

저압화학기상증착법에 의한 Si_3N_4 내산화·내마모 코팅

이승윤·김옥희·예병한*·정 발*·박종욱

한국과학기술원 재료공학과

*국방과학연구소

Si_3N_4 Coating for Improvement of Anti-oxidation and Anti-wear Properties by Low Pressure Chemical Vapor Deposition

Seung-Yun Lee, Ok-Hee Kim, Byung-Hahn Yeh*, Bahl Jung* and Chong-Ook Park

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

Agency of Defence Development*

초 록 Si_3N_4 가 추진기관 연소조건 하에서 흑연의 산화와 마모를 효과적으로 방지하는 다층 코팅 재료로 쓰일 수 있도록 하기 위하여 저압화학기상증착법(LPCVD)으로 Si_3N_4 를 코팅할 때의 증착특성에 대해 연구하였다. 흑연 위에 pack cementation 방법으로 SiC를 코팅하고 그 위에 저압화학기상증착법으로 Si_3N_4 를 코팅하였으며, 증착온도와 반응기체입력비를 변화시키면서 이에 따른 증착속도와 표면형상의 변화를 관찰하였다. 증착속도는 증착온도가 높아짐에 따라 처음에는 증가하다가 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 나타냈으며, 그레인의 크기는 증착온도가 높아짐에 따라 작아지는 경향을 보였다. 한편, 반응기체의 입력비가 $20 \leq \text{NH}_3/\text{SiH}_4 \leq 40$ 인 조건에서는 증착속도의 변화나 표면형상의 변화를 관찰할 수 없었다. 증착온도 800~1300°C 범위에서 증착된 Si_3N_4 가 비정질상인 것을 XRD로 확인할 수 있었으며 1300°C, 질소 분위기에서 2시간 동안 열처리하여 결정상인 Si_3N_4 를 얻을 수 있었다.

Abstract The deposition properties of Si_3N_4 deposited by low pressure chemical vapor deposition were studied to evaluate Si_3N_4 as part of multi-layer coatings for anti-oxidation and anti-wear coating of graphite in the propellant-burning environment. Si_3N_4 was deposited on the pack-SiC coated graphite and the tendencies of deposition rate and surface morphology changes with temperatures and reaction gas ratios were investigated. In low deposition temperatures the deposition rate increased with increasing temperature but in high temperatures the deposition rate decreased with increasing temperature. The grain size of Si_3N_4 decreased with increasing temperature. In condition that the range of reaction gas ratios is $20 \leq \text{NH}_3/\text{SiH}_4 \leq 40$, the deposition rate and surface morphology did not change. The Si_3N_4 deposited at 800~1300°C was amorphous, and by post-annealing at 1300°C in a N_2 ambient, the Si_3N_4 crystallized.

1. 서 론

흑연은 고온에서의 기계적 성질이 뛰어나기 때문에 로켓트 노즐이나 미사일의 노즈콘, 항공기의 브레이크, 우주선의 열차단 구조물 등 우주 항공기의 소재로 사용되고 있다. 그러나 흑연은 고온 산화성 분위기에서 일산화탄소나 이산화탄소 등으로 산화되어 기계적 성질이 저하되므로 흑연을 산소 분위기로부터 격리시켜 산화를 방지하는 방법이 필요하다^{1~3)}.

흑연의 산화를 방지하기 위해서는 산화억제제(inhibiter)를 첨가하거나^{4~8)} 산소가 확산하기 어려운 코팅을 입혀야 하는데 1000°C 이

상의 고온에서 효과적으로 보호하려면 코팅이 필수적이다.

일반적으로 흑연을 모재로 하는 경우에는 코팅재료로 SiC가 가장 유망한 것으로 알려져 있다. SiC는 열팽창계수가 흑연에 가깝고 융점이 높으며 내산화 특성이 우수하여 1700°C 이하의 온도에서 효과적으로 흑연을 보호할 수 있다. 그러나 흑연이 로켓트 노즐이나 미사일의 노즈콘에 사용되기 위해서는 코팅이 1700°C 이상의 온도에서도 산화를 방지할 수 있어야 하며 우수한 내마모 특성도 가져야 한다. 따라서 SiC 코팅 위에 내산화 특성과 내마모 특성이 우수한 재료를 코팅하는 다층코

팅 방법이 사용되어야 한다.

SiC와 Si₃N₄는 열팽창계수 차이가 적기 때문에 SiC 코팅 위에 Si₃N₄를 코팅하여 흑연의 산화와 마모를 효과적으로 방지하는 다층코팅을 만들수 있다. Si₃N₄는 고온에서 매우 안정한 특성을 나타내는 비산화물 세라믹 재료로 SiC와 함께 고온 구조 재료로 가장 주목받고 있는 화합물 중의 하나이다. Si₃N₄는 고온에서도 높은 파괴강도와 파괴인성을 유지하며 특히 열충격 저항성이 우수한 것으로 알려져 있다⁹⁾.

현재 Si₃N₄는 반도체 소자의 최종 passivation막이나 LOCOS(Local Oxidation of Silicon) process에서의 산화방지막에 응용되고 있으나 엔지니어링 분야에서의 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 실험에서는 Si₃N₄가 흑연을 효과적으로 보호하는 다층코팅재료로 쓰일 수 있도록 하기 위하여 저압화학기상증착법(LPCVD)으로 SiC 위에 Si₃N₄를 코팅하였고 Si₃N₄의 증착특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편준비

본 실험에서는 Union Carbide사에서 제조한 UCAR PREMIUM GRAPHITE GRADE ATJ¹⁰⁾를 모재로 사용하였다. ATJ를 다이아몬드 톱으로 12mm×17mm×5mm 크기로 절단한 다음 SiC 연마지로 표면을 매끈하게 한 후에 탈이온수에 담가서 초음파 세척기로 15분 동안 세척하였다. 세척한 시편들은 110°C로 유지되는 오븐에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다.

SiC 코팅은 1650°C에서 pack cementation^{11, 12)}으로 하였다. 먼저 pack cementation에 필요한 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말은 Si, B, SiC가 각각 20wt%, 3wt%, 77wt%의 비율로 혼합된 것이다¹³⁾. 각 분말의 무게를 측정하여 정확한 비율로 혼합한 후, 혼합분말과 알루미늄 불과 에탄올을 회전 실린더에 넣고 ball mill을 이용하여 습식혼합하였다. 습식 혼합한 분말을 오븐에서 24시간 동안 건조하여 에탄올을 제거한 다음 200 mesh sieve로 쳐서 균일한 혼합분말을 얻었다.

혼합분말과 시편을 pack retort에 넣고 Fig. 1과 같은 실험장치에서 pack cementation하여

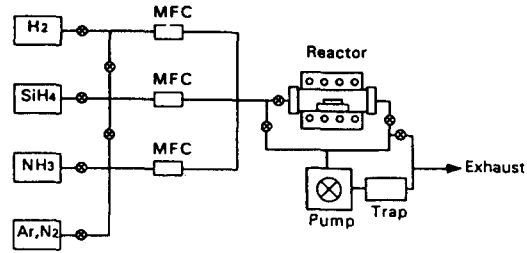


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for pack cementation and Si₃N₄-CVD.

모재 위에 SiC를 코팅하였다. 반응관에 pack retort를 장입하고 아르곤으로 수차례 퍼징한 다음 아르곤을 150 sccm으로 흘려주면서 반응관의 가열속도를 4°C/min으로 하였다. 반응관의 온도가 반응온도인 1650°C가 되면 이온도를 6시간 동안 유지하였으며 냉각시에는 1~5°C/min의 속도로 노냉하였다.

SiC 코팅이 형성된 것을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였다. X선 회절분석에는 Cu K α 단색광을 사용하였으며 wide angle mode에서 $2\theta=20\sim 80^\circ$ 범위를 4°/min의 속도로 scanning하여 회절 패턴을 얻었다. 분석 결과는 Fig. 2와 같다. X선 회절 패턴 상에서 흑연 피크와 SiC 피크를 관찰할 수 있다. 흑연 피크는 모재로부터 나온 것으로 생각되며, 흑연 피크와 SiC 피크의 상대적인 강도로부터 모재 위에 SiC 층이 충분히 형성되었다는 것을 알 수 있다.

2.2. Si₃N₄ 코팅

Si₃N₄ 코팅은 Fig. 1과 같은 실험장치에서 저압화학기상증착법으로 하였다. Si₃N₄ 코팅에 사용된 반응기체들은 SiH₄, NH₃, H₂이며 반응기체의 유량은 mass flow controller를 이용하여 조절하였다. SiH₄는 H₂에 3.05%로 희석된 것을 사용하였다. 반응기체들은 반응관에 들어가기 직전에 혼합되었으며 SiH₄의 분해를 막기 위하여 충분한 양의 H₂를 흘려주었다. 반응관으로는 내경이 각각 7.0cm, 9.2cm이고 길이가 122cm, 120cm인 두 종류의 알루미늄 튜브를 사용하였으며 수평로를 이용하여 반응관을 가열하였다. 압력은 Convectron gauge를 이용하여 측정하였고 진공을 유지하기 위하여 mechanical rotary pump를 사용하였다. 반응기체중 일부만이 화학반응에 의하여 소모되고 대부분이 그대로 pumping되기 때문에 pump

Table 1. Typical experimental conditions.

Deposition temperature	800~1300°C
Reactor pressure	4 Torr
Total flow rate	1500 sccm
NH ₃ /SiH ₄ ratio	20~40
H ₂ /(SiH ₄ +NH ₃) ratio	1.1~1.9

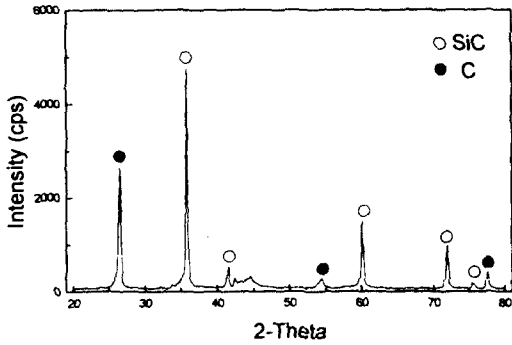


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the pack-SiC coated graphite.

뒤에 트랩을 설치하여 반응하지 않은 기체의 일부를 제거하였다. Si₃N₄ 코팅에 사용된 증착 조건들은 SOLGASMIX-PV program을 이용하여 결정하였으며 이것을 Table. 1에 나타내었다. SOLGASMIX-PV program을 이용하여 평형 CVD 상태도¹⁴⁾를 얻었으며 이 상태도 상에서 Si₃N₄ 단일상이 1300°C 이상의 온도에서도 존재할 때의 반응관 압력, H₂/(SiH₄+NH₃) 입력비, NH₃/SiH₄ 입력비를 증착조건으로 하였다.

균일한 Si₃N₄ 코팅을 얻기 위하여 pack cementation한 시편을 SiC 연마지로 약간 연마한 다음 2.1.에서와 같은 방법으로 세척, 건조하였다. 건조가 끝난 시편을 susceptor 위에 올려놓고 반응관에 장입한 후 질소로 수차례 퍼징하여 반응관 내의 잔류기체를 제거하였다. 퍼징이 끝난 후 반응관을 가열하면서 200 sccm의 질소를 흘려주었으며 증착온도가 되면 질소의 유입을 중단하고 반응기체를 유입시켜 증착을 시작하였다. 증착이 끝나면 반응기체의 유입을 중단하고 질소를 흘리면서 서서히 냉각하였다. 위와 같은 저압화학기상증착 과정을 Fig. 3에 도표로 나타내었다.

2.3. Si₃N₄ 코팅의 두께 측정 및 증착형상 관찰
증착시간을 고정시키고 증착온도 800~

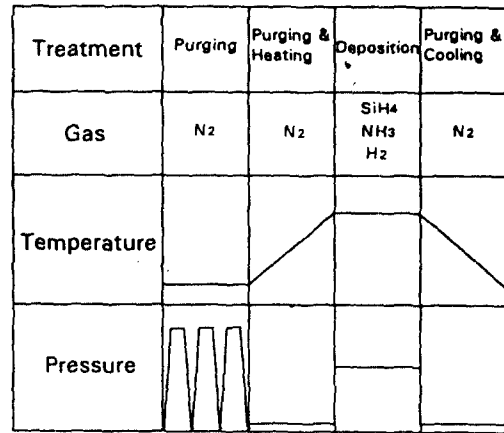


Fig. 3. Experimental steps in Si₃N₄-CVD.

1300°C 범위에서 Si₃N₄를 증착하여 이때 형성된 코팅의 두께를 측정하였다. SEM으로 단면 사진을 찍은 후 사진으로부터 Si₃N₄코팅의 두께를 측정하였다. 코팅의 두께와 증착시간으로부터 각 증착온도에서의 Si₃N₄의 증착속도를 구하였다. 또한 SEM을 이용하여 증착온도에 따른 코팅 표면형상의 변화를 관찰하였다.

2.4. Si₃N₄ 코팅의 열처리

저압화학기상증착법으로 증착한 Si₃N₄ 코팅을 800~1300°C, 질소 분위기에서 열처리(annealing)하여 열처리 전후의 상변화를 관찰하였다. 상변화를 관찰하기 위해서 X선 회절분석을 실시하였으며 SEM으로 표면형상의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저압화학기상증착법에 의한 Si₃N₄ 코팅

SOLGASMIX-PV program에 의한 열역학적으로 안정한 Si₃N₄ 단일상을 얻기 위한 계산 결과를 토대로 다른 증착조건들을 고정시키고 Si₃N₄ 증착에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 증착온도와 NH₃/SiH₄ 입력비에 따른 증착특성을 알아보았다. H₂/(SiH₄+NH₃) 입력비나 NH₃/SiH₄ 입력비가 너무 작아지면 실리콘이 증착될 확률이 높아지므로¹⁵⁾ 각각의 입력비는 이를 고려하여 결정하였으며 증착압력은 반응기체 흐름의 영향을 적게하기 위하여 열역학적 계산 결과보다 낮은 값으로 정하였다.

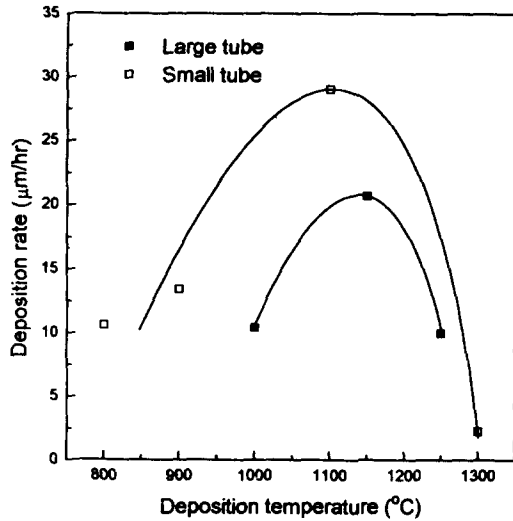


Fig. 4. Deposition rate vs. deposition temperature.

NH_3/SiH_4 입력비가 20일 때 증착온도에 따른 증착속도의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 반응관의 종류에 관계없이 증착온도가 높아짐에 따라 처음에는 증착속도가 증가하다가 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 증착온도가 낮을 때는 온도에 비례하여 화학반응속도가 커지기 때문에 증착속도도 증가하게 된다. 증착온도가 높을 때는 반응관 입구 쪽에서의 증착이 심화되기 때문에 반응기체가 고갈되어 온도가 높아짐에 따라 증착속도가 감소하게 된다. 증착온도가 높을 때는 반응관 입구 쪽도 화학반응이 일어나기에 충분한 온도가 되므로 반응관 벽에 Si_3N_4 가 증착되며 반응관 입구 쪽에 Si_3N_4 가 증착될수록 시편 표면에 도달하게 되는 반응기체의 양이 감소하므로 결국 증착속도는 감소하게 된다. 실제로 증착실험 뒤에 반응관 입구 쪽의 벽에서 많은 양의 반응 생성물을 관찰할 수 있었다. Fig. 4로부터 내경이 9.2cm인 반응관에서의 증착속도가 내경이 7.0cm인 반응관에서의 증착속도보다 작다는 것을 알 수 있는데 이러한 증착속도의 차이는 각각의 반응관을 사용하는 수평로의 균일한 온도영역(uniform zone)이 다르기 때문이다. 실험에 사용한 수평로 중에서 내경이 9.2cm인 반응관을 사용하는 수평로의 경우 내경이 7.0cm인 반응관을 사용하는 수평로보다 균일한 온도영역이 두 배 정도 길

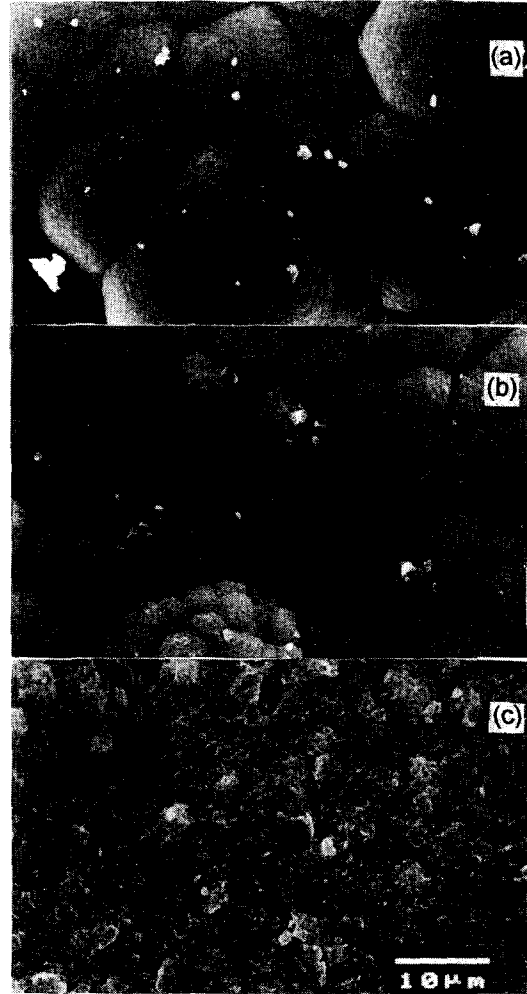


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surface morphology of the Si_3N_4 films deposited on pack-SiC coated graphite (small tube) (a) at 800°C (b) at 1000°C (c) at 1200°C

기 때문에 반응기체가 시편에 도달하기 전에 화학반응을 더 많이 하게 되며 결국 증착속도는 작은 값을 나타내게 된다.

증착온도에 따른 증착속도의 변화와 함께 Si_3N_4 코팅의 표면형상 변화를 관찰하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 각 반응관에서 증착한 Si_3N_4 코팅층의 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 반응관의 종류에 관계없이 증착온도가 높아질수록 그레인 크기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 증착온도가 높아짐에 따라 그레인의 크기가 작아지는 것은 온도에 따라 생성되는 핵의 수와 관련이 있다고 생각된다. 고체상이

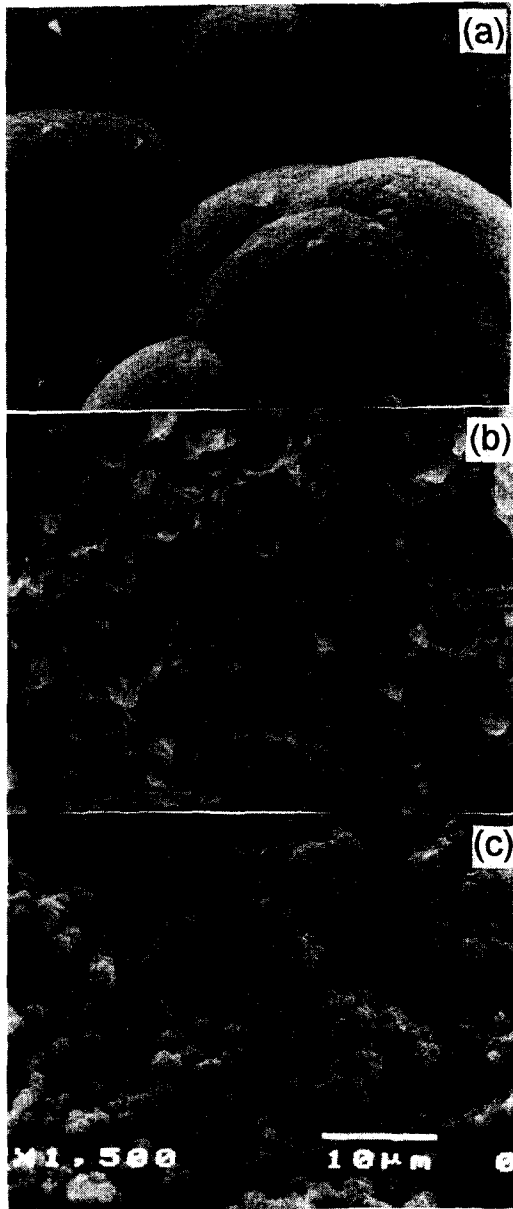


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface morphology of the Si₃N₄ films deposited on pack-SiC coated graphite (large tube) (a) at 1000°C (b) at 1150°C (c) at 1250°C

형성되기 위해서는 먼저 핵이 생성되어야 하는데 증착온도가 높을수록 반응기체의 화학반응이 활성화되어 여러 개의 핵이 생성될 것이다. 그레인들은 각각의 핵으로부터 성장하기 때문에 결국 증착온도가 높아질수록 그레인의 크기가 작아질 것이다.

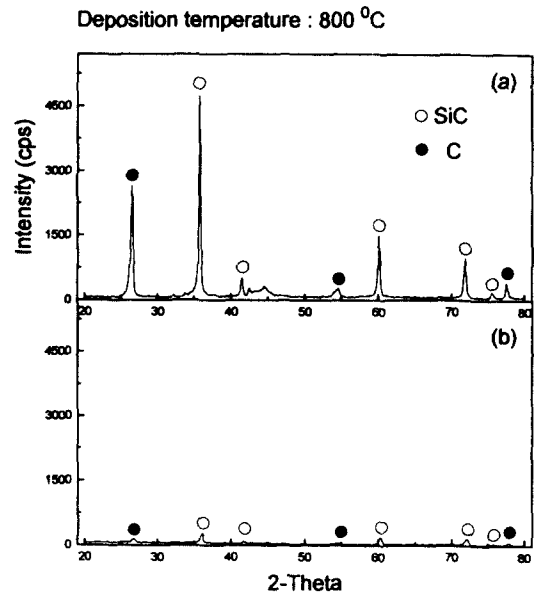


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of pack-SiC coated graphite (a) before Si₃N₄-CVD (b) after Si₃N₄-CVD

증착온도 이외에 NH₃/SiH₄ 입력비를 변화시키면서 Si₃N₄의 증착특성을 알아보았다. 증착온도를 800°C로 고정시키고 NH₃/SiH₄ 입력비를 20에서 40까지 변화시키면서 Si₃N₄ 증착 실험을 하였다. NH₃/SiH₄ 입력비에 따른 증착속도와 표면형상의 변화를 살펴보았는데 이 범위에서는 Si₃N₄의 표면형상이나 증착속도가 거의 변하지 않았다. 결국 위와 같은 반응기체 입력비 범위에서는 동일한 증착기구에 의하여 Si₃N₄가 증착되는 것으로 보인다.

3.2. Si₃N₄ 코팅의 열처리

800°C에서 저압화학기상증착법에 의하여 Si₃N₄를 증착할 때 증착 전후의 X선 회절 현상의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. (a)는 증착 전의 X선 회절 현상이며 (b)는 증착 후의 X선 회절이다. (a)와 (b)를 비교해 보면 Si₃N₄ 증착 후에 흑연 피크와 SiC 피크의 강도(intensity)가 크게 감소하였다는 사실을 알 수 있다. X선이 매질을 통과할 때에는 산란에 의하여 지나간 경로에 따라 그 강도가 지수함수적으로 감소하기 때문에 위 사실로부터 SiC 코팅 위에 수 μm 이상의 비정질 Si₃N₄ 층이 형성되었다고 생각할 수 있다. 900~1300°C 온도범위에서 증착된 코팅의 경우에도 Fig. 7 (b)와 같이 X선 회절 상에서 Si₃N₄ 피크를 관찰할 수

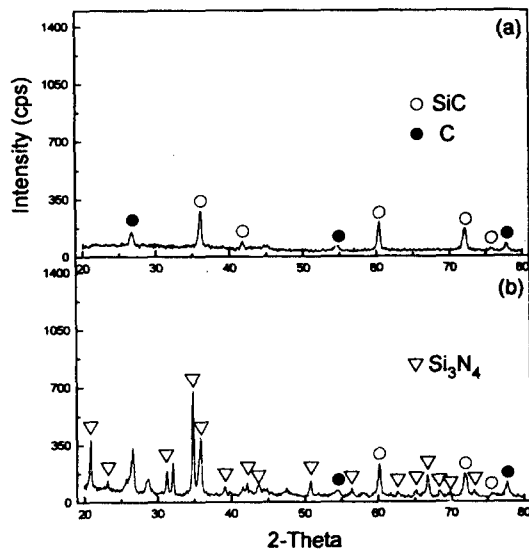


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the Si_3N_4 coatings deposited at 800°C (a) before annealing (b) after annealing

없었다.

비정질상이 아닌 결정화된 Si_3N_4 를 얻기 위하여 Si_3N_4 가 코팅된 시편을 질소 분위기에서 열처리(annealing)하였다. 열처리온도 800~1300°C 범위에서 2시간 동안 열처리하였는데 1300°C에서 열처리한 경우에 Si_3N_4 피크를 관찰할 수 있었다. Fig. 8은 800°C에서 Si_3N_4 를 증착시킨 시편의 열처리 전후의 회절 변화를 나타낸 것으로 열처리 후에 회절상에 Si_3N_4 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다. 결국 저압화학기상증착법으로 증착된 Si_3N_4 는 비정질상이며 열처리에 의하여 Si_3N_4 의 결정화가 이루어진다고 결론내릴 수 있다. 한편 Fig. 9는 여러 온도에서 증착한 Si_3N_4 의 열처리 후의 X선 회절을 비교한 것이다. 증착온도에 관계없이 흑연 피크나 SiC 피크의 강도는 일정한 값을 갖지만 증착온도가 높은 것일수록 Si_3N_4 피크의 강도가 큰 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 증착온도가 높은 Si_3N_4 일수록 열처리 전에 부분적인 결정화가 많이 이루어 졌다고 생각할 수 있다. 이와같은 열처리에 의하여 결정화된 Si_3N_4 를 얻을 수 있었지만 코팅 표면에 육안으로 관찰할 수 있을 정도의 미세균열이 발생하였다. Fig. 10은 800°C에서 증착시킨 Si_3N_4 를 1300°C에서 2시간

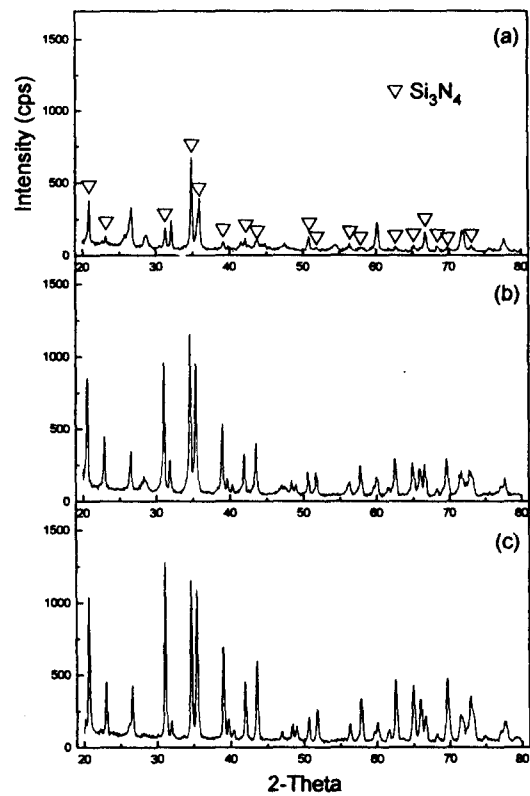


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the post-annealed Si_3N_4 coatings deposited (a) at 800°C (b) at 900°C (c) at 1000°C

동안 열처리한 후에 표면을 관찰한 것으로 뚜렷한 미세균열을 볼 수 있다. 증착한 후에는 관찰되지 않던 미세균열이 열처리에 의해 결정화된 Si_3N_4 에서만 관찰되는 사실로부터 미세균열은 비정질상에서 결정상으로 바뀔 때의 부피변화에 의해 발생하는 것으로 보인다. 결국 열처리에 의한 결정화에 의해 다층코팅의 내산화성, 내마모성 향상을 기대하기는 힘들 것이라 생각된다.

4. 결 론

저압화학기상증착법에 의하여 Si_3N_4 를 증착할 때에는 증착온도가 높아짐에 따라 증착속도가 증가하다가 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 보인다. 온도가 낮은 영역에서는 화학반응속도가 온도에 비례하여 커지기 때문에 증착속도가 증가하지만 온도가 높은 영역에서는 반응관 입구 쪽의 화학반응에 의한 반

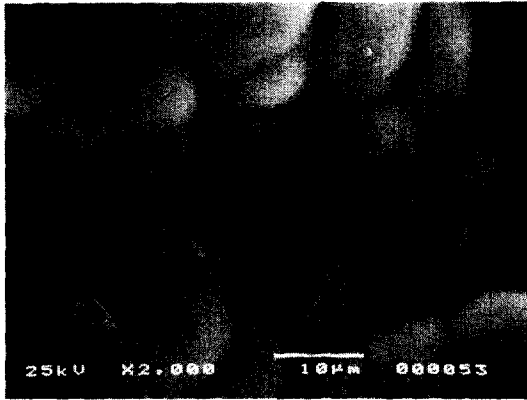


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surface morphology of the post-annealed Si_3N_4 films deposited at 800°C .

응기체의 고갈때문에 온도가 높아질수록 증착 속도는 감소하게 된다. 증착온도 $800\sim 1300^\circ\text{C}$ 범위에서 증착된 Si_3N_4 는 비정질상이었으며 1300°C , 질소 분위기에서 2시간 이상 열처리 하여 결정화된 Si_3N_4 를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. G.V. Samsanov and E.P. Epik, *Coatings of High Temperature Materials. Part 1*, pp. 82, H. Hausner, Plenum, NY, (1966).
2. K.J. Zeitsch, in *Modern Ceramic*, pp. 314,

- J.E. Hove and W.C. Riley, John Wiley and Sons, (1967).
3. A.L. Burykina, A.N. Krasnov and T.N. Evtushok, *Poroshkovaya Metallurgia*, 12 (36), 39 (1986).
4. D.J. Allardice and P.L. Walker, Jr., *Carbon*, 8, 375 (1970).
5. R.E. Woodley, *Carbon*, 7, 609 (1969).
6. P. Ehrburger, P. Baranne, and J. Lahaye, *Carbon*, 24 (4), 495 (1986).
7. D.W. McKee, *Carbon*, 24 (6), 741 (1986).
8. D.W. McKee, *Carbon*, 26 (5), 664 (1988).
9. D.J. Godfrey, *Metal and Materials* 2, 305 (1968).
10. Technical Information, Bulletin No. 463-205, Union Carbide Corporation.
11. M.G. Hocking, V. Vasantasree and P.S. Sidky, *Metallic and Ceramic Coatings*, pp. 173, Longman Scientific and Technical, London, (1989)
12. C. Duret and R. Pichoir, *Coatings for High Temperature Applications*, pp. 49, E. Lang, Applied Science Publications, NY, (1983)
13. 서임춘, 한국과학기술원 석사학위논문, (1993).
14. K.E. Spear and M.S. Wang, *Solid State Tech.*, 23, 63 (1980).
15. K.E. Bean, P.S. Gleim, and R. L. Yeakley, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 733 (1967).