

Si-Si₃N₄ 성형체의 질화반응에 관한연구

이 전 국 · 김 종 희
한국과학기술원 재료공학과
(1984년 12월 6일 접수)

A Study on the Nitridation of Si-Si₃N₄ Compacts

Jeon-Kook Lee and Chong-Hee Kim

Department of Materials Science and Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 6 December, 1984)

ABSTRACT

Experiments related to nitriding silicon with addition of Si₃N₄ have provided information on the effects of such inclusion on the phase relationships of Reaction Bonded Silicon Nitride.

In the current work, specimens containing 0-25 wt. % Si₃N₄, which have 55.5 wt. % α , 4.5 wt. % β , 40 wt. % amorphous phase, were nitrided for 7-20 hours at 1300-1350°C. The evaluation of nitridation was performed by means of α -and β -phase contents determination in nitrided specimens. In order to observe nitrided region between silicon and silicon nitride, scanning electron microscopy was used to study reacted region between silicon and silicon nitride particle. For this purpose, semiconductor-grade silicon wafer single crystal was used as a silicon source.

The incorporation of small amount of Si₃N₄ "Seed" materials does indeed switch the balance of product. As the Si₃N₄ powder is added, the amount of reaction is increased. Added Si₃N₄ powder is contributed to enhancing the rate of formation of α -phase.

I. 서 론

가스 디어민, 로케트, 핵반응로 등이 개발되고, 부존자원의 한계성이 드러나자 내열 금속재료를 사용하던 부분을 내열 무기재료로 대체하려고 많은 연구가 진행되고 있다.

탄화규소와 함께 질화규소는 유망한 내열 무기재료인데, 원료값이 저렴하며 열팽창률이 낮아져 열충격 저항성이 좋고, creep 특성이 우수하고, 고온에서 화학적 안정성이 있고 상온 강도가 유지되는 등의 특성이 있다. 그러나 Greskovich⁽¹⁾가 주장한 것처럼, 70% 정도 공유결합인 질화규소 분말은 grain 의 aspect ratio 가 크고, 자체 활성화 에너지가 크고, 이면각(dihedral angle)이 60° 이하이므로 소결이 힘들다. 따라서, 반

응결합, 고온가압, 소결반응결합 등의 방법으로 제품을 만든다. 이 중에서 반응결합 질화규소(reaction bonded silicon nitride, RBSN)는 순수한 규소분말을 die pressing, flame spray, injection molding, slip casting 등의 방법으로 성형체를 만든 뒤, 이를 1200~1400°C에서 질소의 반응시켜서 제조한다.

이 방법은 반응할 때 수축현상이 거의 없어서(0.1% 이하) 복잡한 형태의 제품을 쉽고 저렴하게 제조할 수 있으나, 반응 결합 후 기공이 남아있게 되므로 질화반응을 촉진하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

Atkinson⁽²⁾은 반응결합 질화규소 제조할 때에 첨가된 α 상의 질화규소가 반응이 진행함에 따라 형성되는 기공의 폐쇄를 방지해주어서 반응을 촉진하고, 질소와 규소 사이의 반응에 촉매적 역할을 하며, 첨가된 질화

규소의 포된 산화규소도 질화반응에 촉매적 역할을 한다고 주장하였다. Morgan⁽³⁾은 규소성형체의 질화반응에서 반응 전에 첨가한 질화규소의 α/β 비율이 반응 후의 α/β 비율을 결정짓는 요인이 된다고 주장하였고, Campos-Loritz⁽⁴⁾는 첨가된 질화규소는 질화반응을 도와주는 "seed" 역할을 한다고 주장하였다. 그러나 첨가된 질화규소가 반응결합에 이비한 영향을 주는지 확실히 밝히지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 반응결합 질화규소 제조 때에 질화규소첨가로 인하여 생장되는 질화규소의 α 상 β 상의 형성형태 및 형성량의 변화를 X-선 회절분석 및 주사전자현미경을 사용하여 규명하였으며, 아울러 첨가한 질화규소가 질화반응에 미치는 영향 또는 역할에 대해서 알아보았다.

II. 실험방법

규소 분말의 반도캐규 고순도 다결정 규소괴를 1cm 정도 크기로 조제한 후, pulverizer로 반복 분쇄하여 -60 mesh 정도로 만든 다음 attrition mill에서 toluene을 용매로 steel ball을 사용하여 20분동안 분쇄한 후, 250 mesh 체로 통과시킨 뒤 toluene을 증발시켰다. 이렇게 하여 얻은 규소 분말의 화학 조성을 표 1에 표시하였으며, 수문을 사용한 BET 비표면적은 40m²/g이다.

Table 1. Chemical Composition of Silicon Powder (wt. %)

Si	Fe	Ni	Al	Cr	Mg, Mn, Cu, Ca
maj.	0.48	0.020	0.0070	0.015	10 ⁻³ order

질화규소 분말은 GTE 회사에서 제조하였으며, 순도 99.98%, ($\alpha+\beta$)상이 60 wt. %이고, 비정질이 40 wt. %이며, 결정상의 α/β 비율을 X선 회절분석을 통한 Gazzara⁽⁵⁾ 제진방법에 의해 구한 결과, α 상이 55.5 wt. %이고, β 상이 4.5 wt. %이다. 질화규소 분말의 BET 비표면적은 60m²/g이다.

규소판(silicon wafer)은 (111) n형 반도체 질화판(KAIST 반도체 실험실 제조)를 0.3 μ m 알루미나 가루로 연마하여 사용하였다.

성형체 제조는 규소 분말에 질화규소 분말은 5~25 wt. %까지 섞은 다음 알루미나 볼밀을 사용하여 40분 동안 진식혼합한후, 이 혼합된 분말을 PVA 수용액에 넣고 잘 저어준 뒤 건조기에서 50°C 정도로 수분을 완전히 증발시켜서 -60 mesh로 조립화시켰다. 이렇게 하여 얻어진 조립체는 3 wt. %의 PVA를 포함하게 된다.

이 분말 2g을 stearic acid를 바른 7mm×10mm 직사

각형 금형에 넣고, 1070kg/cm² 압력으로 1차 가압한 뒤 성형체 내의 압축된 공기를 빼내기 위해 압력을 서서히 제거한 뒤, 2차 가압하여 10초동안 유지시킨 다음에 서서히 압력을 제거하여 성형체를 만들었다. 제조된 성형체는 약간의 강도를 가지고 있었으며, 스정 전 밀도는 약 46%이론밀도이다.

열원으로는 Siliconit 수평관상로(Konetsu Kogyo Co. Ltd.)를 사용하였으며, 반응관은 mullite를 사용하였다.

순도 99.9% 질소 기체를 황산과 CaSO₄를 통과시켜서 수분을 제거하여서 사용하였다. 기체가 반응관으로 들어가는 입구에 벨브를 달고 이를 조절하여 반응관 내부가 정채기체 상태로 유지되도록 하였으며 자세한 실험장치는 그림 1에 나타내었다.

질화반응 실험 때 각 시편은 내화벽돌과의 직접적인 접촉은 피하기 위해 질화규소 지지대 위에 올려 놓았고, 직육면체 시편만을 한번에 3개씩 실험하여 조건에 따른 오차를 되도록 줄이도록 하였다.

시편을 가마에 넣은 후 silicone 고무로 밀봉한 뒤 질소를 300cc/min. 속도로 1시간동안 가마 속에 넣어놓어주어 공기를 완전히 제거하여 주었다. 그후 720°C/hr 승온 속도로 500°C까지 가열한 뒤 30분 동안 유지시켜서 첨가한 결합제 PVA를 태워 날려보낸 뒤 반응관 내의 질소가스를 정채 상태가 되도록 벨브를 조절 한 다음에 280°C/hr 승온 속도로 반응온도까지 가열하여 7시간 또는 20시간 동안 질화반응시킨 후 가마 속에서 냉각하였다.

질화반응시킨 시편의 X선 회절분석은 먼저 시편을 -325 mesh까지 분쇄하여 분말로 만들고 이것을 Cu-

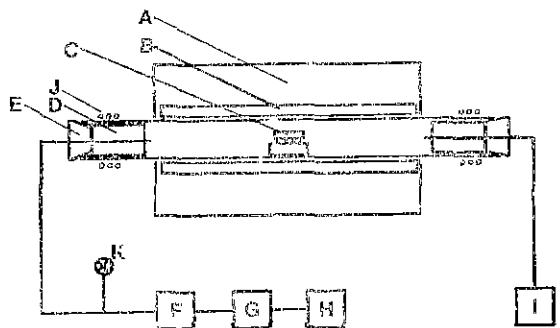


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. A. Siliconit electric furnace B. Heating element C. Specimen D. Fire brick E. Stopper rubber F. Flowmeter G. Purifying system H. Gas cylinder I. Bubbling tester J. Cooling system K. Stop cock for static state

Kα X선을 사용하여 35KV, 10mA 조건으로 분석하였다. 질화반응을 시킨 후 시편의 과탄탄을 600Å 정도 백금을 중화시킨 뒤 주사전자현미경(ETEC 회사)을 사용하여 과탄면의 양상을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 새로 형성된 질화물의 α상, β상, 미반응 규소의 양의 결정

규소분말에 α상 55.5 wt.%, β상 4.5 wt.%, 미정질 40 wt. %의 질화규소 분말을 첨가하여 질화반응을 시키면 그림 2-(a)처럼 여러 종류의 상이 남는데 각각 형을 100으로 보인, α_i, β_i, A_m은 각각 반응전에 첨가한 α상, β상, 비정질의 분율이고, α_n, β_n은 각각 반응에 의해 형성된 α상, β상의 분율이고, S는 미반응 규소의 분율이다. 여기서 A_m은 본연구에서 선택한 질화반응에서 결정화되지 않고, Williams⁽⁶⁾는 미정질 질화규소를 첨가하여도 규소의 질화반응에서 비정질 질화규소가 형성되지 않는다고 주장하였으므로 비정질은 반응전후에 같은 양으로 존재한다.

질화반응 후의 시편은 X선 회절분석하여 Gazzara⁽⁶⁾가 제시한 계산방법에 의해 측정되는 상의 양은 그림 2-(b)에 일점체선으로 표시한 부분이며 이로부터 짐가된 질화규소를 포함해서 구한 반응량(AR₁)은

$$AR_1(\%) = \frac{(\alpha_i + \alpha_n) + (\beta_i + \beta_n)}{(\alpha_i + \alpha_n) + (\beta_i + \beta_n) + S} \times 100 \dots\dots(1)$$

이고, 이 값은 X선 회절분석에 의해서 구할 수 있다. 한편 본 연구에서 필요한 새로 형성된 질화규소에 대한 반응량(AR₂)은 그림 2-(c)에서 일점체선으로 표시한 부분이며 식으로 쓰면

$$AR_2(\%) = \frac{\alpha_n + \beta_n}{\alpha_n + \beta_n + S} \times 100 \dots\dots(2)$$

이다. 이를 알고 있는 값에 대한 양으로 대치하면 다음과 같다.

첨가된 임의의 x wt. %의 질화규소의 40%가 비정질 이므로 첨가된 질화규소중 비정질의 양(A_m)은

$$A_m = 100 \times \frac{x}{100} \times 0.4 \dots\dots(3)$$

이고, 첨가된 질화규소 중 결정질과 비정질의 비율은 1.5이므로

$$\frac{\alpha_i + \beta_i}{A_m} = \frac{6}{4} \dots\dots(4)$$

의 관계가 있으므로 새로 형성된 질화규소의 반응량(AR₂)은

$$AR_2(\%) = \frac{(100 - A_m) \times \frac{AR_1}{100} - (\alpha_i + \beta_i)}{100 \times \left(1 - \frac{x}{100}\right)} \times 100 \dots\dots(5)$$

이고, 식 (3), (4), (5)를 합하여 알고 있는 값으로 바꾸면,

$$AR_2(\%) = \frac{(100 - 0.4x) \times AR_1 - 60x}{100 - x} \dots\dots(6)$$

이다.

α상과 β상의 비율은 다음과 같이 구한다. X선 회절분석에 의해 얻어진 α상의 분율(R₁)은,

$$R_1 = \frac{\alpha_i + \alpha_n}{(\alpha_i + \alpha_n) + (\beta_i + \beta_n)} \dots\dots(7)$$

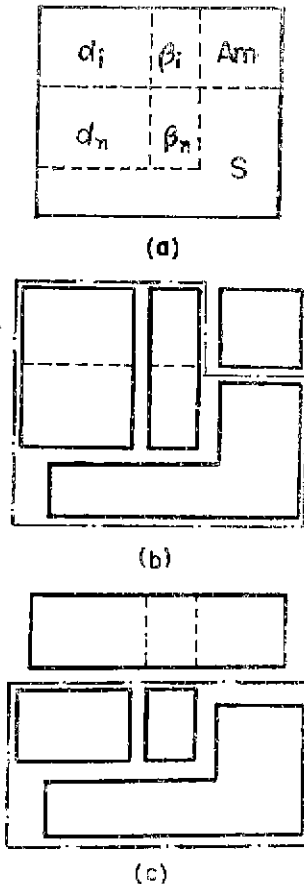


Fig. 2. Schematic diagram of phase contents
(a) After nitriding
(b) Total phase contents
(c) Newly formed phase contents

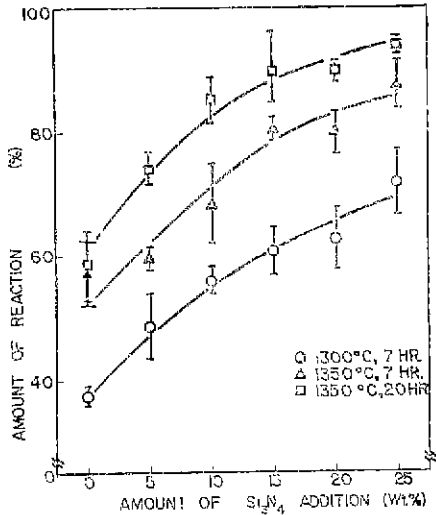


Fig. 3. Amount of reaction calculated by X-ray diffraction

이고, 첨가된 질화규소 중 건결상의 비율을 알고 있으므로, 세로이 형성된 α 상의 분율 (α_n)은

$$\alpha_n = (100 - A_n) \times \frac{AR_1}{100} \times R_1 - 0.925 \times (\alpha_1 + \beta_1) \dots \dots \dots (8)$$

이므로, 이것을 알고 있는 값으로 대치하면,

$$\alpha_n = \frac{100 - 0.4x}{100} \times AR_1 \times R_1 - 0.925 \times 0.6x \dots \dots (9)$$

유사하게 세로이 형성된 β 상의 분율 (β_n)은

$$\beta_n = 100 \times \left(1 - \frac{x}{100}\right) \times \frac{AR_2}{100} \times (1 - \alpha_n) \dots \dots \dots (10)$$

이고, 식 (9), (10)으로부터 세로이 형성된 α 상, β 상의 비율을 구한다.

2. 질화규소 첨가에 따른 반응량의 변화

본 연구에서는 질화규소 첨가에 따라 새로 형성된 질화규소의 두 상과 미반응 규소 층에서 두 상이 차지하는 비율 (AR₂)를 반응량으로 하였다.

질화규소 첨가에 따른 반응량의 변화를 그림 3에 나타내었다. 1300°C에서 7시간 동안 질화반응을 시켰을 때, 질화규소의 첨가량이 많을 수록 반응량은 증가하였는데 증가 양상은 질화규소 첨가량이 적을 때 보다 많을 때 증가율이 작아진다. 질화규소를 25 wt. % 첨가할 때, 순수 규소만을 질화반응시킨 것에 비해 약 95% 정도의 반응량의 증가를 보였다. 1350°C에서 7시간 동안 질화반응시켰을 때, 질화규소첨가에 따라 반응량은 증가하였는데 증가양상은 1300°C, 7시간 경우와 유사하였고 질화규소를 25 wt. % 첨가할 때, 규소

만을 질화반응시킨 때보다 약 50% 정도 반응량의 증가를 보였다. 앞에 설명한 반응온도의 차이를 비교하면, 반응온도가 1300°C 일 때에 비해 1350°C로 바뀌면 각 질화규소 첨가에 대해서 30~40%의 반응량의 증가를 보였다.

1350°C에서 20시간 동안 질화반응시켰을 때, 질화규소 첨가에 따라 반응량은 증가하였으며, 증가 양상은 1300°C에서 7시간 및 1350°C에서 7시간 유지한 것과 유사하며, 질화규소를 25wt. % 첨가할 경우 규소만을 질화반응시켰을 때에 비해 60% 정도의 반응량의 증가를 보였다. 1350°C에서의 질화반응시간차이에 따른 결과를 보면, 7시간 유지에 비해 20시간 유지한 것은 각 질화규소 첨가에 대하여 15~30%의 반응량의 증가를 보였다.

이상과 종합하면 본 연구에서 사용한 질화반응 조건에서 질화반응 온도 및 시간에 관계없이 질화규소 첨가에 따라 반응량이 증가하였고 증가양상은 첨가량이 적을 때에 비해 많을 때가 증가율이 줄어든 형태이며 질화규소 첨가와 반응량의 관계에서 반응량이 많아질 수록 증가율이 감소한다. 그 까닭은 Campos-Loritz⁽⁴⁾ 등이 주장한 질화규소 첨가가 질화반응을 촉진한다는 이론과 본 연구에서 얻어진 질화규소 첨가에 따른 증가양상을 보면 규소만을 질화반응시켰어도 반응량이 커다란 질화규소 첨가에 따른 반응의 촉진효과가 있어도 더 이상 증가할 수 없는 상태가 되어서 이점정도 이상의 질화규소 첨가는 반응량의 증가에 기여하지 못하게 된다고 생각된다.

질화규소 첨가에 따라 반응량의 증가율은 점차 감소하는 이유는 질화규소를 첨가하면 질화반응에 의해 형성된 고립 기공의 형성은 방지해주어서 반응량이 증가한다는 Atkinson⁽²⁾의 이론을 참고하면, 질화반응 조건에서 질화규소를 첨가하면 반응량이 증가하지 되고, 첨가량이 많아질 수록 규소표면에 형성되는 질화규소 층이 두꺼워 지므로 첨가된 질화규소에 의한 고립기공 형성방지 효과는 점점 줄어들기 때문이라고 생각된다

3. 질화규소 첨가에 따른 세로이 형성된 두 상의 변화

질화규소 첨가에 따른 반응량 및 세로이 형성된 두 상의 변화를 그림 4~6에 나타내었다. 그림 4에서 1300°C에서 7시간 질화반응시킨 경우 질화규소 첨가에 따라 α 상은 단위첨가량에 대해 2% 증가율로 증가하였고 β 상은 0.7% 감소율로 감소하였다. 질화규소를 25 wt. % 첨가했을 때가 순수 규소만 사용했을 때보다 α 상은 10배 정도 증가하였고, β 상은 60% 정도 감소

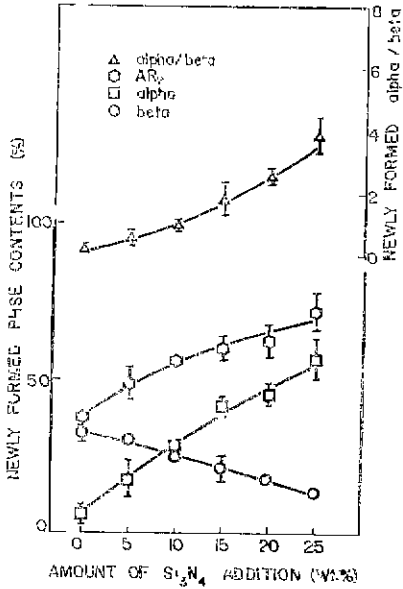


Fig. 4. Newly formed phase contents of specimen nitrided for 7 hr., at 1300°C, and alpha/beta ratio as a function of Si₃N₄ addition.

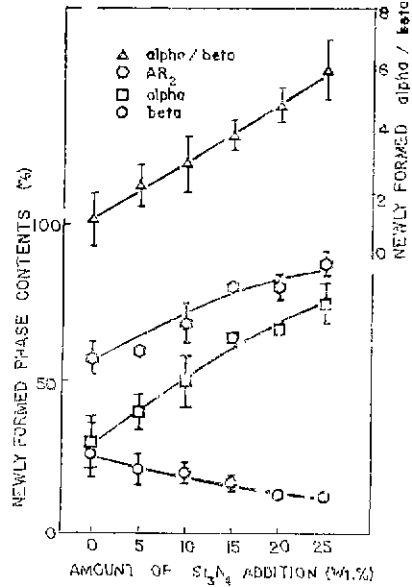


Fig. 5. Newly formed phase contents of specimen nitrided for 7 hr., at 1350°C, and alpha/beta ratio as a function of Si₃N₄ addition.

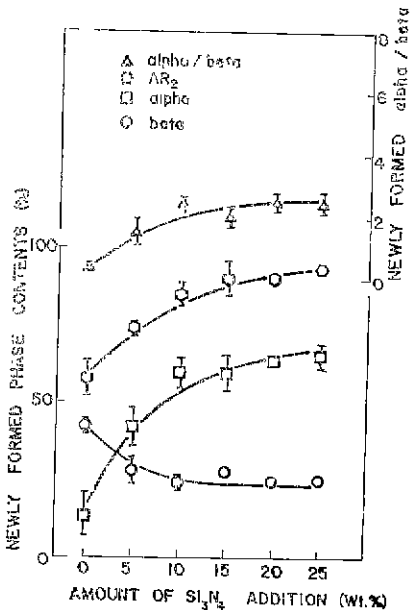


Fig. 6. Newly formed phase contents of specimen nitrided for 20 hr., at 1350°C, and alpha/beta ratio as a function of Si₃N₄ addition.

하였다. α 상과 β 상의 비율은 단위 첨가량에 대해 0.15배 증가하였다. 그림 5의 경우 1350°C에서 7시간 질화반응 시켰을 때 두 상의 생성량의 변화율은 1300°C의 경우와 거의 같고 순수규소만 사용할 때보다 질화규소를 25wt. % 첨가할 경우 α 상은 1.5배 정도 증가하였고, β 상은 70%정도 감소하였고 두상의 비율은 6배정도 증가하였다. 결국 반응온도가 높아짐에 따라 α 상의 형성이 촉진되는 것을 알 수 있다.

그림 6의 경우 1350°C에서 20시간 동안 질화반응시켰을 때 질화규소 첨가에 따라 α 상의 생성은 촉진되었으며, β 상의 생성은 감소하였다. 규소만 사용했을 때에 비해 질화규소를 25 wt. %첨가했을 때 α 상의 생성은 2.7배정도 증가하였다. 두 상의 비율은 첨가량에 따라 0.24정도의 초기증가율을 보이기 시작하다가 감소하였다. 1350°C에서 질화반응시킬 때, 반응시간이 길어지면 α 상의 생성량의 변화 양상이 달라지는데, 이는 Atkinson^(7,8)이 주장한 규소의 질화반응기구처럼 규소 포면에 형성된 질화물층이 질소와 규소의 확산속도를 줄여서 반응속도를 감소시키므로 질화물 층이 두꺼워지면 질화규소첨가트 인체 α 상의 형성에 도움을 주지 못하기 때문으로 생각된다.

4. 질화반응 때 첨가된 질화규소와 규소와의 반응 형태

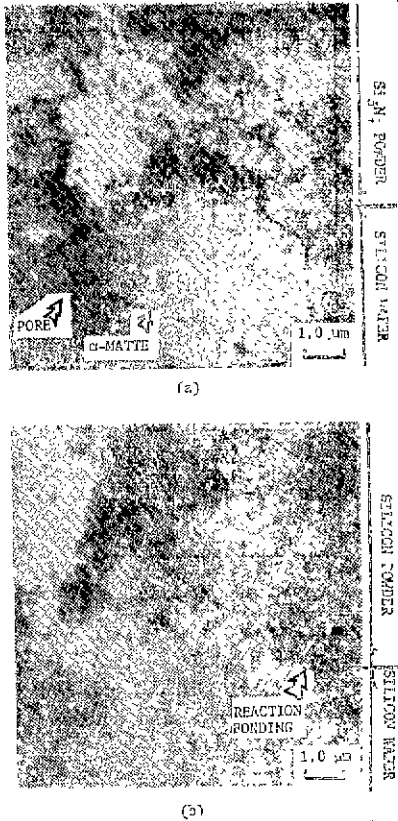


Fig. 7. Microstructure of cross section of compacts with Si Wafer that is nitrided for 7 hr., at 1350°C.
 (a) Si wafer+Si₃N₄ powder
 (b) Si wafer+Si powder

결화반응 때 성형체 속의 미반응 규소와 세토이 형성된 질화규소, 그리고 첨가된 질화규소 사이의 반응 형태를 알아보기 위해 성형체 내부에 규소판을 넣어 함께 성형한 뒤 질화 반응을시켜서 그 반응형태를 알아 보았다. 그림 7-(a)의 경우 첨가된 질화규소와 규소판 사이에 기공이 있으며, 이 부분에서부터 규소판 속으로 Atkinson⁽⁶⁾이 주장한 α-matte가 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. Williams⁽⁶⁾는, 첨가된 질화규소는 성형체 내의 기공들을 통해서 기상반응에 의해 형성되는 α상의 형성을 촉진하는 역할을 한다고 주장하였는데 그의 이론에 따르면 형성된 α상은 첨가된 질화규소에 의해 촉진된 것으로 생각된다. 이를 그림 7-(b)와 비교하면 질화규소를 첨가하지 않은 경우 기공형성에 따른 α상의 형성촉진을 관찰할 수 없고, 규소판과 규소분말사이의 반응결합형태를 관찰할 수 있다. 이상으로 질화규소첨가에 따라 α상의 형성이 촉진되는 것을 알 수 있다. 그림 8은 질화규소 첨가에 따른 규소 내부의

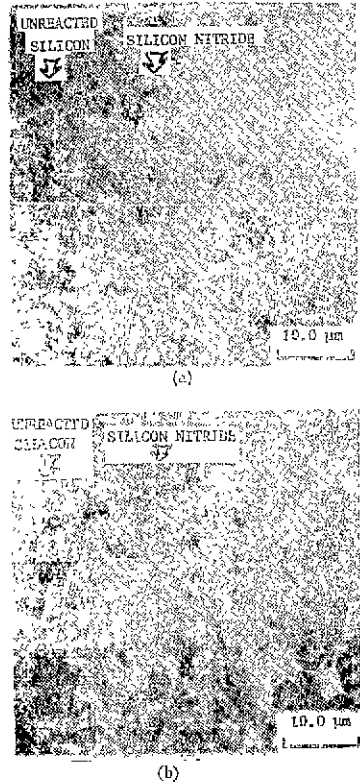


Fig. 8. Microstructure of cross section of Si wafer nitrided for 20hr., at 1350°C
 (a) Si wafer only, with EDAX of Si
 (b) Si wafer with Si₃N₄ powder

결화물 형성형태를 관찰한 것으로서 그림 8-(a)의 경우 질화반응형태를 Si-EDAX를 통해 관찰한 것으로 규소 양이 줄어든 곳부터 질화물 형성층을 나타내고있다. 또한 질화규소 첨가에 따라 질화물층의 두께가 2 배 정도 증가한 것을 관찰할 수 있다.

IV. 결 론

1. 규소 성형체의 질화반응에서 반응전에 첨가한 질화규소의 양이 많아질수록 반응량은 증가한다.
2. α상 55.5 wt. %, β상 4.5 wt. %, 비정질 40 wt. % 조성의 질화규소를 첨가할 때, 첨가량이 증가할 수록 형성된 질화규소 중 α상이 차지하는 비율이 증가하였다.
3. 첨가된 질화규소는 규소의 질화반응에서 불균일핵 생성 자리로서의 역할은 거의 없고 α상 형성을 촉진하는 역할을 한다.

4. 질화반응 온도 및 시간이 바뀌어도 질화규소칩가에 따른 반응량의증가 양상은 변하지 않는다.

V. REFERENCE

1. C. Greskovich, J.H. Rosolowski, "Sintering of covalent solids" *J. Amer. Ceram. Soc.* **59** p.336-(1976)
2. A. Atkinson, P.J. Leatt, A. J. Moulson, "The role of nitrogen flow into the nitriding compact in the production of RBSN" *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **22** p.253-(1973)
3. P.E.D. Morgan, "The Alpha/Beta silicon nitrides question" *J. Mater. Sci.* **15** p.791-(1980)
4. D. Campos-Loriz, F.L. Riley, "The Alpha/Beta silicon nitride question" *ibid.* **15** p.2385-(1980)
5. R.M. Williams, C. Peters, "The effect of addition of Alpha grog on the Alpha/Beta ratio of slip cast RBSN." *ibid.* Letters V. **1** p.257-(1982)
6. C.P. Gazzara, D.R. Messier, "Determination of phase content of silicon nitride by X-ray diffraction analysis." *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **56** p.777-(1977)
7. A. Atkinson, P.J. Leatt, et. al, "A mechanism for the nitridation of silicon powder compact.", *J. Mater. Sci.* **9** p.981. (1974)
8. A. Atkinson, A.J. Moulson, et. al., "Nitridation of high purity silicon." *J. Amer. Ceram. Soc.* **59** p.285-(1976)