

전기 전도성 TiB_2 -BN-AlN 복합체의 제조

배동식 · 한경섭 · 최상훈*

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*한양대학교 무기재료공학과

(1995년 12월 21일 접수)

Fabrication of Electrically Conductive TiB_2 -BN-AlN Composites

Dong-Sik Bae, Kyong-Sop Han and Sang-Hael Choi*

Div. of Ceram., Korea Institute of Sci. and Tech., Seoul, Korea

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ., Seoul, Korea

(Received December 21, 1995)

요 약

TiB_2 -BN-AlN계 복합체를 WC를 0~12 wt% 첨가하여 가압소결법으로 제조하였다. WC 첨가량에 대한 함수로서 소결성, 미세구조, 전기적 및 기계적 성질에 대한 영향을 고찰하였다. WC의 첨가량이 증가할수록 TiB_2 -BN-AlN 복합체와 비교하여 곡강도 값은 증가하고, 전기적 저항값은 감소하였다. WC의 첨가량이 4.3 wt%인 TiB_2 -BN-AlN 복합체의 전기적 비저항값은 $640 \mu\Omega\cdot cm$ 이었다. WC를 4 wt% 이상 첨가하여 제조한 복합체는 증착용기로 적용할 수 있었다.

ABSTRACT

TiB_2 -BN-AlN composite was fabricated with the addition of 0~12 wt% WC by HP-sintering. Their sinterability, microstructure, mechanical and electrical properties were studied as a function of the WC content. The addition of WC up to 12 wt%, increased the flexural strength and decreased electrical resistivity as compared with those of the TiB_2 -BN-AlN composites. The electrical resistivity of TiB_2 -BN-AlN composite with 4.3 wt% WC was $640 \mu\Omega\cdot cm$. It was found that the TiB_2 -BN-AlN composites with WC addition more than 4 wt% was suitable for the application to the Al evaporation boat.

Key words: TiB_2 -BN-AlN, Resistivity, WC, Evaporation boat

1. 서 론

TiB_2 -BN-AlN 복합체는 증착재료로서 뛰어난 열충격 저항성, 용융금속에 의한 뛰어난 젖음성, 짧은 열 승온 시간, 매우 높은 화학적 안정성, 낮은 수분 민감성, 일정한 전기적 성질 등의 장점이 있다.

세라믹스 증착용기의 구성상은 전도상과 비 전도상으로 대별되고, 전도상은 증착용기에 필요한 전기적 성질을 제공하고, 비 전도상은 증착용기가 견딜 수 있는 강도와 적절한 모양으로 가공할 수 있는 기계가공성을 제공한다. 알루미늄 증착용기로 사용하기 위해서는 첫째, 용융된 알루미늄에 대하여 좋은 필름 피집성이 있을 것, 둘째, 용융된 알루미늄과 반응이 최소일 것, 셋째, 용기의 구성 성분이 최소한의 증기압을 가질 것, 넷째, 전기적인 안

정성이 있을 것, 다섯째, 열손실을 최소화할 것, 여섯째, 수명예측이 가능하고, 평균수명이 길며, 저렴한 가격으로 제조할 수 있는 것이 요구된다.

TiB_2 -BN-AlN계 복합체의 구성성분 중에서 TiB_2 는 고 융점, 고 경도, 고 내마모성, 고 내식성, 전기적 전도성 및 열 전도성이 높기 때문에 절삭공구, 내마모재, 내열재, 전극재료, 금속용융용 도가니 및 금속 증착용 용기로 응용할 수 있으며, 전기적 성질과 용융 금속에 대한 내 침식성이 우수하기 때문에 금속 용융용 도가니 및 고온 진공하의 금속 증착용 용기로 사용하기 위한 재료로 주목받고 있다¹⁻⁴. BN은 열충격 저항성 및 열 전도성 우수하고, 용융된 금속에 대한 저항성 및 기계가공성이 우수하다. 또한 AlN은 용융된 금속에 대한 높은 저항성, 열적 안정성 및 열 전도성이 우수하다⁵⁻⁹. 그러나 복합

체의 조성이 모두 공유결합성의 난 소결물질이기 때문에 치밀한 소결체의 제조가 어렵다. 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 2000°C 이상으로 승온하거나, 소결조제를 첨가하여 액상을 통한 치밀화 방법등이 연구되고 있다^{10,11}.

본 연구에서 치밀한 TiB₂-BN-AlN계 복합체를 제조하기 위해서 WC를 첨가하여 그 영향을 고찰하였다. 치밀화 방법은 가압소결과 병행하여 소결조제를 사용하여 이에 대한 영향을 고찰하였다. 이때 조성의 구성비에 따른 전기적 비저항도, 기계적인 물성 및 미세구조 변화를 조사하였다. 증착용기로 응용시험은 시편을 증착기에 장착하여 증착기 내의 진공도를 10⁻⁴ torr 이하로 유지하고, 전압을 3~5 V, 전류를 30~80 A로 30초동안 인가하였다. 이때 증착용기의 표면온도와 사용횟수를 조사하였고, 증착용기로 사용할 수 있는 복합체의 조성을 선정하였다.

2. 실험방법

출발원료는 TiB₂와 BN은 Hermann C. Stack Berlin에서 생산되는 grade A, AlN 분말은 Tokuyama Soda LTD. Co.에서 제조한 것을 사용하였다. 첨가제로 사용한 WC는 평균입경이 5.3 μm이고, 순도가 99%인 상용분말을 사용하였다.

조성비에 따라 원료를 칭량하여 폴리에틸렌 용기에 알루미늄아 불과 함께 넣고 메탄올(99.9%)을 첨가하여 6시간 불 밑에서 혼합하였다. 건조는 105°C의 dry oven에서 8시간 유지하였다. 건조된 분말을 BN 슬립을 피복한 흑연 몰드에 채우고, 질소분위기 하에서 10°C/min의 비율로 1900~1950°C까지 승온하였으며, 압력은 1000°C 이상에서 가하기 시작하여 최종압력 20 MPa로 1시간 유지하여 소결하였다.

시편을 물과의 접촉을 최대한 억제하기 위해서 수작업으로 7×5×35 mm 크기로 가공하고, SiC 연마 용지를 사용하여 #1,200까지 끝마무리 하였다. 이 시편을 자체 제작한 증착기에 장착하여 전압 2~5 V, 전류는 30~100 A 범위로 변화하면서 증착을 시도하였다. 증착기의 진공도는 10⁻⁴ torr 이하이며, 상단에 알루미늄 기판을 설치하였다.

시편의 결정상 분석은 X 선 회절분석기(PW 1825/00, Phillips사)를 사용하였고, 미세구조분석은 SEM(Akashi SX-40A)과 TEM(Philips CM30)을 사용하였다. 3점 상온 강도 측정은 만능시험기(1127, Instron)로 측정하였고, 전기적 물성은 Keithley model 580 Micro-ohmmeter로

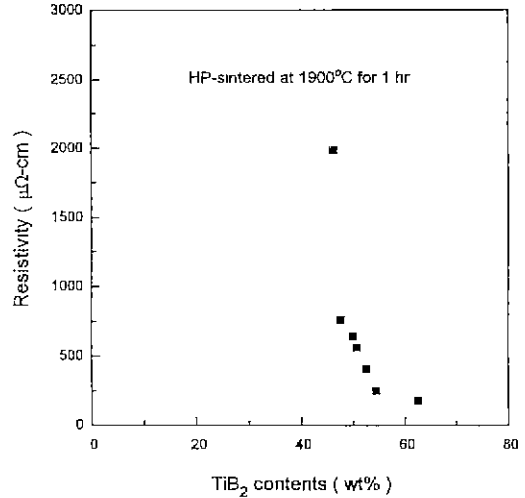


Fig. 1. Effect of TiB₂ contents on the resistivity of TiB₂-BN-AlN composites sintered at 1900°C for 1 hr. under nitrogen atmosphere

측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전도상인 TiB₂는 뛰어난 전기적 전도성, 높은 열적 저항성, 용융 금속에 대한 젖음성을 제공한다¹². 비 전도상의 하나인 BN은 기계가공성, 용융금속에 대한 저항성, 열적 전도성과 열충격 저항성을 제공한다. AlN은 용융된 Al에 대한 좋은 윌립 피침성과 최소의 반응성, 전기적인 거동의 안정성, 평균수명이 비교적 긴 특성이 있다.

증착용기로 응용하기 위해서 요구되는 성질은 전기적 저항도는 2000 μΩ-cm 이하, 곡강도는 35 MPa 이상이어야 한다¹³. 이러한 요구조건을 충족하기 위해서 조성에 대한 기본적인 연구를 행하였다.

TiB₂-BN-AlN계 복합체에서 TiB₂의 무게비가 전기적 성질에 미치는 영향은 Fig. 1과 같다. TiB₂ 무게비가 증가하면 전기적 비저항값은 감소하여 50 wt% 이상인 경우 750 μΩ-cm 이하를 나타내었다. 이러한 전기적 비저항도는 증착용기로 응용할 수 있는 범위에 속하기 때문에 TiB₂ 조성을 47~67 wt%로 선정하였다. BN의 무게비가 증가하면 기계가공성 및 전기적 비저항도는 증가하고, 기계적인 강도는 저하되어 무게비를 15~25 wt%로 하였다. AlN인 경우 무게비가 증가하면 기계적인 강도 및 전기적인 비저항도가 증가하기 때문에 10~20 wt%로 정하였다. 이러한 조성을 균일하게 혼합하여 제조한 소

Table 1. Properties of TiB₂-BN-AlN Composites Sintered at Various Temperature for 1 hour under Nitrogen Atmospheres

Sample No.	WC additive amount (wt%)	Resistivity (μΩ-cm)	MOR strength (MPa)	Relative density (%)	Sintering temp. (°C)	Solvent	Sample length (mm)
1	0	1250	56.0	89.40	1900	Methanol	15
2	5	642	85.8	97.54	"	"	"
3	8.1	525	95.2	97.79	"	"	"
4	11	438	97.2	98.30	"	"	"
5	11	≤400	143.0	98.73	1950	"	"
6	11	≥2000	161.8	98.25	"	Water	"
7	0	1543	31.9	91.99	1900	Methanol	35
8	3.8	1460	45.4	94.65	"	"	"
9	7.4	1080	46.5	95.09	"	"	"

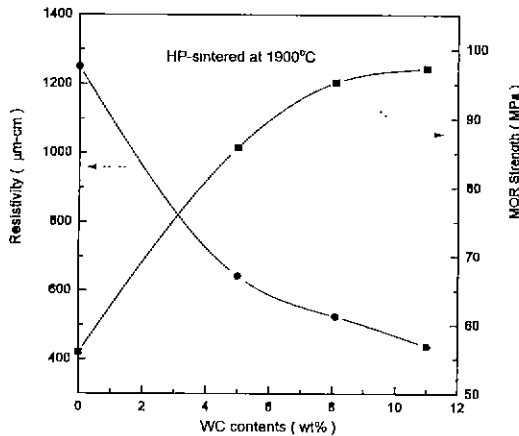


Fig. 2. Flexural strengths and electrical resistivity of TiB₂-BN-AlN composites as a function of the WC content.

결체의 상대밀도가 95% 이상이 되면 증착용기로 적용할 수 있다⁷⁻⁹⁾.

본 연구에서는 TiB₂/BN/AlN=10/5/4를 기본조성으로 정하고, WC를 치밀화 조제로 첨가하여 복합체를 제조하였으며, 제조조건 및 물성 측정값은 Table 1과 같다. 소결조건은 WC를 첨가하여 질소분위기하 1900~1950°C에서 20 MPa의 압력으로 1시간 유지하여 가압소결하였다. 상온 3점 곡강도값과 전기적 비저항도는 소결체를 가압방향의 수직방향으로 절단하여 측정하였으며, WC의 영향은 Fig. 2와 같다. WC의 첨가량이 증가함에 따라 전기적 저항도는 감소하고, 3점 곡강도는 증가하였다.

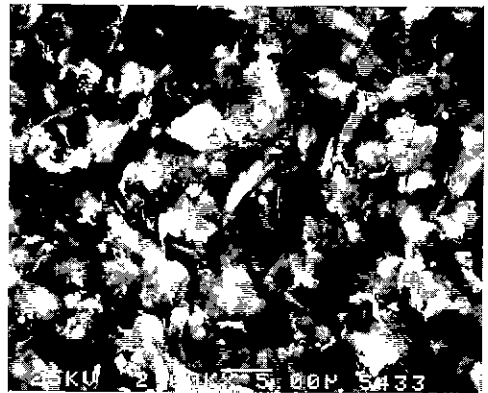


Fig. 3. Fracture surface of TiB₂-BN-AlN composite with 7.7 wt% WC sintered at 1900°C for 1 hour under nitrogen atmosphere.

이때 파면의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. 관찰의 입자들이 전체적으로 분포되어 있고, 큰 기공은 보이지 않는다. TiB₂-BN-AlN계 복합체에서 미세구조를 좀 더 자세히 조사하기 위해서 투과전자현미경으로 관찰하였는데 전체적인 미세구조는 Fig. 4(a)와 같다. 복합체의 각 구성성분들의 분포상태는 불균일하고, 구성성분들은 분리하여 존재하는 것을 볼 수 있다. 화살표로 표시한 부분을 더욱 확대한 미세구조와 그때의 구성성분을 EDS로 조사한 결과는 Fig. 4(b)와 (c)이다. 미세구조는 각상의 경계가 뚜렷하고, 아래 화살표 부위는 Ti가 풍부한 영역이고, 위의 화살표 부위는 Al이 풍부한 영역으로서 구성성분 사이에 고용체

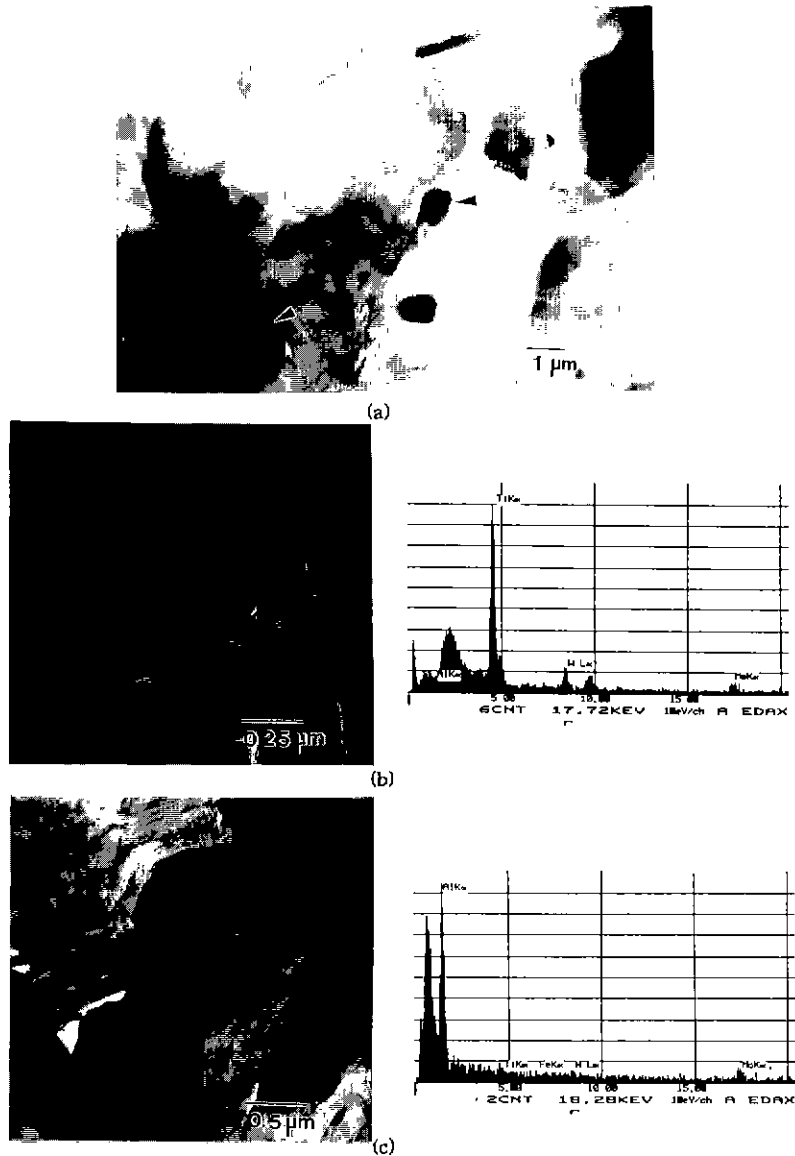
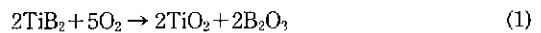


Fig. 4. TEM micrographs and EDS of TiB₂-BN-AlN composites sintered at 1900°C for 1 hr. with 4.5 wt% WC. a) low magnification, b) and c) high magnification.

가 형성되지 않은 것으로 나타났다. 소결온도의 영향은 1900°C에서 1950°C로 증가할 경우 3점 강도는 증가하고, 전기적인 저항도는 감소하는데 이것은 높은 온도일 수록 치밀화가 많이 진행되었기 때문이다. 또한 동일한 조건에서 분말을 혼합시 물을 사용한 경우는 메탄올을 사용한 경우보다 기계적인 강도는 증가하였지만, 전기적 비저항도가 높기($\geq 2000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) 때문에 증착용기로 사용하기에는 부적당하였다. 이러한 현상은 물과 복합체 조성

사이에 산화반응이 진행되어 산화물이 생성되고, 이 산화물층이 전기적 저항도를 급격히 증가시키는 것으로 알려져 있다^{2,10)}. 특히 고온에서 TiB₂는 산소에 노출되면 쉽게 다음과 같은 산화 반응이 발생하게 된다¹³⁾.



800°C 이상에서는 TiO₂는 루틸, B₂O₃는 비정질상으로 존재하는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 또한, 이러한 산화물층의

Table 2. Properties and Results of TiB₂-BN-AlN Composites After Evaporation Test.

Sample	WC additive amount (wt%)	BN/AlN ratio	Resistivity (μΩ-cm)	Current (A)	Voltage (V)	Specimen surface temp. (°C)	Remarks
10	4	1.25	1960	34	3.53	850	20 recycle crack-free
11	7.7	1.25	1460	37	3.7	1200	2 recycle crack
12	4.3	1.33	640	64	3.4	1200	20 recycle crack-free
13	8.3	1.33	714	60	3.2	1300	—
14	0	2	1410	43	4.5	1337	2 recycle crack
15	4.5	2	900	55.6	3	1300	20 recycle crack-free

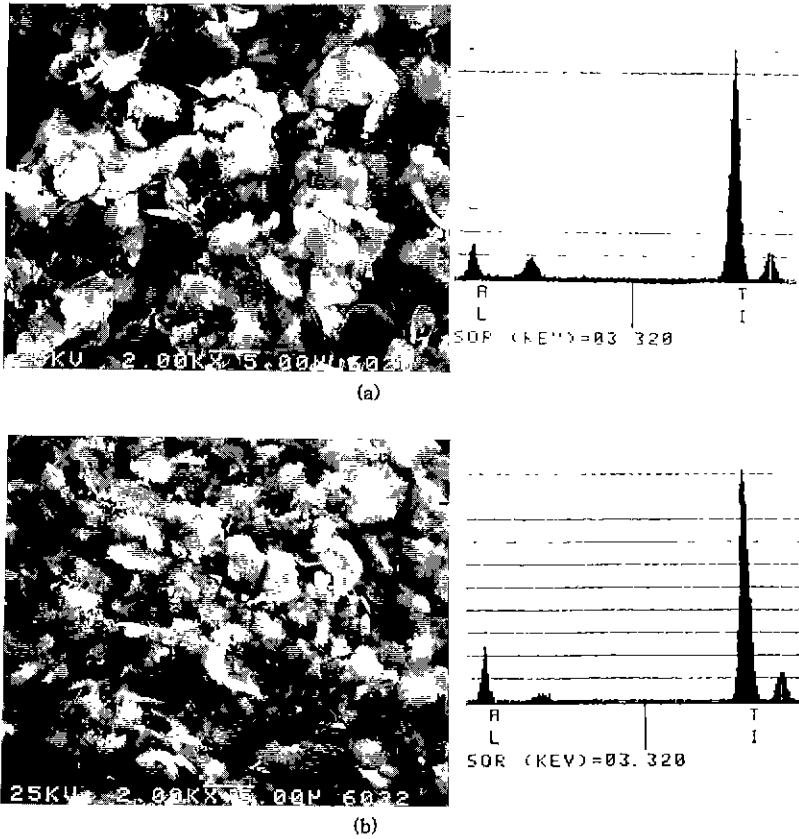


Fig. 5. Fracture surfaces and EDS analysis of TiB₂-BN-AlN composites sintered at 1900°C for 1 hour under nitrogen atmosphere; (a) before test, (b) after test.

형성으로 물질이동시 증발-응축 기구나 표면확산 기구를 증가시켜 치밀화를 저해하고¹²⁾, 용융도가나로 사용시 용융금속의 젖음성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다^{12,14)}. 따라서 증착용기로 적용하기 위해서는 가능한 물의 접촉을 억제하여 산화층 유입을 방지하는 것이 바람직하여 시편가공시 냉각수의 접촉을 피하기 위해서 수작업으로 제조하였다.

또한 제조한 시편을 실제 증착기에서 응용하기 위하여 시편을 길게 제조할 필요가 있다. 이때 시편의 길이는 증착기의 전극사이의 거리가 35 mm이기 때문에 이보다 길어야 한다. Table 1과 같은 조건으로 소결을 시도하였으나, 치밀화가 잘 진행되지 않아 강도는 낮아지고, 전기적인 비저항도는 높게 나타났다. 이것은 시편크기가 길어지면 가압소결시 압력분포 및 온도분포의 구배가 발생하여 전체적인 밀도의 저하를 초래하였기 때문으로 보인다. 또 다른 물성저하의 원인으로서는 가압소결한 시편을 강도 측정을 할 경우 압력방향의 수직방향의 수평방향보다 강도가 저하되는 경향이 있다. 이러한 이유로 실제 응용시편으로 사용하기 위해서는 소결강도를 증가시키고, 전기적 비저항도를 감소시키는 것이 필요하여 TiB_2 의 구성비를 60~67 wt% 범위로 높이고, 비전도상인 BN, AlN의 비를 낮추고, BN/AlN의 비율을 1.25~2로 변화하여 복합체를 제조하였고, 이때 물성과 증착용기로 적용한 결과는 Table 2와 같다. 제조한 시편을 진공 증착기에 장착하여 진공도를 10^{-4} torr 이하로 만든 후 전압 3~5 V, 전류 34~64 A로 변화하면 증착 용기의 표면온도가 850°C 이상으로 발열하였다. 알루미늄을 증착하기 위해 요구되는 증착용기의 표면온도는 진공도에 따라 다르지만 10^{-1} torr 이하의 진공인 경우 표면온도가 1200°C 이상일 경우 증착이 진행되었다. 일단 증착이 진행되면, 알루미늄이 증발하여 증착기 상단에 설치한 알루미늄 기판에 균일하게 피복되었다.

TiB_2 -BN-AlN 복합체에서 BN/AlN의 비가 2가 되는 조성으로 제조한 증착용기의 알루미늄 증착시험을 행하기 전과 후의 시편의 표면 미세구조와 EDS 분석 결과는 Fig. 5와 같다. 증착 후의 파면사진은 파면의 표면에서 근접한 부위를 본 것이다. EDS로 분석 결과 Al의 비율이 12 wt%에서 15 wt%로 증가한 것은 증착시 용융 알루미늄이 기공속으로 침투한 것으로 사려된다. 이러한 알루미늄의 침투는 복합체와 열팽창계수의 차이로 인하여 균열의 발생원인이 되기 때문에 억제하는 것이 좋다¹⁵⁾.

본 연구에서는 WC를 첨가하여 TiB_2 -BN-AlN 복합체 제조를 시도한 결과 상대밀도 95% 이상, 전기적 비저항도 $2000 \mu\Omega\text{-cm}$ 이하를 나타내고, 이를 이용하여 증

착시험을 20회 반복하였으나 균열은 발생하지 않는 소결체를 제조하였다.

4. 결 론

TiB_2 -BN-AlN 복합체를 WC를 소결조제로 첨가하여 온도 1900~1950°C에서 20 MPa의 압력을 가하여 제조하였다. 제조한 복합체의 조성은 TiB_2 가 45~67 wt%, BN이 15~25 wt%, AlN이 10~20 wt%, WC는 4~12 wt%이었다. 이때 복합체를 구성하고 있는 TiB_2 , AlN, BN 조성비와 소결조건등을 변화하면 전기적 저항도는 170~2000 $\mu\Omega\text{-cm}$, 3점 곡강도는 35~165 MPa 범위였다. TiB_2 의 조성비가 증가하면 강도값은 증가하고, 전기적인 비저항도는 감소하였다. 또한, BN, AlN의 조성비의 증가로 인하여 기계가공성 및 전기적 저항도는 증가하고, 상온 강도는 감소 하였다.

TiB_2 를 65.2 wt%, BN를 17.4 wt%, AlN를 13.1 wt%, WC를 4.3 wt%로 조합하여 1900°C에서 20 MPa의 압력을 가하여 제조한 시편을 $7 \times 5 \times 35$ mm의 크기로 가공하여 전기적 비저항도를 측정된 값은 $640 \mu\Omega\text{-cm}$ 이고, 이를 증착기에 장착하여 전압 3.4 V, 전류 64 A로 30초 동안 인가한 경우 복합체의 표면온도가 1200°C로 발열하였다. 이때 증착용기내의 진공도를 10^{-1} torr 이하인 경우 복합체위에 남아 둔 알루미늄 분말이 용융 후 증발하여 증착기 상단에 설치한 알루미늄 기판에 균일하게 피복되었으며, 이러한 시험을 20회 반복하였으나 균열 발생이 없었다.

감사의 글

본 연구는 국민은행과 동일세라믹의 지원으로 수행한 것입니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Bellosi, T. Graziani, S. Guicciardi and A. Tampieri, "Characteristics of TiB_2 Ceramics," ISIRIM.
2. S. Baik, and P.F. Becher, "Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), 527-530 (1987).
3. S. Hayashi, Y. Kobayahi and H. Saito, " TiB_2 - B_2C Composites Pressureless-Sintered Using Ni and C as Densification Aids," *J. Ceram. Soc Jpn.*, **101**(2), 154-158 (1993).
4. L.G. Boxall, A.V. Cooke, and H.W. Hayden, " TiB_2 Ca-

- those materials: Application in conventional VSS cells," in *Light Metals*, The Metallurgical Society/AIME, pp. 573-88, (1984).
5. US Patent, NO. 4,514,355.
 6. US Patent, NO. 3,544,486.
 7. 日本特許 NO. 昭61-130437.
 8. 日本特許 NO. 平1-129937.
 9. US Patent, NO. 4,795,723.
 10. M.K. Ferber, P.F. Becher, and C.B. Finch, "Effect of Microstructure on the Properties of TiB_2 Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1), C2-C3 (1983).
 11. V.J. Tennery, C.B. Finch, C.S. Yust, and G.W. Clark, "Structure-Properties Correlations for TiB_2 -based Ceramics Densified Using Active Liquid Metals, in *Science of Hard Materials*," Ed. Viswanadham *et al.*, Plenum, New York, pp. 891-909 (1993).
 12. V. Ghetta, N. Gayraud and N. Eustathopoulos, "Wetting of iron on Sintered TiB_2 ," *Solid State Phenomena*, **25/26**, 105-114 (1992).
 13. A. Tampieri, A. Bellosi and V. Bladini, Oxidation Resistance of Si_3N_4 - TiB_2 Composites, in "Advanced Structural Inorganic Composites," Ed. P. Vincenzini, Elsevier Sci. & Pub., B.V., pp. 408-420, 1991.
 14. C.B. Finch and V.J. Tennery, "Crack Formation and Swelling of TiB_2 -Ni Ceramics in Liquid Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(7), C-100 (1982).
 15. R.C. Dorward, "Aluminum Penetration and Fracture of Titanium Diboride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1), C-6 (1982).