

# 뉴 세라믹스 工程技術의 要素(Ⅲ)

鄭 淳 吉  
韓國뉴세라믹스研究所 所長



●1946년생  
●기계공학(재료파괴)을 전공, 방탄세라믹스, Engineering Ceramics의 파괴인성강화에 관심을 집중하고 현재 뉴세라믹스 종합연구개발에 참여하고 있다.

지난 號(Ⅱ)\*에 이어 이번 號에서는 세라믹의 應用工程의 나머지 部分인 蒸着工程, 形狀化工程 및 單結晶工程의 技術에 대하여 論하기로 하겠다.

## 7. 蒸着技術

세라믹 薄膜은 單獨으로 利用하지 않고, 일반적으로 基材에 薄膜을 附着한 상태로 사용되며, 使用特性에 따라 機能材料와 構造材料로 분류가 가능하다. 前者는 絶緣材, 各種 sensor, 磁氣記錄用 薄膜과 薄膜自體의 電氣, 磁氣, 光學的 特性을 이용하는 것이며, 後者는 基材의 保護를 목적으로 하는 것으로서, 대표적으로 耐蝕, 硬質, 耐熱被覆등이 있다. 이러한 膜膜의 제조기술로는 크게 化學蒸着(CVD)法과 物理蒸着(PVD)法, 溶射法으로 나눌 수가 있다.

CVD法은 氣相중의 化學反應을 이용하여, 蒸氣壓이 낮은 元素나 化合物을 적당한 고체표면에 析出시키는 방법이며, 高純度의 被膜을 얻을 수가 있으나, 熱平衡을 얻기위해서 高溫이 필요하다. PVD法은 眞空中에서 물질을 蒸着 또는 스파터링(sputtering)시키거나, 플라즈마 중에서 이온화시키는 등의 物理的方法에 의해, 진공분위기에 놓여있는 基材에 목적으로 하는 물질을 被覆하는 기술의 총칭이다. 이러

한 膜材料는 모두 그 融點보다도 낮은 온도에서 生成되며, 單層으로 이용되는 경우가 많지만, 膜과 基材와의 密着성과 膜에 발생한 결함이 基材로 진행되는 것을 막기위해 多層으로 하는 경우도 있다.

세라믹의 蒸着技術을 분류하면 표 4와 같으며, 요구되는 性質에 따른 材質의 분류는 표 6과 같다. 다음은 主要 蒸着技術에 대해 간략히 論하고자 한다.

### 7.1 化學蒸着法(CVD: Chemical Vapor Deposition)

CVD法은 氣相 또는 氣相과 基材와의 化學反應을 이용하여 材料를 合成하는 방법이며, 化學反應을 촉진하는 에너지는 熱에너지를 사용하는 경우가 많다. 또한 反應溫度를 낮게 할 목적으로 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마등을 이용한 플라즈마 CVD나 레이저, 자외선등의 光에너지를 이용한 光CVD등도 개발되고 있다.

CVD法에 의한 膜膜生成의 例를 그림 19에 나타내었다.

#### (1) 高溫CVD法

CVD法에서 가장 많이 利用되는 방법으로, 가열한 基材에 목적으로 하는 물질을 포함한 金屬化合物의 蒸氣를 反應室에 注入시켜, 基材表面에 被膜을 생성시키는 방법이다. CVD法으로 生成되어 機械的, 熱的 技能을 가진 被膜

\*大韓機械學會誌 第29卷 第1號(1989.2)

표 5 세라믹스 被覆法의 分類

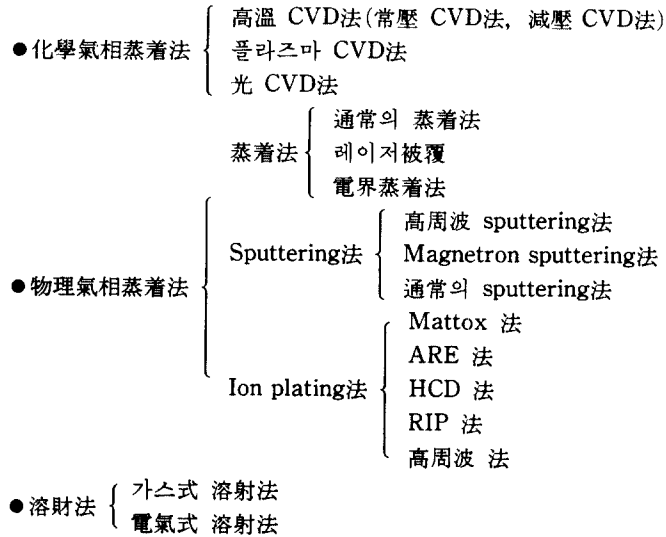


표 6 세라믹膜의 利用分野

(電氣的性質)

- 半導性 : SiC
- 이온導電性 : ZrO<sub>2</sub>
- 超傳道性 : YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-X</sub>, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Nb(C, N)
- 絶緣性 : BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>

(光學的性質)

- 透光性 : MgO, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>
- 光吸收性 : MoOx, WOx
- 光澤性 : TiN

(機械的性質)

- 超硬性 : TiB<sub>2</sub>, TiC, WC, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 高强度性 : SiC
- 耐摩滅性 : TiB<sub>2</sub>, SiC, TiC, WC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 耐燒付性 : SiC, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN

(熱的性質)

- 耐熱性 : SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- 斷熱性 : ZrC, ZrO<sub>2</sub>

(化學的性質)

- 耐酸化性 : SiC, HfC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 耐蝕性 : TiC, TiN, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

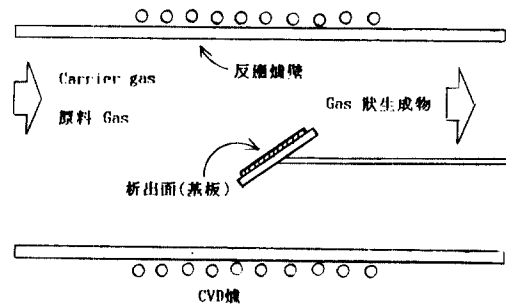


그림 19 CVD法에 의한 被膜生成

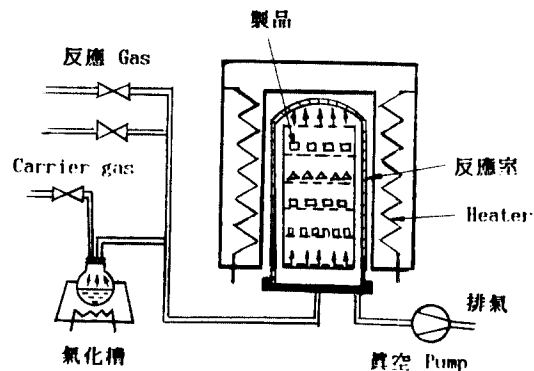


그림 20 高溫 CVD裝置

의 대표적인 例는 工具材料에의 적용이다(그림 20).

例) TiC, TiN, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(2) 플라즈마 CVD法(plasma assisted CVD method)

플라즈마 CVD法은 플라즈마反應을 이용하여 극히 高溫을 필요로 하는 反應을 機體分子에 대한 電子衝突, 즉 熱的으로 非平衡狀態에서 反應물질을 勵起(excite)시키는 低溫工程이다. 플라즈마 CVD法으로는 SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 非晶質 Si가 被膜生成이 잘되며, 특히 최근 高溫 高壓下에서 合成이 가능한 다이아몬드의 薄膜生成도 시도되고 있다(그림 21).

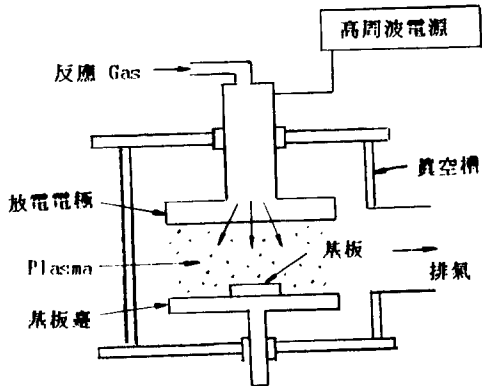


그림 21 플라즈마 CVD裝置

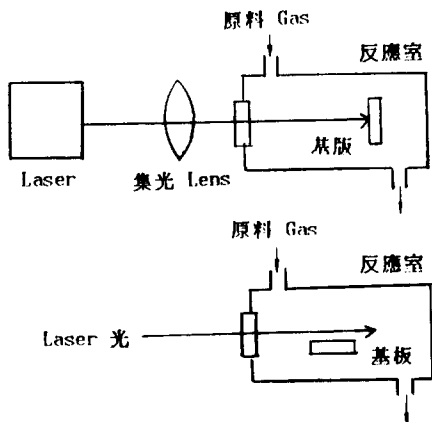


그림 22 레이저 CVD裝置

(3) 光 CVD法

原料 가스에 光을 照射하면 勵起되어, 基財에 被膜을 형성시키는 방법이 光 CVD이다. 이는 플라즈마 CVD와 마찬가지로, 저온에서 被膜生成을 목적으로 한 것이며, 半導體공업분야를 중심으로 개발이 진행되고 있다. 光源으로는 수은램프, 크세논램프 이외에 레이저光이 이용된다(그림 22).

7.2 物理蒸着法(PVD: Physical Vapor Deposition)

PVD法은 眞空中에서 물질은 蒸着 또는 스파터링이나 플라즈마중에서 이온화시키는 등의 物理的方法에 의해, 眞空中에 놓여있는 基材에 필요한 물질을 被覆하는 기술의 총칭이다. PVD法은 眞空蒸着, 스파터링, 이온플레이팅의 방법으로 구분되며, 그 각각의 개념도는 그림 23과 같다.

(1) 眞空蒸着法

10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>Torr의 진공에서 金屬, 合金 化合

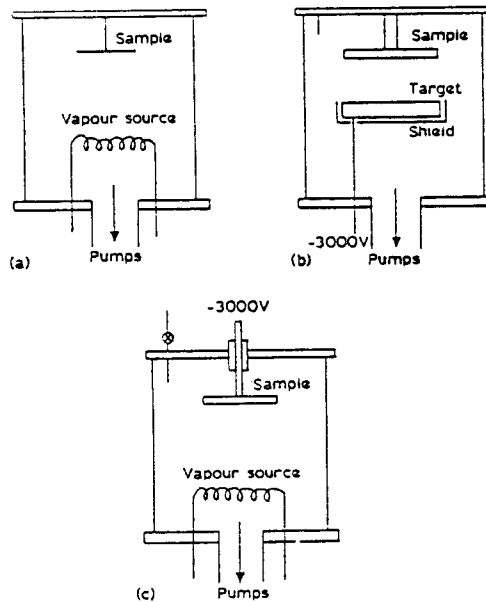


그림 23 (a) Vacuum (b) Sputtering (c) Ion plating

物등을 加熱蒸發시켜, 蒸發된 金屬을 基材表面에 코팅시켜 薄膜을 만드는 방법이다. 眞空蒸着法은 加熱方法에 따라 抵抗加熱증착법, 電氣비임증착법, 眞空아크 증착법, 레이저증착법등이 있다.

眞空蒸着法은 高融點金屬이나 복잡한 合金의 증착이 곤란하나, 증착재료의 제약이 적고, 基材의 온도가 낮고, 장치가 간단하며, 또한 不純物의 混入이 적은 특징을 갖고 있다. 用途로는 주로 태양전지, 전극, 磁氣메모리등의 제조에 이용된다.

(2) 스퍼터링法(sputtering method)

$10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torr의 眞空에 Ar 가스를 注入하여 글로우放電(glow discharge)시키면, 이온화된 Ar 가스가 電界에 加速되어 타겟(target)材料(-극)에 충돌하여 金屬 타겟 原子를 蒸發시켜, 基材에 부착시키는 방법이다.

분위기 가스로 反應性 가스를 이용함으로써, 타겟재료의 酸化物, 窒化物, 炭化物膜을 형성할 수 있으며, 타겟재료를 변화시킴으로서 다양한 被膜生成이 가능하다. 비교적 낮은 온도에서 高融點物質의 被膜이 생성되며, 密着強度가 크고, 넓은 면적에 균일한 被膜生成이 가능하며, 조작이 간편하다.

(3) 이온플레이팅法(ion plating method)

PVD法에서 가장 많이 사용하는 방법으로, 眞空蒸着法과 유사하며, 眞空容器에서 증발시킨 물질을 이온화시켜 基材위에 薄膜을 만드는 방법이다.

이온플레이팅法에는 直流放電式(mattox法), 高調波方法, ARE法(activated reactive evaporation), HCD法(hallow cathod discharge), 이온 비임에피택시얼法等이 있다.

8. 形狀化 技術

形狀化 技術에는 여러가지 방법이 있지만, 주로 基質(matrix)의 補强材로서 強度를 향상시키는데 이용되는 材料의 纖維化와 최근 微細氣孔의 制御로 새로운 技能을 가지는 多孔質세

라믹化에 관하여 간략히 論하고자 한다.

8.1 纖維化

세라믹스의 纖維化 方法은 크게 溶融法과 有機質先驅體(precursor) 分解法이 있다.

(1) 溶融法

세라믹섬유를 大量으로 값싸게 製造하는 방법으로, 이것은 高溫의 融液을 여러가지 방법으로 紡絲(spinning)시키는 것이다. 이 방법을 이용한 섬유로는 玻璃섬유, 玻璃울, 岩綿, 알루미나실리케이트, 실리카, 알루미나, 티탄 산칼륨, BN섬유 등이 있으며 대표적인 製造工程 및 纖維化 裝置를 그림 24와 그림 25에 나타내었다.

(2) 有機質 先驅體 分解法

有機金屬化合物을 溶液상태에서 반응시켜, 纖維化한 후 약 1000°C이상에서 燒成, 分解하여 세라믹섬유를 제조하는 것이다.

(가) 알루미나섬유( $Al_2O_3$ )

알루미늄鹽의 水溶液에 폴리에틸렌 산화물 등의 水溶性 高分子를 혼합시켜 粘性을 부여한다. 여기에 알루미나섬유의 強度를 향상시키기 위하여 硅素化合物을 加한후이 수용액을 微細하게 流出시키면서 高速蒸氣로 섬유화시켜, 이 有機物섬유를 1000°C이상에서 燒成하여 알루미나섬유를 제조한다.

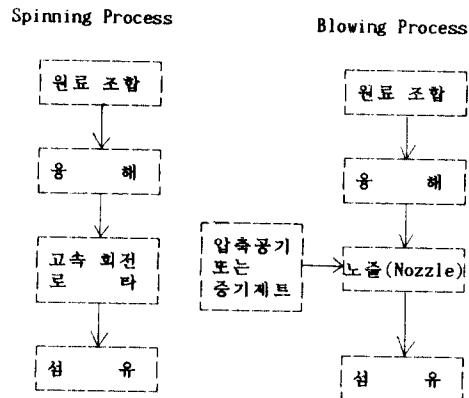


그림 24 纖維化 제조공정도

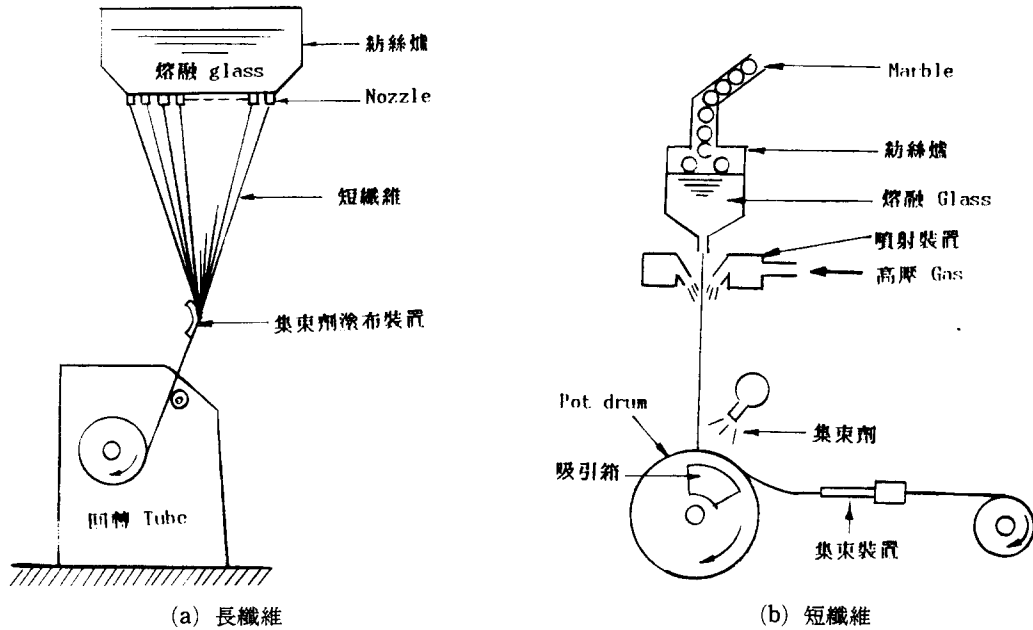


그림 25 纖維化 裝置

(나) 炭素섬유(C)

有機高分子섬유를 800~3000°C 온도에서 燒成시켜 炭化섬유와 黑鉛섬유를 만드는 것으로, 초기에는 레이온을 사용하였으나, 현재는 PAN (polyacrylonitrile)을 이용하고 있으며, 종류로는 高强度炭素섬유(HT品), 高彈性黑鉛섬유(HM品), 低彈性率炭素 및 黑鉛섬유(LM品) 등이 있다. 또 다른 방법으로는 石油피치를 사용하여 加熱紡絲하여 제조하는 방법도 있다.

(다) 炭化硅素섬유(SiC)

炭化硅素섬유로는 SiC를 함유한 高分子化合物을 重合, 紡絲, 燒成시키는 과정을 거쳐 제조하며, 사용되는 有機硅素化合物으로는 poly carbosilane이다.

이상에서 설명한 것 이외에 窒化硅素섬유, zirconia섬유, whisker 등 여러종류가 있으며, 高性能세라믹섬유재료의 전망은, 그 제조공정이 다양하고, 앞으로 素材의 機能化, 輕量化에 힘입어, 複合材料의 수요는 계속 늘어날 것이며, 새로운 工業용 素材로서 그 應用分野가 확

대되리라 본다.

8.2 多孔質化

세라믹多孔質體는 근래에 마이크로(micro) 단위의 氣空을 制御하는 기술에 의해 細空構造를 가지는 素材가 개발되어, 斷熱, 輕量, 濾過 등의 物理的 作用이외에, 吸着, 觸媒 등의 化學的 作用으로 應用擴大되고 있다.

(1) 特性에 따른 用途

세라믹多孔體는 輕量이며, 斷熱성이 좋고, 濾過能力이 있으므로, 斷熱材, 吸音材, 輕量骨材, 脫臭材, 吸濕材, 배기가스 淨化用 필터 등이 있다. 특히 高分子膜인 有機多孔體에 비하여 (가) 高溫사용가능 (나) 耐溶媒性 (다) 高强度, 高硬度 등의 특징을 가지므로, 일부는 化學工業, 生化學工業, 下水處理시설 등의 製造業과 처리시설 등에 이용되고 있으며, 최근에는 微細空의 物理的, 化學的 성질을 精確히 制御하여 化學물질의 分離, 精製, 이온交換, 觸媒

作用, 化學反應, 化學合成, 化學分析, 신물질 제조에 이용하기 위하여 多孔質體가 개발 연구되고 있다.

(2) 製造方法

粉末成形體의 燒結에 의한 多孔體의 제조는 일반적으로 水酸化物, 炭酸鹽 등의 출발原料粉體를 500~600°C에서 假燒(calcination)시킨 후, 粉碎成形하여 高溫(通常 1000°C 이상)에서 燒結한다.

유리分相·溶解에 의한 방법은 多孔質유리를 만드는 방법으로서, 適當한 組성의  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  유리를 溶解·成形시킨 후 500~600°C에서 가열시켜  $Na_2O-B_2O_3$  연속相과  $SiO_2$  연속상으로 分相化시키고, 酸에 浸漬하여  $Na_2O-B_2O_3$ 相을 溶출시키면 多孔質의  $SiO_2$  유리가 얻어진다.

Sol-Gel process法은 Metal Alkoxide 등의

표 8 細空直徑에 따른 多孔體 分類

多孔體	細空直徑(機能作用)
燒結 多孔體	0.1 ~ 600 $\mu m$
필터	0.8 ~ 400 $\mu m$
효소 고정담체	0.01 ~ 0.1 $\mu m$
미생물 고정담체	5 ~ 20 $\mu m$
습도 센서	0.1 ~ 20 $\mu m$
세라믹 Honey comb	100 Å ~ 40 $\mu m$
多孔質 유리	10 Å ~ 10 $\mu m$
Geolite	3 Å ~ 10 Å

金屬化合物을 함유한 용액을 gel化시킨 다음 加熱하여 유리 또는 세라믹을 비교적 低溫에서 合成하는 방법이다.

(3) 多空體의 分類

多空體의 分類방법은 그림 26, 표 7, 표 8과 같이 技能에 따른 분류, 製造方法에 따른 분류, 細空直徑에 따른 분류등이 있다.

9. 單結晶化 技術

單結晶分野는 현대의 高度화된 電·磁氣산업을 주도하는 尖端素材분야로서, 전자부품 및 정밀기계부품에 중요한 소재이며, 半導體, 磁性體, 誘電體, 高强度 結晶體, 보석등이 새로운 特性이 요구될 때마다 그 應用性이 증대되고 있는 추세이다.

9.1 單結晶材料의 特性

結晶(crystal)이란 構成原子나 分子등이 3次元의 周期的인 配列을 하고있는 물질이며, 예를 들어 固體物質, 金屬, 陶磁器, 岩石등의 結晶質(crystalline)이다.

結晶質의 물질은 그 물질 전체에 構成原子가 周期的인 배열을 하고 있으며, 그림 27(b)에서 나타난 것과 같이 微小한 多數의 結晶粒子가 集합한 多結晶體(poly crystal)로 되어 있다. 이에반해 유리나 플라스틱등은 非結晶(amorphous)의 물질로 構成粒子가 그림

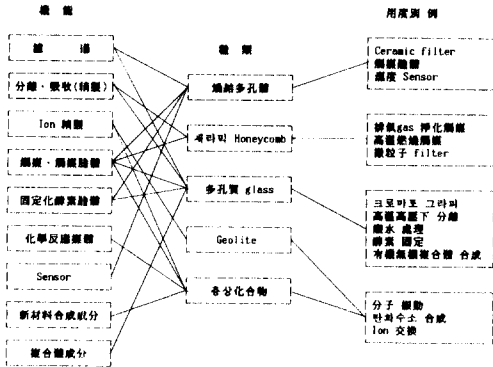


그림 26 機能에 따른 多孔體의 종류

표 7 製造方法에 따른 多空體의 分類

製造方法	種 類
1) 粉末成形體의 燒結	燒結 多孔體
2) Honey comb成形體의 燒結	세라믹 Honey comb
3) 유리의 分相·溶解	多空質 Gel
4) Sol-Gel 法	多空質 Gel 多空質 유리
5) 各種 人工 合成法	Zeolite

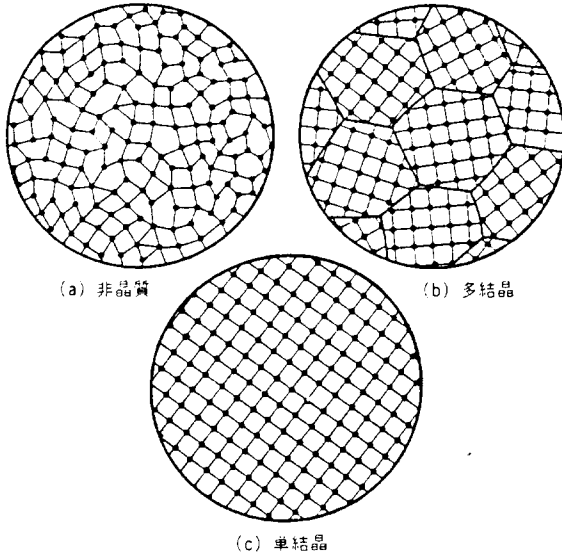


그림 27 非晶質, 多結晶質, 單結晶에서 原子配列의 形狀

27(a)와 같이 무질서(randon)한 배열을 하고 있다. 多結晶體에 있어서 結晶粒子間的 境界線을 粒境界(grain boundary)라 하며, 結晶粒子의 내부와 비교하여 原子配列이 불규칙적인 상태로 있기도 하며, 非晶質의 第二相이 존재하기도 한다.

單結晶(single crystal)에 있어서 原子配列은 그림 27(c)와 같이 물질전체에 걸쳐 周期的인 構造를 가진 것이 특징이다. 즉, 다시말하면 單結晶은 『粒境界를 갖지 않은 結晶性 物質』이다. 이와같이 물질전체를 통하여 구성원자나 분자가 三次元的으로 規則配列한 周期的 構造를 가짐으로서, 各種의 物性, 예를 들면, 屈折率, 電氣傳道率, 誘電率, 熱膨張係數등에 관하여, 결정의 軸方向에 따라, 다른 數値를 가진 異方性을 나타내며, 이 異方性을 利用하여, 光學的, 電·磁氣的 또는 機械的, 熱的 特性을 가진 高附加價値를 지닌 技能材料로서 개발되고 있다.

### 9.2 結晶의 晶出과 成長

結晶化 現象의 두가지 課程 (가) 結晶의 核

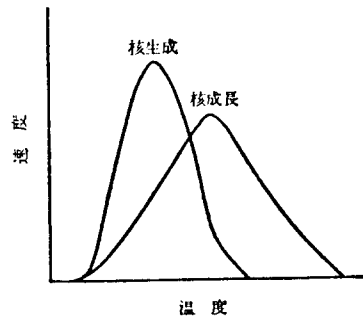


그림 28 核生成 및 核成長速度

生成, (나) 結晶의 成長으로 구분되며, 結晶化가 일어날때에는 系全體內의 局所的인 중심으로부터 결정화가 시작되어, 液相, 氣相, 또는 固相과의 境界面으로 부터 成長이 進行되어 結晶이 完成하게 된다. 上記 過程에서 結晶成長의 速度論적인 취급은 그림 28에서 나타난 바와같이 核 성장속도와 결정성장속도가 최대로 되는 온도가 존재하고, 晶出速度는 이러한 것들이 一致하는 온도에서 최대로 된다.

單結晶을 育成할 때에는 兩者의 速度關係를 고려하여 核發生이 적고, 成長速度가 큰 온도에서 성장시킨다. 그리고 種子結晶을 利用할 때에는 成長速度만 고려하면 된다.

### 9.3 單結晶의 育成法

單結晶 育成法을 原理的으로 분류하면, 氣相, 液相(溶液, 또는 融液) 및 固相으로 각각을 經由하는 方法으로 大別되고, 그 操作法에 의해서 몇가지 方法으로 細分된다. 현재까지 開發可能한 無機物質 單結晶의 主要 育成法의 種類를 표 9에서와 같이 분류하였다.

그 育成法 중 연구·실험적 단계를 지나 製品化過程에 있는 主要방법을 몇가지 소개하고자 한다.

#### (1) 水熱合成法(hydro thermal growth method)

常壓下의 물에서 거의 溶解하지 않는 물질도, 加壓高溫下에서는 溶解도가 증가하는 原理를 單結晶育成法에 적용한 方法으로, 주로 人

표 9 單結晶育成法の 分類

大分類	小 分 類	
氣相法	昇垂法	
	氣相反應法	
	化學輸送法	
液相法	水溶液法 { 蒸發法 徐冷法 環流法	
		水熱合成法 { 徐冷法 溫度勾配法
	高壓合成法	
	Gel 法	
	融液法	Bridgman 法
		火炎熔融法 (verneuil 法)
		引上法 (czochralski 法)
		浮遊帶域熔融法 (floating zone 法) { 高周波加熱法 赤外線集中加熱法
	固 相 法	再結晶法 (粒成長法)
歪燒鈍法		

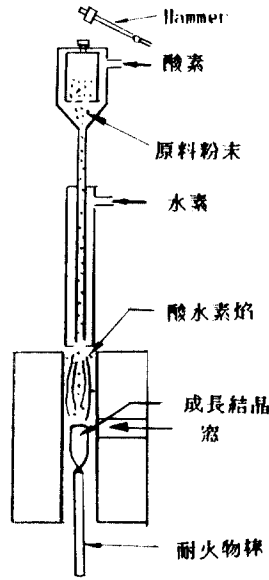


그림 29 人工水晶 合成裝置의 構造圖

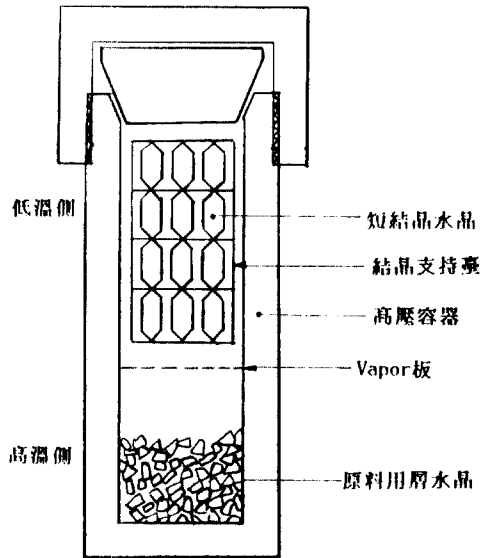


그림 30 火炎熔融法에 의한 結晶成長 裝置

工水晶의 合成法으로 널리 알려져 있다. 水熱法에 따른 水晶의 育成裝置內의 구조는 그림 29에서 나타낸 것과같이, 세로가 긴 autoclave의 下部(高溫側)에 원료의 水晶片을 놓고, 上部(低溫側)에 種子結晶을多數 매달아 놓는다. 下部에서 溶解한 원료가 對流를 따라 上部에 운반되어, 온도가 낮아짐에 따라서 過飽和도가 증가하여 種子結晶의 表面에서 결정성장을 한다.

최근 水晶과 同等한 壓電性을 가진 AIPO\*의 育成法이 연구되고 있다.

(2) 火炎熔融法(verneuil method)

酸·水素의 혼합가스중에 원료분말을 落下시

켜 溶解하여, 下部에 설치된 種子結晶위에 성장시키는 방법이며, 그 장치의 構造圖를 그림 30에 나타냈다.

공기중에서 용융시키기때문에 酸化物的 單結



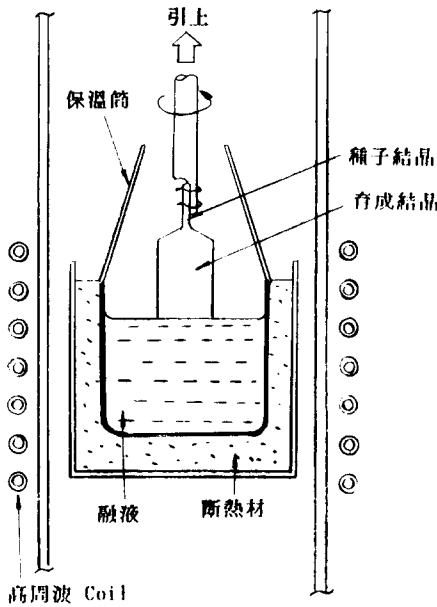


그림 31 引上法の 概略圖

晶合成에 適用되는 方法이며, 原理的으로 도가니 등의 溶器가 필요치않아, 不純物의 流入이 적다. 이 方法으로 제조되는 結晶으로서는, sapphire( $Al_2O_3$ ), rutile( $TiO_2$ ), spinel( $MgAl_2O_4$ ) 등이 있으며, 주로 合成寶石에 이용된다.

(3) 引上法(czochralski method)

도가니내에 원료를 溶融시켜 놓고, 融體表面에 種子結晶을 接觸시킨 후 회전 시키면서 서서히 끌어 당기는 方法으로 그 概略圖는 그림 31과 같다. 이 方法으로 제조되는 결정으로는 si, GaAs, GaP 등의 化合物半導體單結晶이 있으며, 酸化物에서는 GGG,  $LiTaO_3$ ,  $LiNbO_3$ , YAG 등이 公業용 기초재료로 생산되고 있다. 현재 실리콘등은 直徑 5인치, GGG 등의 酸化

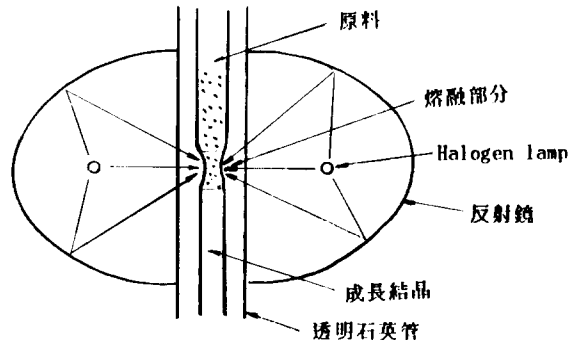


그림 32 赤外線加熱에 의한 結晶成長法の 概略圖

物은 直徑 3인치의 것이 育成되고 있으며, 또한 Sapphire基板半導體(SOS基板)用的 板狀單結晶을 개발하기 위해 EFG(edge-defined film-fed growth)法 등이 있다.

(4) 浮遊帶域 溶解法(floating zone method)

單結晶化하려는 物質을 多結晶棒을 수직으로 세워놓고, 高周波-誘導加熱爐를 이용하여 局部的으로 가열하여 溶融帶를 형성한다. 그 溶融帶를 多結晶棒에 대하여 상대적으로 이동함으로써 單結晶을 얻는 方法이다.

실리콘과 같이 半導體나 金屬 등의 경우는, 그 자신이 導電性을 가지기때문에 高周波加熱이 가능하나, 酸化物인 경우에는 導電性이 없기때문에 그림 32와 같이 할로겐 램프나 크세논 램프를 熱原으로 하는 赤外線爐에 의해 集光加熱시키는 方法도 있으며, 현재 가능한 최대 直徑은 15mm 정도 이다.

(이번 號를 마지막으로 뉴 세라믹스 工程技術의 要素 編을 마칩니다.)