

Si₃N₄-AlN 복합세라믹스의 In-Situ 합성

이병택 · 김해두* · 허석환** · 이찬규**

공주대학교 재료공학과

*한국기계연구원 요업재료그룹

**창원대학교 재료공학과

In-Situ Synthesis of Si₃N₄-AlN Ceramic Composites

Byong-Taek Lee, Hae-Doo Kim*, Suk-Hoan Huh** and Chan-Gyu Lee**

Department of Materials Engineering, Kongju National University, Kongju city, 314-701

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon city, 641-010

**Department of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon city, 641-773

(1997년 8월 18일 받음, 1997년 11월 13일 최종수정본 받음)

초 록 In-Situ 반응소결에 의해 Si와 Al 금속분말을 이용하여 Si₃N₄-AlN 복합세라믹스를 합성하였다. 합성된 Si₃N₄-AlN 복합세라믹스의 미세조직과 결정구조를 해석하기 위해, OM, TEM, XRD 및 EDX를 이용하였으며, Si₃N₄-20wt%AlN 복합세라믹스에서 Si의 질화율은 97%로 가장 높았다. Si₃N₄-AlN 복합세라믹스에서 Si의 질화율은 Al첨가량 증가에 따라 감소하였다. 대부분의 Al입자들은 다결정 AlN(4-H 구조)로 완전질화되었으며, 따라서 잔류 Al상은 반응소결체내에서 관찰되지 않았다. Si₃N₄의 결정구조는 α와 β구조가 혼재된 상태이며, 잔류 Si입자내에서는 미소균열 및 전위가 관찰되었다. Al/Si₃N₄와 Si/Si₃N₄ 두 계면에서 이들은 거친 형상을 보이지만, 계면반응상은 관찰되지 않았다.

Abstract Si₃N₄-AlN composites were synthesized by in-situ reaction sintering, using the Si and Al metal powders. To identify the microstructures and crystal structures of the synthesized Si₃N₄-AlN composites, OM, TEM, XRD and EDX techniques were used. The percent nitridation of Si in the Si₃N₄-AlN composites was decreased with increasing the Al contents, and the nitridation of Si in the Si₃N₄-20wt%AlN composites was the highest value with 97%. Most Al particles were fully nitrided with poly-typed AlN(4-H structure), thus no residual Al phase was observed in the reaction-sintered body. The crystal structure of Si₃N₄ were mixed with α- and β-structures, and microcracks and dislocations were observed in residual Si particles. Although both AlN/Si₃N₄ and Si/Si₃N₄ interfaces rough shape, no interfacial reaction compounds were observed.

1. 서 론

파인 세라믹스 중에서 Si₃N₄는 고인성, 고강도, 고온안정성 및 내마모 특성이 우수하여 내마모 및 고온부품소재로의 응용이 기대되고 있는 재료로 알려져 있다. 그러나 일반적인 고온용 금속소재에 비해 제품단가가 높기 때문에 가격 경쟁력에서 유리하지 못하며 따라서 우수한 Si₃N₄ 세라믹스의 산업소재로서의 광범위한 응용을 위해서는 소재 제품의 단가를 절감하여야만 한다. 이러한 관점에서 SiC, ZrO₂, TiN⁽¹⁻⁴⁾ 등의 강화제가 첨가된 반응소결 Si₃N₄의 재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 종래의 반응소결의 경우 잔류Si 및 잔류기공이 다수 존재하여 기계적 특성을 크게 개선하지 못하였으나, 최근 반응소결한 소결체를 후처리 기술인 Gas Pressure Sintering (GPS) 공정을 이용하여 기계적 특성을 대폭 향상시킴에 따라 반응소결법에 의한 Si₃N₄ 기 세라믹스 복합체의 용도개발이 재조명되고 있다⁽⁵⁾. 일반적으로 반응소결법을 이용하여 Si₃N₄를 제조할 경우 원료분말을 저가의 Si원료 분말을 사용하며 또한 소결후 수축

률이 적어 near-net shape의 부품을 제조할 수 있어 세라믹스에서 문제가 되는 가공비 절감에 있어서 유리하다. 특히 후처리 기술에 의해 기지상의 α-Si₃N₄입자를 β-Si₃N₄로 조직제어하여 rod-like형상의 grain을 얻고 조직을 치밀화 시킴으로써 Si₃N₄원료 분말을 사용한 소결체에 필적할 만한 기계적 특성의 결과가 보고되고 있다^(4,6).

종래의 반응소결에 의한 Si₃N₄기지 복합재료는 기계적 특성, 특히 파괴인성 및 파괴강도를 향상시키기 위한 연구가 대부분이었다. Si₃N₄의 산업소재로서의 용도개발을 위해 다양한 재료 물성을 갖는 소재의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 Si₃N₄의 열전도성을 향상시키기 위해 Si₃N₄-AlN 복합세라믹스를 in-situ에 의해 합성하는 공정연구의 결과이다. 본 연구에서 합성된 반응소결 Si₃N₄-AlN 복합세라믹스는 잔류기공이 많기 때문에 치밀화가 요구되며, 따라서 GPS에 의한 후처리공정 연구가 현재 진행되고 있다. 특히 본 연구에서는 in-situ 질화공정에 의해 제조된 Si₃N₄-AlN 복합세라믹스의 질화율, 미세구조변화 및 질화 기구에 관해 고찰하기 위해 OM, X-ray 및 TEM을 이용하

여 연구를 수행하였다. 열전도성이 우수한 Si_3N_4 복합소재가 개발된다면 초정밀 고온금속부품 제조를 위한 구조용 ceramic mold 및 열엔진 부품소재등에 용도를 확대할 수 있을 것으로 기대되며, 특히 고집적용 AlN 기판 소재개발의 기초 연구에도 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험 방법

Si와 Al 원료분말에 소결조제로 2wt% Y_2O_3 , 5wt% Al_2O_3 를 첨가하고 Al의 첨가량에 따라 조성을 설정하여 에탄올용매에서 planetary ball mill을 이용하여 4시간 혼합 후 hot plate 위에서 stirring하면서 건조하였다. 이 건조 분말을 lever press 및 CIP로 성형하였고 이 성형체를 $\text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$ 혼합 gas 분위기하에서 in-situ 반응소결을 행하였다. 반응소결 공정조건을 그림 1에 나타내었다. Al과 Si의 in-situ 반응을 위하여 우선 580°C에서 5시간 유지후 승온하였으며, 1250°C 온도에서 5시간 유지하여 Si 표면의 SiO_2 피막이 제거되도록 하였다. Si 입자의 내부로 질화가 촉진되도록 1350°C에서 20시간 유지하고 냉각시킨 경우를 case I (이하 1350°C 반응소결공정으로 칭함) 조건으로 하였고 동일한 조건에서 다시 4단계의 열처리를 위하여 1400°C로 승온하여 5시간 유지후 냉각시킨 것을 case II (이하 1400°C 반응소결공정으로 칭함)로 하여 질화반응 조건을 변화시켰다.

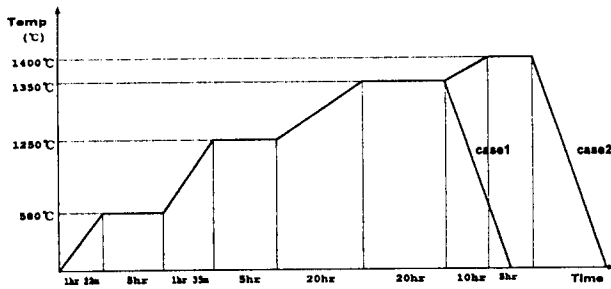


Fig. 1. of temperatures and duration times.

In-situ 반응소결에 의해 제조된 Si_3N_4 -AlN 복합세라믹스의 평가를 위해 소결체를 다이아몬드 cutter로 절단후 미세조직 및 성분분석용 시편을 제작하였다. 잔류Si의 관찰, 생성된 결정상의 내부구조 및 결정구조 해석을 위해 OM, TEM, EDX 및 X-ray를 이용하여 평가하였다. 각 소결조건에 따라 형성된 소결체의 미세조직과 결정구조 해석을 통하여 Si 및 Al의 질화 기구에 대해서도 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2은 본연구에 사용된 원료분말 Si와 Al의 형상 및 크기를 보여주는 전형적인 SEM 사진이다. (a)는 Si 원료분말로 형상은 불규칙형상이며 평균입도는 약 10 μm 정도이지만 비교적 조대한 20 μm 정도의 Si 분말도 관찰된다. 일반적으로 Si의 질화공정을 단축시키기 위해서는 보다 미세한 원료분말이 유리하지만 현재 시판되고 있는 원료분말은 대개 이와같은 입도분포를 보여준다. (b)는 Al의 원료분말로

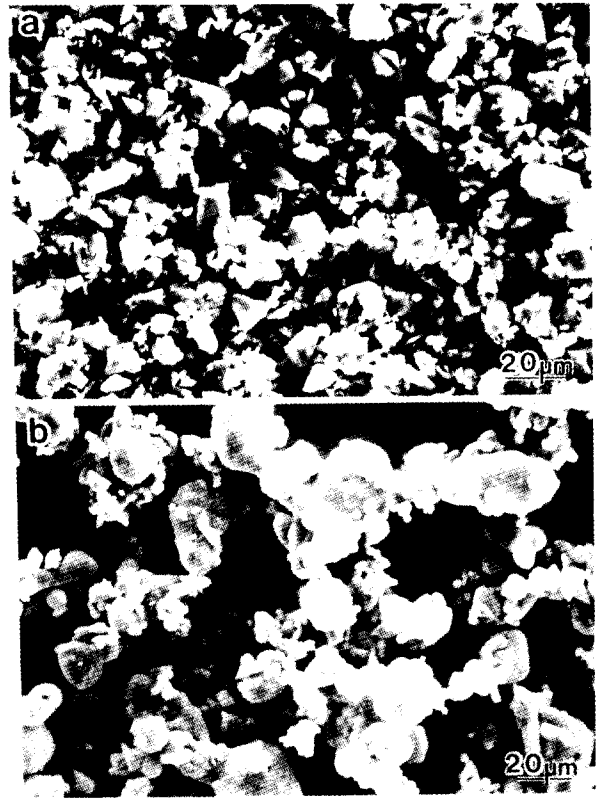


Fig. 2. SEM micrographs of raw Si (a) and Al powders (b).

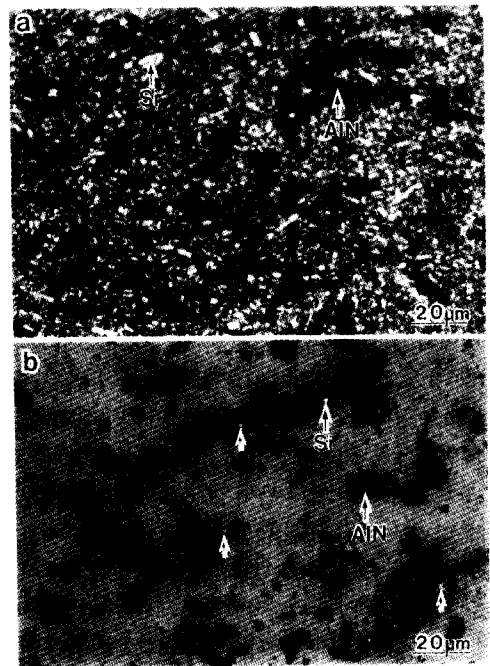


Fig. 3. Optical micrographs of in-situ reaction-bonded Si_3N_4 -20%AlN composites. (a) : at 1350°C, (b) : at 1400°C.

gas atomization에 의해 급속응고된 분말에서 볼 수 있는 전형적인 구형의 입자와 tear-drop형상이다. 구형의 Al 입자는 약 5 μm 이하이고 tear-drop 형태의 조대분말은 20~30 μm 정도의 입도를 나타낸다.

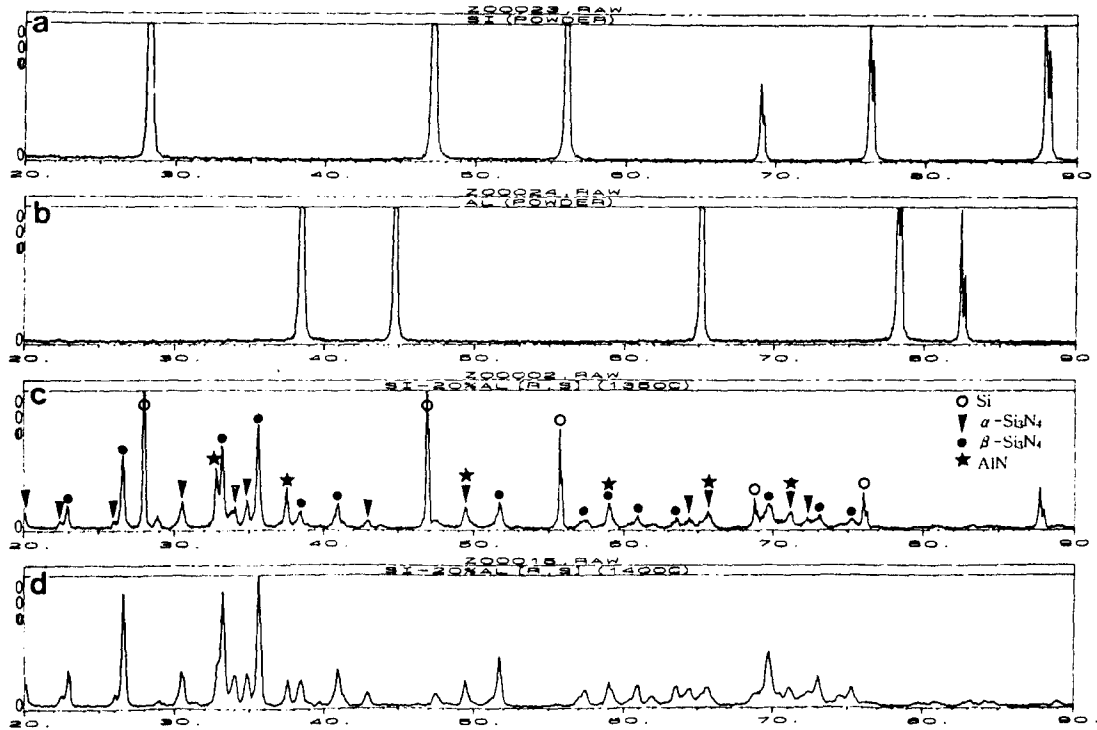


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of in-situ reaction-bonded Si₃N₄-20%AlN composites. (a): raw Si powder, (b): raw Al powder, (c): at 1350°C, (d): at 1400°C.

그림 3은 1350°C 및 1400°C에서 합성한 Si₃N₄-20% AlN 복합세라믹의 광학현미경 사진이다. (a)에서 밝은 콘트라스트의 작은 입자들이 잔류Si이고 불규칙 형상으로 생긴 부분이 AlN이다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 1350°C의 시편에서 잔류Si은 아주 많이 관찰되지만 1400°C 질화공정에 의해 질화율이 크게 개선되었음을 알 수 있다.

그림 4은 앞의 광학현미경 조직을 관찰한 시료의 X-ray 회절 패턴이다. 1350°C 및 1400°C에서 반응소결한 시편의 회절패턴과 비교하기 쉽게 원료 Si 및 Al분말의 회절패턴도 보여주고 있다. (c)에서 open-circle은 잔류Si을 나타내며, 1350°C 시편의 경우 잔류Si의 peak가 크게 관찰되지만 1400°C시편의 경우 잔류Si의 peaks는 거의 소멸되고 있음을 알 수 있다. 한편 생성된 Si₃N₄는 1350°C 및 1400°C에서 반응소결한 시료 모두 α상과 β상이 공존하고 있다. 한편 Al은 1350°C시편에서도 잔류Al peaks 없이 완전히 4H구조의 AlN peaks만 검출되는 것으로부터 Al은 Si보다 용이하게 질화가 진행된다고 추정할 수 있다.

그림 5는 이상의 연구결과를 토대로 Al첨가량에 따라서 1400°C에서 반응소결한 결과의 광학현미경조직이다. (a), (b), (c), (d)는 각각 Al첨가량이 10, 20, 30, 40wt%이고, 10, 20wt%Al인 경우 잔류Si이 매우 적게 관찰되지만 30wt%Al부터 점점 잔류Si의 양이 증가하는 경향을 볼 수 있으며 40wt%Al인 경우 상당량의 잔류Si이 존재하는 것으로 보아 기지Si의 질화율이 매우 낮음을 알 수 있다. 이들 질화율의 정량적인 값을 얻기 위해 image analyzer를 이용하여 잔류Si의 면적비로부터 구한 percent 질화율을 그림 6에 나타내었다. 20wt%Al에서 질화율이 97% 이지

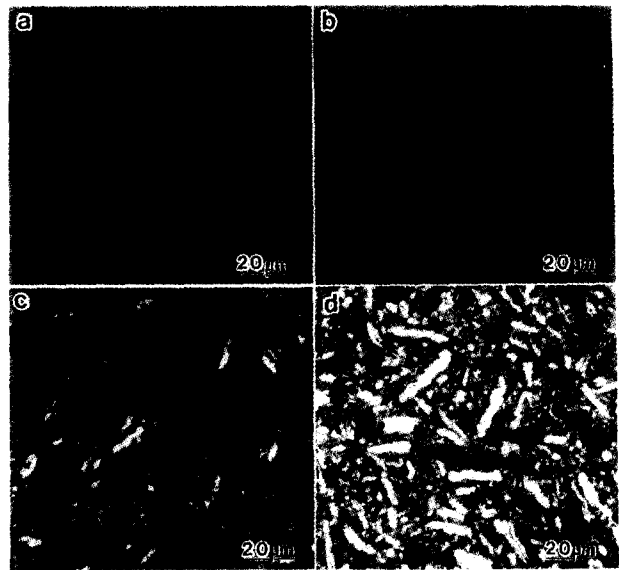


Fig. 5. Optical micrographs showing the AlN phase in the in-situ reaction-bonded Si₃N₄-AlN composites at 1400°C. (a): Si₃N₄-10%AlN, (b): Si₃N₄-20%AlN, (c): Si₃N₄-30%AlN, (d): Si₃N₄-40%AlN.

만 점점 Al함량이 증가함에 따라 질화율은 급격히 낮아지고 50wt%Al에서는 57%의 질화율을 보이고 있어, 30wt%이상의 Al을 첨가하는 경우, 질화율을 향상시키기 위해서는 질화조건을 개선하여야 할 필요가 있다.

다음은 in-situ합성에서 형성된 반응소결체의 미세조직을 보다 자세하게 관찰하기 위해 TEM을 관찰한 결과이다.

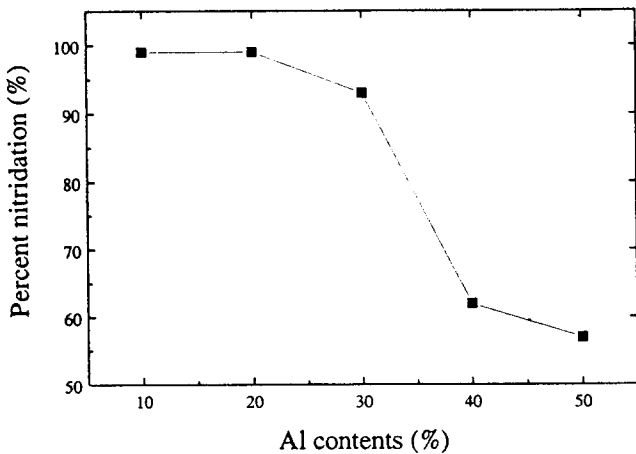


Fig. 6. Dependency of Al contents on the percent nitridation in the in-situ reaction-bonded Si_3N_4 -AlN composites at 1400°C

그림 7은 1350°C 에서 반응소결한 Si_3N_4 -20wt%AlN 복합체의 잔류Si이 존재하는 부분의 TEM 미세조직이다. Si로 표시한 흰 콘트라스트영역이 잔류Si을 나타낸다. 이들 주위에 약 $0.4\mu\text{m}$ 이하의 미세한 Si_3N_4 미립자들이 관찰되며 이들 사이에는 microcracks들이 다수 존재하는 조직을 보여주고 있다. 또한 잔류Si내부에는 강한 strain field contrasts가 관찰되며 내부에 화살표로 표시한 바와 같이 cracks도 관찰된다.

그림 8은 1400°C 에서 반응소결한 Si_3N_4 -20wt%AlN 복합재료의 전형적인 TEM 사진(a)과 각 영역에서 분석한 EDX 결과(b, c)이다. 점선으로 표시한 AlN주위에는 Si_3N_4 로 되어 있고 AlN는 Si_3N_4 에 비해 비교적 치밀한 조직을 보여주고 있지만 contrast만으로는 Si_3N_4 기지와 구별하기가 용이하지가 않았다. 한편 기지인 Si_3N_4 는 많은 잔류기공이 분포하는 망상구조로 되어 있는 것을 알 수 있고 비교적 큰 기공이 존재하는 화살표부분에서 needle type의 β - Si_3N_4 가 관찰된다⁵⁾. Si_3N_4 는 비교적 dense한 부분과 porous한 부분으로 대별되며 다음에서 이들 부분에 대하여 자세히 설명하도록 하겠다. 한편 (b), (c)의 EDX 결과는 사진의 b, c영역에서 관찰한 것으로, (b)의 경우 주 peak는 Si이고 (c)의 경우 Al의 주 peak가 검출되는 것으로부터 각각의 부분이 Si_3N_4 와 AlN상임을 알 수 있으며 전자선 회절 패턴으로도 확인할 수 있었다. 한편 EDX data에서 Cu의 peak는 Cu Holder를 사용하였기 때문에 검출된 결과이다.

그림 9는 앞에서 보여준 Si_3N_4 matrix의 치밀한 부분(a)와 비교적 망상조직을 보인 (b)부분을 확대한 사진이다. 여기서 사진에 삽입되어 있는 회절도형은 각각 별표부분에서 촬영한 것으로 각각 α -type의 Si_3N_4 의 결정구조를 보여주고 있다. 그러나 (a)의 화살표로 나타낸 바와 같이 전형적인 needle type의 β - Si_3N_4 도 비교적 큰 기공이 있는 부분에서 관찰된다. 이 결과로 일단 초기에 형성된 Si_3N_4 는 (b)와 같이 porous한 형태지만 점점 소결시간이 증가함에 따라 결합 및 입성장에 의해 (a)와 같은 비교적 치밀한 구조로 천이됨을 알 수 있고, α - Si_3N_4 의 경우 입자 형태는 전

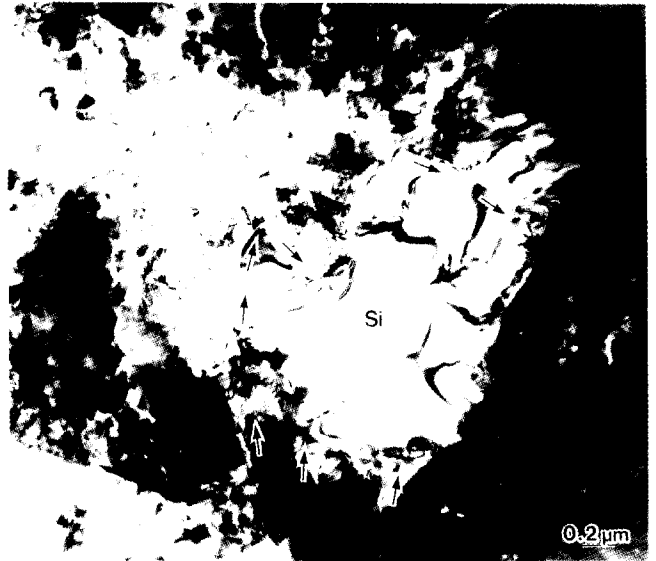


Fig. 7. Typical TEM image of in-situ reaction-bonded Si_3N_4 -20%AlN composite at 1350°C . The mark Si indicates the residual silicon phase. Arrows indicate many microcracks in a residual Si phase.

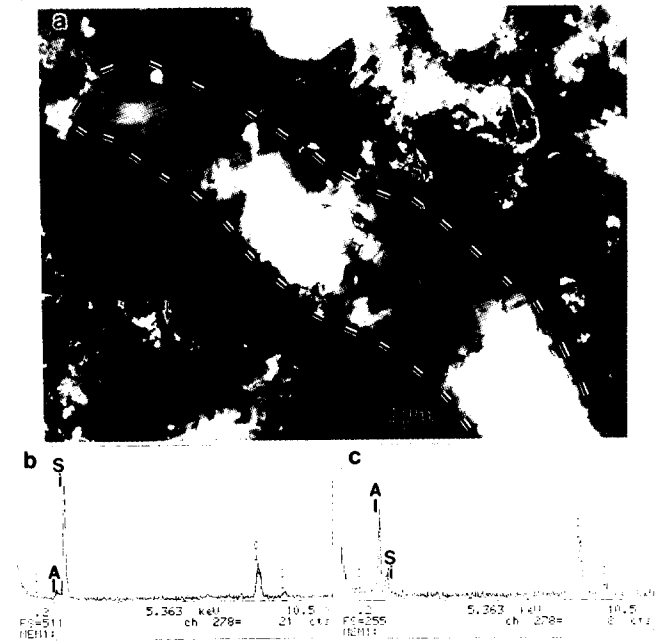


Fig. 8. (a): TEM image of in-situ reaction-bonded Si_3N_4 -20%AlN composite at 1400°C . (b) and (c): EDX profiles taken from the dark circled region marked with "b" and "c", respectively.

형적인 등축정 조직을 보이며 치밀화되고 있는 것을 알 수 있다.

그림 10은 AlN/ Si_3N_4 의 계면, Si/ Si_3N_4 의 계면을 TEM으로 관찰한 결과이다. (a)에서 AlN grain은 다결정의 등축정으로 되어 있는 것을 알 수 있으며 특히 계면의 형태는 지그재그 형태를 보이고 있으며 이들 계면에서 특이한 반응상은 관찰되지 않았다. (b)의 Si/ Si_3N_4 의 계면도 역시 직선적인 계면이 아니라 Si주변에 다결정의 Si_3N_4 가 결합된 형

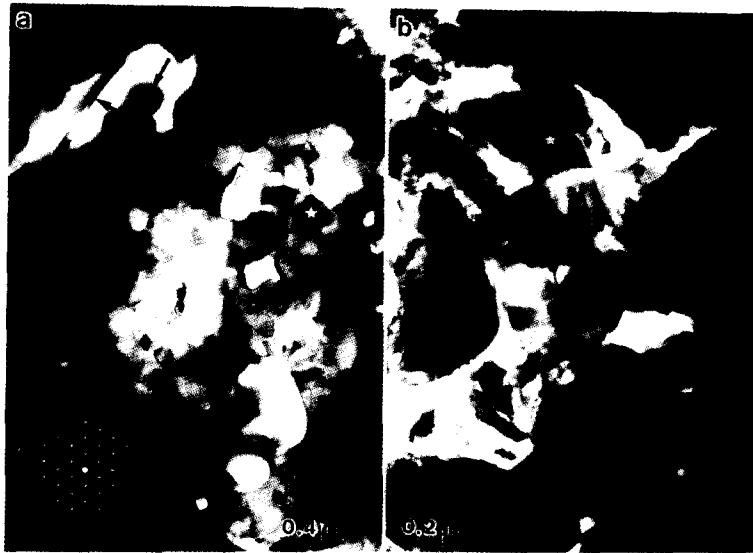


Fig. 9. Enlarged TEM image showing dense (a) and porous (b) regions of Si₃N₄ matrix in the in-situ reaction-bonded Si₃N₄-20% AlN composite at 1400°C. The ensetted electron diffraction patterns are taken from the star marks. Arrows indicate rod-like β-Si₃N₄ grains.

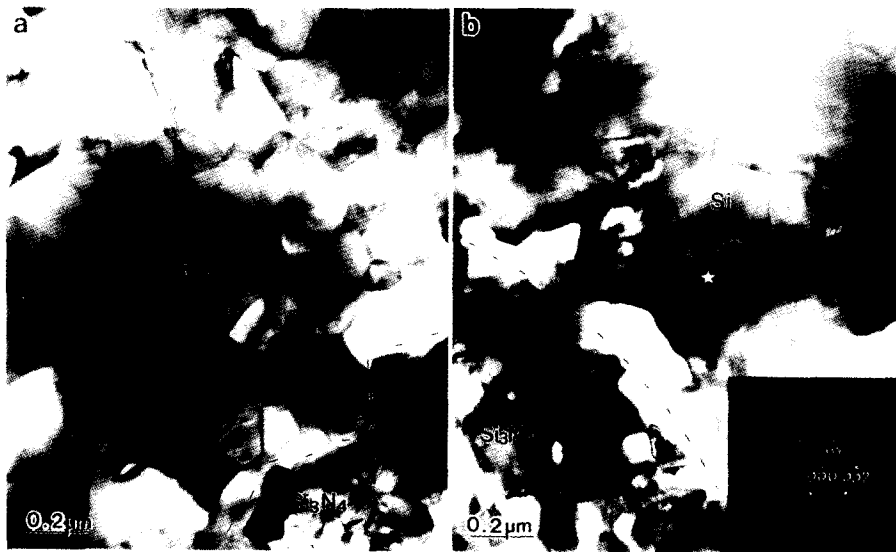


Fig. 10. TEM images of in-situ reaction-bonded Si₃N₄-20% AlN composite at 1400°C. (a) : showing AlN/Si₃N₄ interfacial structure, (b) : showing Si/Si₃N₄ interfacial structure.

태로 관찰되며 특히 이들 계면에서 Si₃N₄의 층이 비교적 치밀화하여 질소의 확산을 방해하기 때문에 미소영역이지만 잔류Si으로 존재하는 것을 알 수 있다. 특히 이 잔류Si의 내부에는 고밀도의 전위와 strain field contrasts가 관찰되는데 이는 Si과 Si₃N₄의 격자상수의 차 및 고온에서의 열팽창계수 차에 의해 도입된 것으로 생각되며 질화기구를 설명하는데 이들 전위의 역할이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

이와 같은 관찰결과를 토대로 Si₃N₄-AlN 복합세라믹스의 in-situ 질화반응 기구를 그림 11에 모식적인 그림으로 나타내었다. 성형체에 존재하는 Si과 Al의 형상은 다음과 같은 형태로 생각할 수 있다. 즉, Al은 Al표면에 Al₂O₃ 보호피막이 형성되어 있는데, 이 피막이 우선적으로 벗겨져야만이 질소의 침투와 함께 질화가 촉진될 수 있다. 질화공정

조건에서 온도가 상승하여 1000°C 이상에서 Al₂O₃ 보호피막의 제거와 함께 급격한 발열반응으로 액상질화가 촉진되는 것으로 생각되지만 이들의 해석을 위해서는 보다 세밀한 연구가 요망된다. 한편 Si의 경우도 보호피막인 SiO₂가 1차적으로 분해되어야 하지만 특히 Si은 brittle한 재료로 ball mill 도중에 다수의 microcracks과 strain fields가 존재하는 조직으로 생각된다. 이와 같은 형태의 원료Si이 약 1250°C 정도에서 부터 SiO₂ 보호피막이 분해되기 시작하면서 질화가 촉진되는데 이 보호피막의 SiO₂는 수소와 반응하여 SiO gas가 형성되고 이 SiO는 다시 질소와 결합하여 β-type의 Si₃N₄를 형성할 수 있다. 그러나 점점 온도가 증가함에 따라 보호피막이 제거되고 내부의 Si은 질소의 gas 분위기에 노출되며 이에 따라 Si은 질소와 직접 반응하여 α-type의 Si₃N₄를 형성하게 된다⁵⁾. 이때 원료분말에 존재

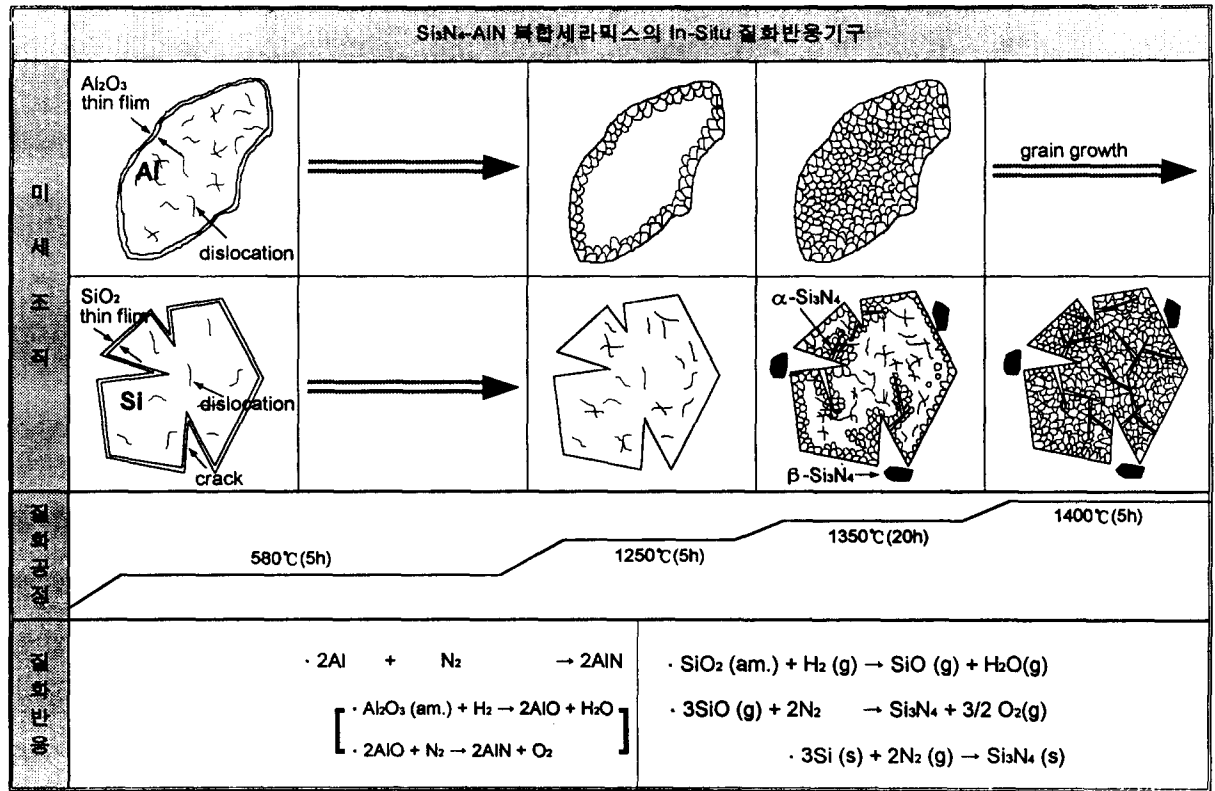


Fig. 11. Schematic model showing nitridation mechanism of Al and Si particles by in-situ reaction-sintering.

하던 microcracks과 전위의 존재는 Si내부로 질소의 확산을 용이하게 하고 이때 형성된 α-Si₃N₄와 Si의 격자상수의 차이는 Si내부에 전위를 유도하며 이들 전위의 pile up에 의해 제2차 microcracks을 유도하여 질화반응을 촉진하게 된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Si과 Al원료분말을 이용한 in-situ반응소결에 의해 Si₃N₄-AlN composites 합성에 관한 연구로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

Si의 질화율은 1350°C×20h 질화한 경우보다 1350°C×20h→1400°C×5h 한단계 공정을 추가함으로써 Si의 질화율은 97%로 크게 개선되었다. Al첨가량 변화에 따른 질화율은 20%Al첨가량까지는 높은 질화율을 보이나 30%Al이상에서는 급격히 감소한다. Si₃N₄보다 우선적으로 형성된 AlN은 4H구조의 다결정등축상(약 20μm이하의 크기)으로 구성되어 있으며 이들은 불규칙한 형상을 보여주지만 잔류Al은 관찰되지 않았다. Matrix인 Si₃N₄는 α와 β구조가 공존하며 소량의 잔류Si내부에는 다수의 전위가 관

찰된다. AlN/Si₃N₄ 및 잔류Si/Si₃N₄의 계면은 rough한 계면을 보여주지만 계면반응상은 관찰되지 않았다. Si의 질화기구는 보호피막의 분해와 함께 전위증식 및 crack의 상호작용에 의해 촉진될 수 있으며 이들이 질화기구를 설명하는데 주요 요인으로 고려되어야 한다.

참 고 문 헌

1. A. Lightfoot, H. L. Ker, and J. S. Haggerty, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11** (1990) 842
2. B. T. Lee, G. Pezzotti and K. Hiraga, *Mater. Sci. and Eng. A*, **177** (1990) 151
3. B. T. Lee, T. Koyama, A. Nishiyama and K. Hiraga, *Scrip. Metall. & Mater.*, **32** (1995) 539
4. 이병택, 김해두, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** (1996) 686
5. B. T. Lee and H. D. Kim, *Mater. Trans. JIM*, **37** (1996) 1547
6. B. T. Lee, preparation manuscript to *J. Mater. Sci. Let.* (1997)