

질화규소산화막의 균열 및 박리해석

최 두 진

한국과학기술원 무기재료연구실

(1989년 1월 27일 접수)

Interpretation of the Cracking and Lifting of the SiO₂ Film Formed on Si₃N₄

Doo Jin Choi

Inorganic Materials Lab., KAIST

(Received January 27, 1989)

요 약

CVDSi₃N₄의 고온산화(1000-1400°C) 후 상온으로 냉각시 결정질산화막(크리스토파라이트)과 CVDSi₃N₄(α-Si₃N₄)의 열팽창차이에 기인되는 저장탄성변형에너지는 막의 균열과 SiO₂/Si₃N₄ 계면박리를 통해 방출된다. 막의 균열에 의해 방출되는 저장탄성변형에너지를 전체저장탄성변형에너지로 나눈값에 해당하는 분율방정식 (1/n)은 사각균열모형을 가정하여, 다음과같이 유도되었다.

$$1/n = \{8 \gamma (1-\nu)^2\} / (\Delta L^2 dE)$$

분율방정식은 본실험에서 관찰된 SiO₂/Si₃N₄ 계면박리현상의 타당성을 제시해 주고 있다.

ABSTRACT

The stored elastic strain energy due to the thermal expansion mismatch between the thermally oxidized crystalline layer (cristobalite) and CVD Si₃N₄(α-Si₃N₄) on cooling from high oxidation temperature (1000-1400°C) to room temperature, releases through the cracking of film and lifting at the SiO₂/Si₃N₄ interface. The rational equation (1/n) which corresponds to the ratio of the relaxation of the stored elastic strain energy due to cracking of film to the total energy, is derived under the assumption of the square crazed pattern, as follow.

$$1/n = \{8 \gamma (1-\nu)^2\} / (\Delta L^2 dE)$$

The rational equation suggests the reason for the lifting at the SiO₂/Si₃N₄ interface which was observed in this research.

1. 서 론

질화규소는 산화저항성, 열충격저항성, 고온강도, 내산

및 내식성 등이 뛰어난 물질로 gas turbine을 비롯한 고온구조재료로서의 응용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나, 질화규소는 1,000°C 이상의 고온산화분위기

에서 열역학적으로 불안정하여, 표면이 규산질산화막으로 산화되고, 그 산화막은 보호막형태로서 더 이상의 산화를 지연시켜주는 효과를 갖는다.¹⁾ 이러한 보호산화막이 gas turbine과 같이 많은 불순물(Na, Ca, K ...)을 내포하는 분위기에서 1,000°C 이상으로 장시간 가열되면, 결정화가 촉진되어 상온으로 냉각후 H₂O를 포함하는 대기 또는 분위기에 놓이게 되면 stress corrosion에 의해 결정질규산막이 균열 및 박리되어 SiO₂/Si₃N₄ 계면이 노출되고, 더 이상의 산화가 일어나 질화규소의 산화저항성을 떨어뜨리는 결과를 가져온다.²⁾

본 논문에서는 고온에서 형성된 결정질규산막이 왜 SiO₂/Si₃N₄의 계면박리현상을 보여주는가에 대한 응력해석을 고찰해 보았다.

2. 실험방법

시편준비 및 산화방법은 Choi와 Scott²⁾에 의해 보고된 바와같이, General Electric사 연구실에서 1mm 정도로 화학증착된 CVDSi₃N₄(α -Si₃N₄) 시편을 1cm×1cm 정도로 절삭 및 거울같이 연마한 후, 반도체등급으로 세척된 시편을 사용하여, 1,000에서 1,400°C 범위로 가열된 알루미늄반응관(99.5% Mcdanel Co.)에서 고순도의 공기(99.99%)를 주입시켜 산화시켰다.

이렇게 성장된 결정질산화막은 광학현미경, SEM, XRD에 의해 분석되었고, 막의 두께는 Ellipsometer(Gaertner Co., model L-117)로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

1,000-1,400°C 범위에서 성장된 산화막을 XRD로 분석한 결과 Cristobalite의 (101) peak 만이 검출되었다. 고로, 결정화된 산화막은 (101)으로 배향된 결정으로 생각된다.

0.3 μ m 이상으로 두꺼운 결정질산화막은 H₂O를 포함하는 대기중에서 stress corrosion에 의해 균열 및 박리되었으며, 광학현미경으로 관찰된 예는 Fig.1과 같다. 또한, SEM에 의해 관찰된 예는 Fig.2와 같으며, 균열 및 SiO₂/Si₃N₄ 계면의 박리현상을 잘 보여주고 있으며, 균열과 계면박리의 방향이 90°를 이루는 사실을 XRD결과와 관련지어 해석해 볼때, 균일된 결정면은 {110} 결정면 중의 하나였다고 생각된다. 왜냐하면, SiO₂결정의 기본결정

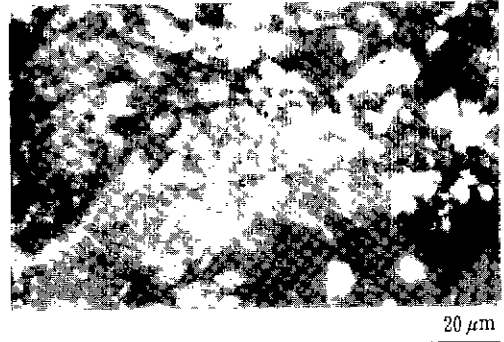


Fig.1. Optical micrograph (reflected) thickness of the film was 5,180 Å after oxidation for 8.5 hr at 1,250 Å under dry air atmosphere. The white colored area shows the crazed and lifted crystalline layer.



Fig.2. Scanning Electron micrograph (60° tilt) the crazed layer lifts off and exposes the bare silicon nitride for further oxidation. Oxidation condition for this sample was for 48 hours long at 1,300°C under dry air atmosphere.

구조는 FCC 구조로 Cubic system에 해당하므로, {110} 결정면들은 서로 90°로 직교하기 때문이다.

균열 및 계면박리현상은 Choi와 Scott²⁾, Davidge et al.³⁾에 의해서 보고된 바와같이 산화후 상온으로의 냉각시 유발되는 질화규소의 결정질산화막 즉, cristobalite와 α -Si₃N₄의 열팽창계수 차이에 의해 형성되는 저장탄성변형에너지(stored elastic strain energy)의 방출에 기인된다.

단위체적당의 저장탄성변형에너지, U는 다음과 같다.

$$U = \text{저장탄성변형에너지/단위체적}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sigma \epsilon / 2 \quad \dots\dots\dots (1) \\
 &= \sigma^2 / 2 E
 \end{aligned}$$

여기서, σ 는 응력,
 ϵ 는 변형,
 E 는 탄성률 이다.

본 실험의 경우와 같이, 기관의 두께(1mm)에 비해 아주 얇은 산화박막(1 μ m)을 생각할때, Fig.3 과 같이 1,000 $^{\circ}$ C 이상의 고온산화로부터 상온으로 냉각시 발생하는 기관과 산화막의 열팽창차이에 의해 수반되는 변형, ΔL 은 거의 모두 산화막에 의한 것으로 볼 수 있다. 이때의 응력은 Plane stress로 가정되며,

$$\begin{aligned}
 \sigma &= E \epsilon / (1 - \nu) \quad \dots\dots\dots (2) \\
 &= E \Delta L / (1 - \nu)
 \end{aligned}$$

와 같고, 여기서, ν 는 Poisson의 비에 해당한다.

위의 공식 (1)과 (2)로부터, 단위 체적당의 저장탄성변형에너지는,

$$U = 0.5 E (\Delta L / (1 - \nu))^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

와 같다.

수식화를 위해, 균열된 모형을 Fig.4와 같이 가정하면, 결정질산화막의 표면으로부터 SiO₂/Si₃N₄계면까지의 균열에 의해 생성되는 표면적 C는 다음과 같다.

$$C = 4 dt \text{ (for each block)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

여기서, d는 단위사각면의 모서리의 길이이고, t는 산화막의 두께에 해당한다.

기관의 단위면적을 A라고 할때, 단위사각면의 수는 A/d²에 해당한다. 고로, 기관위에 형성된 결정질산화막이 균열됨으로써 생성되는 전체표면에너지 S는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 S &= C \gamma A / d^2 \quad \dots\dots\dots (5) \\
 &= 4 t \gamma A / d
 \end{aligned}$$

여기서, γ 는 단위면적당의 표면에너지이다.

0.3~0.7 μ m의 두께를 갖는 결정질산화막에 대해 광학현미경 및 SEM으로 관찰된 d값은 5~7 μ m이었다. 이 값은 Ogbugi et. al.⁶⁾이 단결정 α -SiC를 1,500 $^{\circ}$ C에서 48 hr. 동안 산화시킨후 광학현미경으로 관찰한 사진을 근거로해서 계산되는 값(약 7 μ m)과 비교적 일치하나, α -SiC의 경우 d값이 본 실험의 CVDSi₃N₄(α -Si₃N₄)의 경

우보다 약간 큰 이유는 α -SiC⁶⁾와 크리스토타라이트의 열팽창차이가 본 실험의 경우보다 20%정도 작기때문인 것으로 보인다. 또한, Davidge et. al.³⁾이 1,400 $^{\circ}$ C에서 24 hr 동안 비교적 다공질의 RSSN(반응소결절화규소, 밀도=2.5 g/cm³)을 산화시킨후 관찰한 SEM 사진을 근거로 계산한 값은 20 μ m 정도였다.

Fig.1과 Fig.2에서 보는 바와같이, 균열 및 계면박리의 두 과정이 발생하는 것으로 보아 표면적 C를 생성하는 균열에 의해 방출되는 저장탄성변형에너지는 전체저장값의 일부에 해당된다. 고로, 균열에 의해 방출되는 저장탄성변형에너지의 전체저장값에 대한 분율(1/n)은 공식 (1)과 (5)로부터, 다음과 같이 표현된다.

$$UAt/n = 4 \gamma At/d \quad \dots\dots\dots (6)$$

여기서, 1/n는 균열에 의해 생성되는 전체표면에너지(S)를 전체저장탄성변형에너지로 나눈 분율에 해당한다.

다시, 분율 1/n은 공식 (3)과 (6)으로부터,

$$1/n = \{8 \gamma (1 - \nu)^2\} / (\Delta L^2 d E) \quad \dots\dots\dots (7)$$

와 같다.

만일, ΔT (=산화온도-상온)를 1,100 $^{\circ}$ C로 잡고, Fig.3으로부터, ΔL 을 계산하면 약 0.011에 해당한다. XRD 분석결과에 따라, 본 실험결과로 나타난 파괴면은 {110}에 해당하며, Davidge⁷⁾에 의해 보고된 SiO₂단결정의 {110}결정면에 해당하는 평균표면자유에너지(γ_s), 0.87 J/m²와 Wagstaff⁸⁾에 의해 보고된 Cristobalite의 E 및 ν

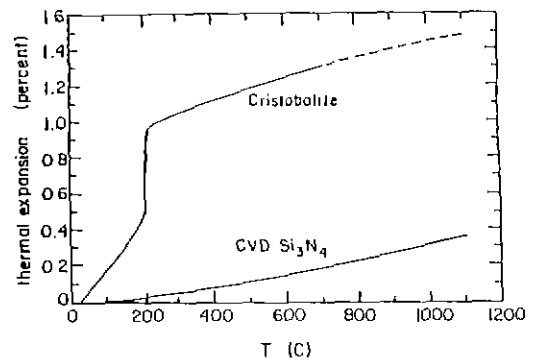


Fig.3. Thermal expansion curves of the crystallized oxidation product (cristobalite)⁴⁾ and substrate (CVDSN)⁵⁾

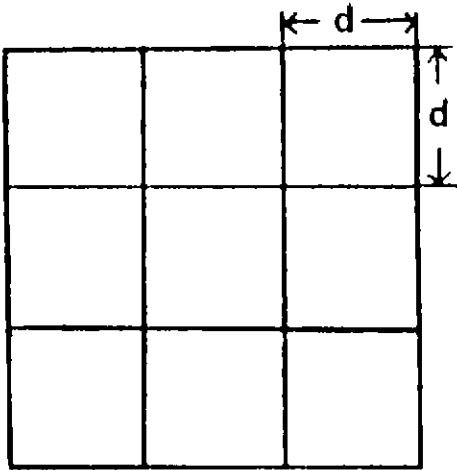


Fig. 4. Square crazed pattern.

값, 10^{11} N/m² 및 0.2와 본 실험에서 현미경관찰을 통해 얻어진 평균 d 값, 6 μm를 공식 (7)에 대입하면, 분율 (1/n)은 약 1/16로 계산되나, Wiederhorn⁹⁾에 의해 보고된 N₂분위기하에서의 SiO₂유리의 파손표면에너지(γ_f), 4.32 J/m²를 공식 (7)에 대입해서 계산해보면, 1/3에 해당한다. 참고로, γ_f가 γ_s보다 높은 이유는 γ_s는 순수한 열역학적결합에너지에서 비롯되기 때문이다. 본 실험에서는 이미 보고한 바와 같이²⁾, 수분을 포함하지않는 건조한 분위기에서는 산화 및 냉각후에도 파손에 해당하는 균열이 없다가 수분을 포함하고있는 분위기, 또는 대기중에서 응력부식에 의해 균열 및 박리되는 것으로 보아 위의 1/3 값은 N₂분위기하에서의 γ_f값에 대한 것이므로, 본 실험의 대기응력부식상태하에서는 crack tip에서의 화학반응(Si-O-Si+H₂O → Si-OH+OH-Si)에 의한 bond breaking을 전제로 하고있기 때문에, 질소분위기하에서 측정된 γ_f 값을 그대로 적용하는 데는 무리가 있다^{10,11)}. Davidge⁷⁾에 의하면, 산화물이 수분이 내포된 응력부식상태에 놓이게 되면 화학반응을 전제로한 bond breaking이 일어나기 때문에 순수한 γ_f보다는 γ_s쪽에 가까운, 낮은 파손표면에너지가 얻어질 수가 있다고 보고하고 있으나, 시편에 결려있는 하중과 습도의 다소에 따라서도 그 값이 달라지기 때문에 정확히 정의하는데는 어려움이 있다. 고로, 본 실험에서 유도 및 고찰된 1/n에 대한 공식 및 계산은 γ를 보다 정확히 정의함으로써, 정확한 계산에 도달할 수 있다.

부연하여, 본 실험의 대기응력부식상태에서 표면적 C를 생성하기 위해 방출되는 저장탄성변형에너지는 1/n에

해당하고, 그 나머지 (1-1/n)는 균열된 막의 계면박리를 발생시키는데 소요된다.

마지막으로 계면박리현상은 질화규소분말의 소결이나 결합에 의해 얻어지는 RSSN 또는 RBSN 과 같은 비교적 다공질의 구조물을 1,000°C 이상으로 장시간 가열 및 냉각후 구조물의 붕괴(disintegration)의 중요한 요인이 될 수 있다.

4. 결 론

CVDSi₃N₄는 고온산화(>1,000°C)에 의해 다결정질의 cristobalite로 형성된 산화막이 형성되고, 상온으로의 냉각시 결정질산화막과 CVDSi₃N₄의 열팽창차이에 의한 저장탄성변형에너지가 축적되고, 대기응력부식상태에 놓이면 균열평균 d 값은 6 μm이었다. 열팽창차이에서 비롯된 저장탄성변형에너지는 막의 균열 및 계면박리를 통해 방출되며, 그 계산식이 Plane stress와 사각균열모형을 가정하여 아래와 같이 분율방정식으로 유도 되었다.

$$\frac{1}{n} = \frac{\text{균열에 의해 방출되는 저장탄성변형에너지}}{\text{전체 저장탄성변형에너지}} = \frac{8\gamma(1-\nu)^2}{(\Delta L^2 d E)}$$

REFERENCES

1. S.C.Singhal, "Oxidation of Silicon Nitride and Related Materials", pp.607-626 in Nitrogen Ceramics, ed. by F.L.Riley (1976).
2. Doo Jin Choi and William D.Scott, "Devitrification and Delayed Crazing of SiO₂ on Single Crystal Silicon and Chemically Vapor Deposited Silicon Nitride", *J. Am. Cer. Soc.*, **70**(10)c-269-272 (1987).
3. R.W.Davidge, A.G.Evans, D.Gilling and P.R.Wilyman, "Oxidation of Reaction Sintered Silicon Nitride and Effects on Strength", pp.329-343 in Special Ceramics 5 ed. by P.Popper (1972).
4. Y.S.Toulskiar, R.K.Kirby, R.E.Taylor and T.Y.R.Lee, pp.350-357, 873, 1140 in Nonmetallic Solids in Thermophysical Properties of Matter-13; Thermal Expansion, Plenum press.
5. R.A.Tanzilli, J.J. Gebhardt, J.D.Andrea, C.

- Dulka, J.Hanson and R.Kreitz, pp.3-21, Processing Research on Chemically Vapor Deposited Silicon Nitride, G.E Tech.Report (1979).
6. L.U.Ogbuji, A.H.Heuer and T.E.Mitchell, "Growth of Spherulitic SiO₂ During Oxidation of Silicon Carbide", *J. Am. Cer Soc.*, **62**(5-6) back cover photo (1979).
 7. R.W.Davidge, p.77 in Mechanical Behavior of Ceramics ; Combridge Solid State Science Series, ed. by R.W.Chan, M.W.Thomson and I.M. Ward, Cambridge University Press (1979).
 8. F.E.Wagstaff, "Metastability of High Cristobalite in Vitreous Silica", *Phys and Chem of Glass*, **10** (1) 50-53 (1969).
 9. S.M.Wiederhorn, pp.503-25 in Materials Science Research, V.3, ed. by W.W.Kriege, and H. Palmour, Plenum press (1966).
 10. R.H. Doremus, "Static Fatigue", in Glass Science, pp.296-309, Wiley Inter. Pub. (1973).
 11. T A.Michalske, "A molecular interpretation of Stress Corrosion in Silica", *Nature*, **295**(11) 511-512 (1982).