 순도분석은 진공포장으로 이동되어 미국의 EVANS 사에서 2012.07.23일에 GDMS 전원소 분석법으로 진행되었다. Table 4에서 필터부 포집 카본분말의 경우 총 16개의 원소(C 제외)가 검출되었으며, Fe가 1.1 ppm wt%로 가장 높게 검출되었

Table 4
GD-MS results BET results of carbon powders from dodecane precursor

Filter-collected				Reactor-collected			
Element	Concentration [ppm wt]	Element	Concentration [ppm wt]	Element	Concentration [ppm wt]	Element	Concentration [ppm wt]
Na	0.12	Mn	< 0.01	Na	< 0.05	Mn	< 0.01
Mg	< 0.05	Fe	1.1	Mg	< 0.05	Fe	0.45
Al	0.1	Co	< 0.01	Al	0.05	Co	< 0.01
K	< 0.05	Ni	0.28	K	< 0.05	Ni	0.12
Ca	0.68	Cu	0.22	Ca	0.38	Cu	0.15
Ti	0.05	Zn	< 0.05	Ti	0.05	Zn	< 0.05
V	< 0.01	Zr	< 0.01	V	< 0.01	Zr	< 0.01
Cr	< 0.5	W	0.11	Cr	< 0.5	W	0.05

다. 결과에서 필터부 포집 카본분말의 순도는 99.9993 % (5N3)으로 확인되었다. 반면에 반응관 포집 카본분말은 Fe가 0.45 ppm wt%, Ni이 0.12 ppm wt%로 필터부에 비하여 낮게 검출되었고, 순도 역시 99.9997 % (5N7)으로 확인되었다. 반응관과 필터부에서 포집된 카본분말 모두 Fe, Cr, Ni이 가장 많은 불순물로 확인되었으며, 이러한 결과는 반응부에서 사이클론 필터부에 이르는 스테인리스 재질의 열플라즈마 장비의 연결부에서 오염되는 것으로 판단된다. 따라서 상대적으로 이동경로가 적은 반응부에서 포집된 카본분말의 순도가 더 높은 것으로 확인되었다. 결론적으로 유도 열플라즈마 장비를 이용하여 도데칸 출발원료로 합성된 카본분말은 5N3 이상의 고순도 분말임을 확인하였으며, 향후 6N급 이상의 초고순도 카본분말 합성을 위해서는 유도 열플라즈마 설비 내 세라믹코팅과 운전조건 최적화를 통한 체류시간 감소 등이 이루어져야 한다.

4. 결 론

유도 열플라즈마 설비를 이용하여 도데칸 출발원료로부터 고순도 카본분말을 합성하였다. 도데칸은 $C_{12}H_{26}$ 의 탄화수소계 액상원료로서 플라즈마를 통과하면서 기화, 핵생성, 성장 과정을 거치며 카본분말 합성이 이루어진다. 합성된 분말은 열플라즈마 설비내 반응관과 필터부에서 포집되어 분석이 진행되었다. 필터부 포집 카본분말이 상대적으로 낮은 결정성을 갖으며, 1차입자의 크기가 50 nm 이하로 더 작은 카본분말임을 확인하였다. 반응관과 필터부 포집 카본분말의 비표면적은 각각 25.2와 149.8 m^2/g 로 측정되었다. 합성된 카본분말을 GD-MS 전원소 순도분석을 진행하였으며, 반응관과 필터부에서 포집된 카본분말의 순도는 각각 99.9997 % (5N7)과 99.9993 % (5N3)의 고순도임을 확인하였다. 합성 카본분말에서 검출된 불순물 대부분은 설비 구성부로부터 기인하였으며, 따라서 향후 6N급 초고순도 카본분말 합성을 위해서는 운전조건 최적화를 통한 설비 내 체류시간 감소 및 설비내부에 세라믹코팅을 통한 불순물 제거가 진행되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 WPM(World Premier Materials) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Pierre, "Silicon carbide and silicon carbide-based structures: the physics of epitaxy", Surf. Sci. Rep. 48 (2002) 1.
- [2] B.G. Ravi, O.A. Omotoye, T.S. Srivatsan, M. Petroralì and T.S. Sudarshan, "The microstructure and hardness of silicon carbide synthesized by plasma pressure compaction", J. Alloys Compd. 299 (2009) 292.
- [3] J.P. Ahn, J.H. Chae, K.H. Kim, J.S. Park, D.G. Kim and H.S. Kim, "Effect of carbon and boron addition on sintering behavior and mechanical properties of hot-pressed SiC" J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 18 (2008) 15.
- [4] S.M. Ko, S.M. Koo, W.S. Cho, K.T. Hwang and J.H. Kim, "Synthesis of SiC nano-powder from organic precursors using RF inductively coupled thermal plasma", Ceram. Int. 38 (2012) 1959.
- [5] L. Wang, Y. Peng, X. Hu and X. Xu, "Combustion synthesis of high purity SiC powder by radio-frequency heating", Ceram. Int. 39 (2013) 6867.
- [6] World Premier Material program-Research committee 8 division, "Ultra-high purity SiC" (2010).
- [7] Y. Lin and C. Chuang, "The effects of transition metals on carbothermal synthesis of β -SiC powder", Ceram. Int. 33 (2007) 779.
- [8] B.M. Moshtaghioun, R. Poyato, F.L. Cumbreira, S. de Bernardi-Martin, A. Monshi, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh and A. Dominguez-Rodriguez, "Rapid carbothermic synthesis of silicon carbide nano powders by using microwave heating", J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1787.
- [9] H. Martin, R. Ecke and E. Muller, "Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction", J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1737.
- [10] Z. Li, W. Zhou, T. Lei, F. Luo, Y. Huang and Q. Cao, "Microwave dielectric properties of SiC(B) solid solution powder prepared by sol-gel", J. Alloys Compd. 475 (2009) 506.
- [11] J. Li, J. Tian and L. Dong, "Synthesis of SiC precursors by a two-step sol-gel process and their conversion to SiC powders", J. Eur. Ceram. Soc. 77 (2000) 1853.
- [12] A. Najafi, F. Golestani Fard, H.R. Rezaie and N. Ehsani, "Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol-gel method", Powder Technol. 219 (2012) 202.
- [13] M.L. Richard and B. Florence, "Pre-ceramic polymer routes to silicon carbide", Chem. Mater. 5 (1993) 260.
- [14] S. Matthews, M.J. Edirisinghe and M.J. Folkes, "Effect of pre-pyrolysis heat treatment on the preparation of silicon carbide from a polycarbosilane precursor", Ceram. Int. 25 (1999) 49.
- [15] V.G. Pol, S.V. Pol and A. Gedanken, "Novel synthesis of high surface area silicon carbide by RAPET (Reactions under autogenic pressure at elevated temperature) of organosilanes", Chem. Mater. 17 (2005) 1797.