

반도체 폐 Si 슬러지를 이용한 질화규소세라믹의 제조

이병택 · 유정호 · 김해두*

공주대학교 신소재공학부

*한국기계연구원 요업재료 그룹

Fabrication of Silicon Nitride Ceramics Using Semiconductor-Waste-Si Sludge

Byong-Taek Lee, Jung-Ho Yoo, and Hai-Doo Kim*

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials

(1999년 7월 14일 받음, 1999년 10월 8일 최종수정본 받음)

초 록 반도체 폐 Si슬러지를 이용하여 질화반응 및 post-sintering을 통해 제조된 질화규소세라믹의 미세조직 및 기계적 특성을 광학현미경, SEM 및 XRD를 이용하여 연구하였다. 상당량의 SiO₂ 비정질상을 포함하는 폐 Si분말에서 많은 microcracks이 관찰되었다. 폐 슬러지를 사용한 Si 성형체의 질화율은 상용되고 있는 Si분말을 이용한 성형체의 값에 비해 낮은 값을 보였다. 그러나 질화온도가 증가함에 따라 질화율은 증가하였으며 1470°C에서 질화율은 98%를 보였다. 반응소결체내에 존재하는 Si₃N₄의 결정은 α와 β상으로 혼재되어 있으며 상당량의 산질화규소상이 검출되었다. 1950°C에서 후처리된 시료의 최대 파괴인성 및 파괴강도는 각각 5.6 MPa·m^{1/2}과 497 MPa로 H. C. Starck사의 Si를 이용한 것에 비해 낮은 값을 보였으며 이는 산질화규소 형성에 기인된 것으로 사료된다.

Abstract The microstructures and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics produced by nitridation and post-sintering using semiconductor-waste-Si sludge were investigated. Lots of microcracks were observed in the waste-Si powders which contained some amounts of amorphous SiO₂. The nitridation rate of waste-Si compacts showed lower value than that of commercial Si powder compacts. The nitridation rate was increased with increasing nitridation temperature and then the percent of nitridation at 1470°C showed 98%. The phases of Si₃N₄ in the reaction-bonded bodies were mixed with α and β-type, and small amounts of Si₂N₂O phase while those after post-sintering were β-Si₃N₄ and O'-Sialon. The sample post-sintered at 1950°C showed the fracture toughness of 5.6 MPa·m^{1/2} and the fracture strength of 497 MPa which were lower than those of sintered body using commercial Si powder possibly due to the formation of O'-Sialon phase.

1. 서 론

산업의 발전과 더불어 환경문제가 심각해지고 있으며 최근에는 이에 관한 연구의 중요성이 점점 심화되고 있다. 이에 따라 환경조화 및 환경친화적 재료의 개발이 요구되고 있으며 한정된 자원의 재활용도 깊은 관심의 대상이 되고 있다.

세계적인 반도체 수요 증가로 웨이퍼 공급난이 날로 심화되고 있으며 따라서 기업들은 Si단결정 성장을 위한 시설 확충 및 안정된 poly-Si결정의 확보에 노력하고 있다. 이와 같은 Si웨이퍼의 공급이 급증함에 따라 필연적으로 발생하는 폐 Si슬러지의 양도 점점 증대되리라 전망된다.^{1,2)}

단결정 Si ingot으로부터 웨이퍼를 만들기 위해서는 다이아몬드 절삭공정이 수반되며, 이때 많은 양의 폐 Si슬러지가 발생된다. 이 폐 Si슬러지내에 포함되어 있는 Si입자들은 고순도의 미세한 분말로 추정되며 분말 표면은 절삭액이 혼합되어 유기물로 흡착되어 있을 것으로 추정된다. 국내의 Si 반도체 산업의 풍부한 부산물인 Si슬러지를 이용하

여 저가인 반응소결공정에 의해 Si₃N₄ 소재의 개발이 가능할 것으로 기대되며 고온 소재로 기대되는 Si₃N₄의 광범위한 용도 개발이 가능할 것으로 기대되어진다. 또한 반도체 산업용 폐 Si를 재활용하는 기술개발은 자원이 부족한 우리나라에서 자원절약뿐만 아니라 환경보호 측면에서도 크게 기여할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 국내 반도체 산업의 폐기물인 폐 Si슬러지를 고부가가치의 Si₃N₄계 세라믹 소재로의 재활용을 검토하기 위해 반도체 산업의 폐 Si를 이용하여 반응소결온도에 따른 미세조직의 변화를 고찰하였다. 또한 이들 반응소결체의 치밀화를 위해 GPS에 의해 후처리된 소결체의 미세조직 및 기계적 특성을 평가하므로써 고부가가치의 Si₃N₄세라믹소재 개발하는데 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 반응소결용 Si는 LG 실트론(주)의 Si단결정 절삭슬러지를 건조시켜 60mesh로 sieving한 것

을 초기 Si원료로 하였다. 입도분석은 Malvern 사의 Autosizer IIc를 이용하였으며 정밀한 분석을 위해 에탄올 용액에서 초음파로 응집체를 분산시킨 후 측정하였다. 이들 분말의 형태를 관찰하기 위해 SEM (JSM5410)을 이용하여 gold 증착후 관찰하였다. 또한 폐 Si분말과 상용되고 있는 H. C. Stack사 Si분말의 미세구조를 관찰하기 위해 에탄올 용액에 분산시켜 carbon막이 증착된 Cu grid로 떠서 시료를 준비하여 TEM으로 관찰하였다. 소결체의 치밀화를 위해 Y_2O_3 및 Al_2O_3 를 각각 질량비 5:2의 비율로 첨가하여 Si:소결조제의 비율 93:7로 맞추었으며 성형성을 향상시키기 위해 전제장입량에 대해 5wt% PEG를 첨가하였다. 이 혼합 분말체를 에탄올 용액에서 Si_3N_4 Ball을 이용하여 planetary ball milling에 의해 균일하게 혼합시켰다. 혼합된 슬러리를 magnetic stirrer로 교반하면서 hot-plate 위에서 건조시킨 후 sieving하여 성형용 분체를 제조하였다. 성형체 제조를 위하여 30mm ϕ 의 금형에 약 10g의 분체를 장입하여 10 MPa의 압력에서 lever press로 1차 성형후 CIP로 250 MPa로 가압하여 성형밀도를 향상시켰다. 성형체에 함유된 PEG 결합제를 탈지처리하기 위해 800°C에서 4시간, Ar분위기로 burn-out하였다. 탈지처리된 성형체의 반응소결은 1350°C, 1380°C, 1410°C, 1440°C, 1470°C의 온도에서 하였다.

한편 기존의 수입 Si분말과 폐 Si슬러지로부터 얻은 Si분말의 질화거동을 비교하기 위해 외산 Si분말을 1350°C 및 1400°C의 동일한 조건에서 반응소결하여 비교 평가하였다.

반응소결체의 질화율은 image analyzer를 이용하여 계산하였다. 또한 미세 조직 및 반응상의 결정상 해석을 위해 OM 및 XRD를 이용하여 분석하였다.

폐 Si슬러지로부터 얻은 반응소결체의 치밀화를 위해 GPS (Gas Pressure Sintering)에 의해 1950°C의 1050psi N_2 분위기에서 3.5시간 post-sintering을 한 후 미세조직 및 결정상 분석을 위해 OM, SEM 및 XRD를 이용하였다.

또한, 기계적 특성을 평가하기 위해 Vickers경도를 1Kgf의 하중으로 10회씩 측정하여 평균값으로 하였으며, 상온 3점 곡강도 실험은 Instron을 이용하여 각 조성당 6개의 시료를 $2 \times 3 \times 25mm^3$ 크기로 제작하여 cross head speed 0.5mm/min의 조건에서 측정하였다. 또한 파괴인성은 Indentation법을 이용하여 각 시료당 10회씩 측정하여 평균값으로 측정하였으며 30Kgf의 하중, 유지시간 15초의 조건에서 하였다.³⁾

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 폐 Si원료분말의 SEM image (a)와 입도분석 결과 (b)이다. 분말의 입형은 불규칙한 형상으로 평균입도는 7 μm 이었다. 이들의 분말은 현재 반응소결용 Si분말로 많이 사용되고 있는 H. C. Stack사의 평균입도 10 μm 에 비해 미세한 것이며⁴⁾ 분말의 색상도 보다 적갈색을 보였다.

Fig. 2 a)와 b)는 폐 Si 분말과 H. C. Stack사의 Si분

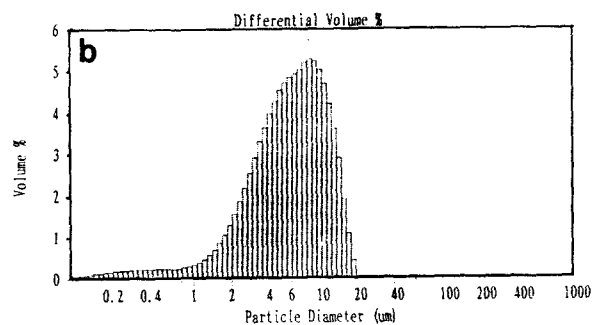
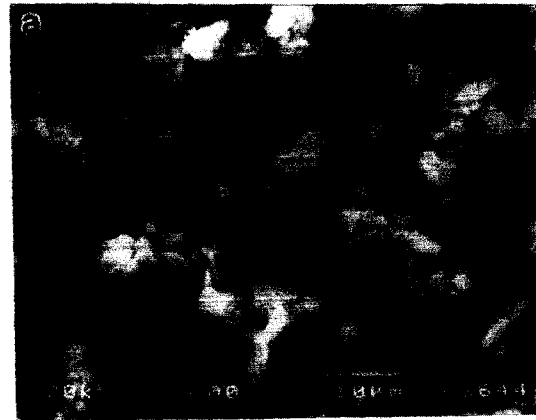


Fig. 1. SEM micrograph (a) and particle size distribution (b) of waste Si powder.

말의 미세조직 및 결정상을 분석한 TEM images이다. 이 폐 Si입자는 약 3 μm 의 크기로 입자내부에 다수의 microcracks과 검은 contrast의 미결정립이 관찰된다. 또한 전자선 회절 패턴에서 미세한 ring 패턴과 약한 diffused ring 패턴이 관찰되는데 이것은 약 50nm 크기의 미결정립과 비정질의 SiO_2 막이 혼합되어 있기 때문으로 생각된다. 고속으로 회전되는 다이아몬드휠에 의해 심한 응력을 받으면서 Si단결정이 절삭될 때 소성변형과 microcracks이 도입될 수 있다. 이와같이 Si입자에 crack이 도입되면 입자 내부는 부분적으로 Bragg반사 회절조건을 나타내지 않기 때문에 Fig. 2 a)와 같이 국부적으로 contrast의 차이를 나타내게 한다. 또한 대부분의 폐 Si입자는 비정질막이 존재하는데 이는 연삭시 사용되는 연삭액의 주성분인 물과 반응하여 비정질 SiO_2 막이 형성되는 것으로 생각된다. 이 폐 Si입자의 비정질화의 정도는 2 μm 보다 작은 미립일수록 더욱 뚜렷한 경향을 보였다. 한편 H. C. Starck사의 분말은 Fig. 2 (b)에서 보는 바와 같이 비교적 내부조직이 깨끗하고 [110] 입자에 의한 전자선 회절 패턴도 sharp한 spots로 관찰되는데 이것으로부터 폐 Si분말에 비해 내부 결함 및 표면의 비정질상이 적은 분말임을 알 수 있다.

한편 Fig. 3 a), b) 및 c)는 폐 Si에 대해 질화반응 온도에 따라 관찰한 광학현미경 사진으로 각각 1350°C, 1410°C 및 1470°C에서 반응소결한 것이다. 1350°C와 1410°C 시료의 경우 화살표머리로 표시한 바와 같이 흰 contrasts의 잔류 Si이 다수 관찰되며 온도가 높을수록 이들 잔류 Si

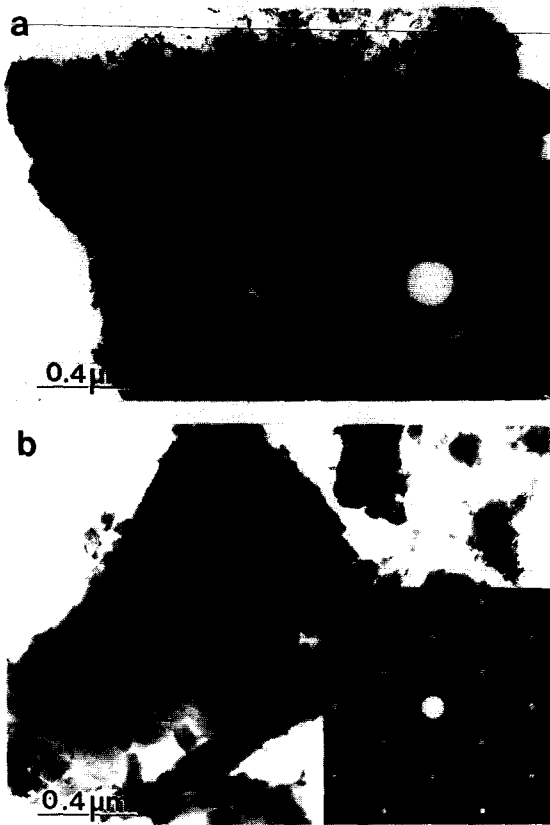


Fig. 2. TEM images and corresponding electron diffraction patterns of waste Si (a) and commercial Si particles (b).

이 관찰되지 않는 영역도 관찰된다. 한편 질화온도가 비교적 높은 1470°C의 경우 1350°C와 1410°C에서 관찰되었던 잔류 Si은 관찰되지 않았으며 이것으로부터 1470°C 온도까지는 반응소결온도가 높을수록 질화가 촉진됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 폐 Si성형체에 대해 반응소결온도 변화에 따른 질화율을 나타낸 것으로 1350°C의 경우 52%의 낮은 질화율을 보이지만 1470°C의 반응소결체에서는 98%의 높은 질화율을 보였다. 한편 초기원료 Si분말에 따라 질화율을 비교하기 위해 H. C. Starck사의 Si을 이용하여 1350°C 및 1400°C에서 동일한 조건으로 반응소결한 결과를 Fig. 4에서 open circle로 나타냈다. 이 경우 질화율은 1350°C 및 1400°C에서 각각 72%와 99%로 폐 Si원료를 사용한 것에 비해 높은 질화율을 보인다. 초기 Si의 입자가 작을수록 그리고 내부에 microcrack이 많이 도입될수록 질화는 용이할 것으로 기대되었기 때문에 폐 Si의 질화는 용이할 것으로 기대하였다.⁴⁾ 그러나 Fig. 4의 결과에서 볼 수 있듯이 폐 Si을 이용한 성형체의 질화율은 온도가 높을수록 증가되지만 H. C. Starck사의 것에 비해 각 온도에서 기대 이하의 낮은 값을 보여 주었다. 한편 폐 Si과 H. C. Starck사의 산소함량은 각각 6.68wt%와 0.63wt%로 폐 Si분말의 경우가 높은 수치를 보였다.⁵⁾ 질화반응시 Si표면에 존재하는 SiO₂피막이 우선적으로 분해되면서 Si입자내부로 질화가 촉진되는데 폐 Si 분말과 같이 다량의 SiO₂피막이 형

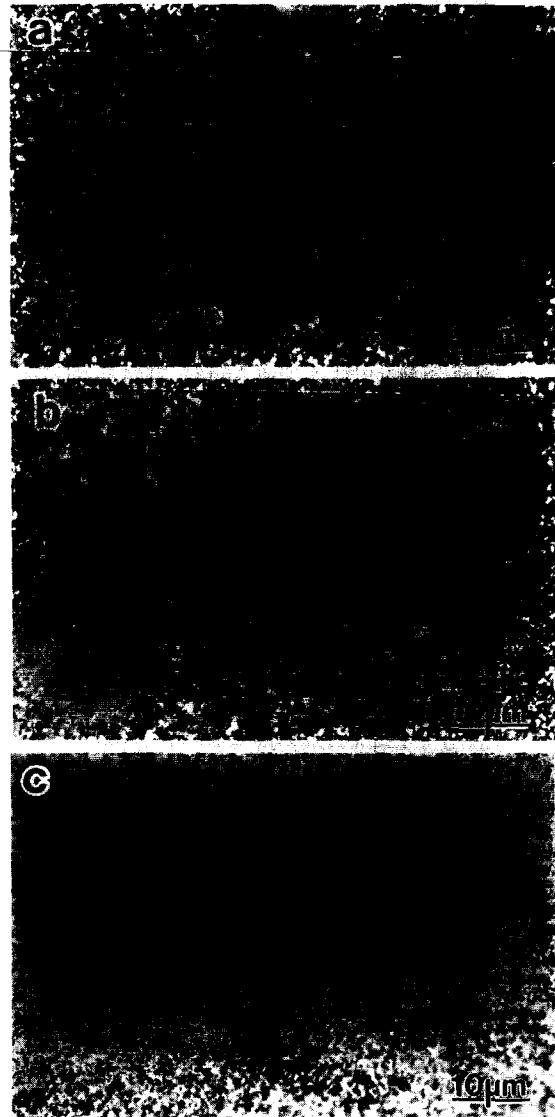


Fig. 3. Optical micrographs of reaction-bonded Si₃N₄ bodies using waste Si powders, nitrided at 1350°C(a), 1410°C(b) and 1470°C(c).

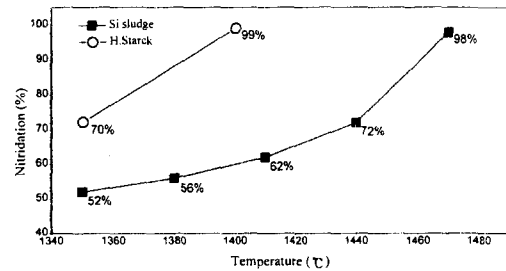


Fig. 4. Percent nitridation of reaction-bonded Si₃N₄ bodies using waste Si and commercial Si powders depend on the nitridation temperature.

성되는 경우 질화가 지연되어 두 분말사이에 질화율의 차이가 나타나게 된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 폐 Si의 질화반응온도에 따른 상의 발달을 조사하기 위한 XRD결과이다. 비교를 위해 원료 Si분말의 XRD 회절결과도 삽입하였다. 1350°C 및 1470°C에서 반응

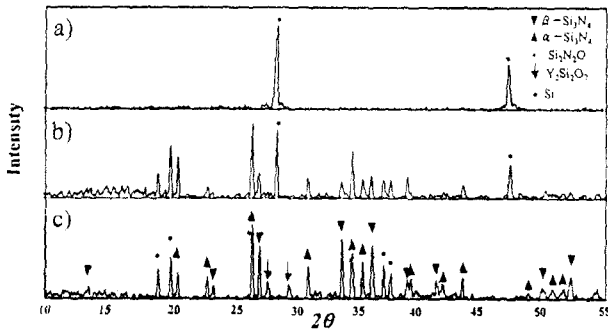


Fig. 5. X-ray diffraction profiles of waste Si powder(a) and reaction-bonded Si₃N₄ bodies, nitrided at 1350°C(b) and 1470°C (c).



Fig. 6. Optical micrographs of GPSed Si₃N₄ bodies at 1950°C, nitrided at 1350°C(a) and 1470°C(b).

소결한 두 시료는 Si₃N₄상의 생성 이외에 Si₂N₂O의 높은 peaks가 관찰되는 것으로부터 Si₃N₄와 Si₂N₂O상이 동시에 존재하고 있음을 알 수 있다. 특히 1350°C의 경우 광학현미경 관찰 결과와 일치되게 높은 잔류 Si peaks가 관찰되며, 형성된 Si₃N₄도 대부분 α-상을 알 수 있다. 그러나 1470°C에서 반응소결한 경우 1350°C의 시료에 비해 고온상인 β-Si₃N₄가 많이 형성되어 있음을 알 수 있으며 특이한 것은 폐 Si를 이용한 경우 Si₂N₂O와 Y₂Si₂O₇상이 출현한다는 점이다. 그러나 H. Starck사의 Si분말을 이용한 경우 Si₂N₂O상이 형성되지 않는 것으로 볼 때,^{4,5)} 이 Si₂N₂O의 형성은 초기의 폐 Si 원료분말에 존재했던 다량의 SiO₂와 Si₃N₄, Y₂O₃ 및 Al₂O₃에 의해 형성된 SiO₂ rich glass로^{6,7)} 부터 석출된 것을 알 수 있다. Si₃N₄-SiO₂-Y₂O₃상관계에



Fig. 7. X-ray diffraction profile of GPSed Si₃N₄ body at 1950°C, nitrided at 1470°C.

서⁸⁾ 나타나 있듯이 산소함량이 많을 경우 Si₃N₄는 Si₂N₂O와 Y₂Si₂O₇상과 공존하며, 본 실험에서 제2상으로 Si₂N₂O와 Y₂Si₂O₇상이 검출된 것으로 미루어 보아 폐 Si으로 출발한 경우 출발조성이 Si₃N₄-Si₂N₂O-Y₂Si₂O₇의 compatible triangle 내에 존재하는 것으로 추정된다.

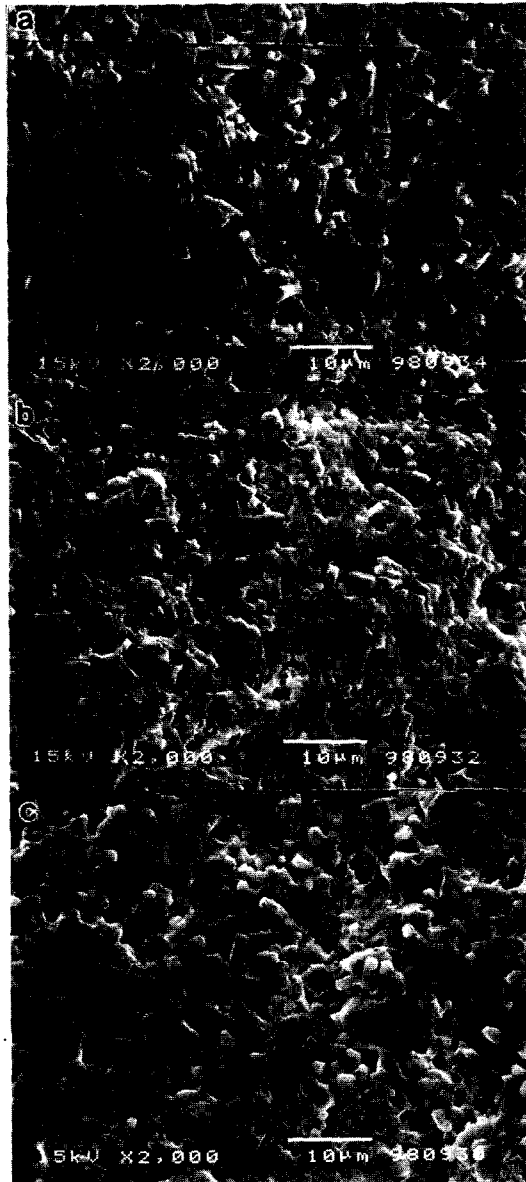
Fig. 6은 반응소결체의 치밀화를 위해 1950°C에서 3.5시간 GPS에 의해 후처리한 시료의 광학현미경조직이다. a)와 b)는 각각 1350°C와 1470°C에서 반응소결한 시료를 GPS한 것으로 GPS전 잔류 Si이 많았던 1350°C의 시편의 경우 후처리 후 잔류 Si량은 많이 줄었으나 화살표 머리로 표시한 바와 같이 아직도 미량이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이를 통하여 GPS공정에서 반응소결체에 존재하던 상당량의 잔류 Si의 대부분은 질화가 진행되었음을 알 수 있다. 일반적으로 소결체내에 존재하는 잔류 Si은 소결체의 기계적 특성, 특히 파괴인성 및 고온특성에 영향을 주기 때문에 가능한 반응소결 단계를 제어하여 질화율을 높여 주어 야만 된다.

Fig. 7은 1470°C에서 반응소결한 시료를 GPS처리한 것의 XRD결과이다. Fig. 5의 XRD결과와 비교해 볼 때 α-Si₃N₄가 관찰되지 않는데 이는 반응소결체 내에 존재하던 α-Si₃N₄가 고온에서 장시간 GPS처리에 의해 β-Si₃N₄로 완전히 상변태 되었기 때문이다.⁹⁾ 그러나 반응소결체에서 존재했던 Si₂N₂O상은 GPS후에 O-Sialon상으로 존재하고 있다. Si₂N₂O상과 O-Sialon 상은 XRD pattern이 거의 유사하여 차이점을 구별하기 어려우나, 온도가 증가할수록 액상내의 Al성분이 Si₂N₂O상내에 고용되어 O-Sialon (Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x})으로 변하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 한편 1350°C 및 1410°C에서 반응소결후 GPS한 시료의 XRD결과도 Fig. 7의 1470°C XRD결과와 유사한 회절패턴을 보였다.

Table 1은 초기 반응소결 온도가 GPS한 소결체의 특성에 미치는 영향을 보여주는 것으로 경도, 파괴인성 및 3점 곡강도를 나타낸 결과이다. 3점 곡강도의 경우 반응소결온도의 증가와 더불어 약간씩 감소되는 경향을 보이지만 대부분 450 MPa 이상의 값을 보였다. 평균 경도 및 파괴인성치는 1410°C에서 가장 높은 값을 보이며 각각 1538 Hv와 5.6 MPa·m^{1/2}을 보여 GPS조건의 최적화와 폐 Si원료의 특성개선을 통한 조직제어에 의해 보다 높은 특성의 Si₃N₄ 소재 개발이 가능할 것으로 기대된다. 한편 H. Starck사의 분말을 이용하여 1400°C에서 제조된 GPS소결체의 경도, 파괴강도 및 파괴인성은 각각 1502 Hv, 731 MPa 및 7.8 MPa·m^{1/2}로 폐 Si을 이용한 것보다 높은 값을 보였으며

Table 1. Material properties of GPSed Si_3N_4 bodies at 1950°C, depend on the nitridation temperature.

| Properties | Fracture toughness($\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$) | Fracture strength (MPa) | Hardness(HV) |
|-------------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|
| Temperature | | | |
| 1350°C (using waste Si) | 4.77 ± 0.15 | 497 ± 20 | 1381 ± 20 |
| 1410°C (using waste Si) | 5.6 ± 0.15 | 456 ± 25 | 1538 ± 30 |
| 1470°C (using waste Si) | 4.21 ± 0.12 | 450 ± 15 | 1497 ± 15 |
| 1400°C (using H.C.Starck Si powder) | 7.8 ± 0.14 | 731 ± 20 | 1502 ± 17 |

Fig. 8. SEM fracture surfaces of GPSed Si_3N_4 bodies at 1950°C, nitridated at 1350°C (a), 1410°C (b) and 1470°C (c).

α/β 상변태에 의해 rod-like 형의 grain morphology로 잘 발달된 조직을 보였다.¹¹⁾

Fig. 8은 1350°C, 1410°C, 1470°C에서 반응소결한 후 GPS로 후처리한 시료를 3점 곡강도시험후 얻은 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 1350°C 및 1470°C에 비해 1410°C의 파단면이 보다 균일한 조직임을 알 수 있으며 표

면기복이 심한 입계파괴양상을 보인다. 또한 1410°C 소결체에서는 rod-type의 Si_3N_4 입자가 pull-out된 흔적을 많이 볼 수 있지만 1350°C 및 1470°C의 경우 화살표 머리로 표시한 바와 같이 보다 flat한 입내파괴 영역이 많음을 알 수 있다. 일반적으로 금속재료와 다르게 구조세라믹재료는 입내파괴보다는 전형적인 입계파괴일수록 파괴인성 값이 높다.^{12,13)} crack의 전파시 입계파괴를 유도하므로써 전파 에너지를 분산시키게 되며, 주요 toughening mechanisms이 입계파괴와 밀접한 관계가 있다.

반응소결온도가 GPS한 소결체의 파단면에 미치는 영향을 알아보기 위해 폐 Si원료를 이용하여 각 온도에서 제조한 반응소결체의 미세구조 및 결정상의 분포를 고찰해 보았다. Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5의 결과로부터 알 수 있듯이 1350°C의 반응소결체는 많은 양의 잔류Si를 포함하기 때문에 이들 시료를 GPS한 소결체에서도 소량이지만 잔류 Si의 양이 관찰되며 조직이 불균일하다. 반면 1470°C의 경우 잔류 Si는 극히 소량이며 O -Sialon상과 더불어 형성된 Si_3N_4 결정상에는 상당량의 β 상이 존재하고 있다. 즉 반응소결체내에 α 의 양이 상대적으로 적기 때문에 GPS소결시 α/β 상변태에 의해 발달되는 aspect ratio가 큰 rod-like β - Si_3N_4 의 발달은 적게되며 비교적 균일한 equiaxed조직을 형성하여 단상의 소결체에서 흔히 관찰되는 파단면을 보인다.¹³⁾ 일반적으로 반응소결체의 β 상 형성은 반응소결온도가 증가할수록 용이하다. 1410°C의 경우 GPS한 후처리 소결체의 파괴인성이 1350°C, 1470°C의 GPS소결체의 값보다는 높으나, H. C. starck사의 분말을 이용한 GPS소결체의 값보다는 낮은 값을 보였다. 이것은 폐 Si를 이용한 GPS소결체의 경우 XRD의 결과에서도 알 수 있듯이 O -Sialon상이 다량 형성되어 α 상의 상변태시 형성되는 rod-like β 상의 발달을 저해시키기 때문으로 사료된다. 즉 제2상이 분포되어 있는 경우 입계의 단위면적당 입계성장에 대한 구속력은 제2상의 체적분률에 민감하게 영향을 받기 때문에¹⁴⁾ 폐 Si분말을 이용하여 제조된 반응소결체 내의 O -Sialon상의 존재는 α/β 상변태시 β 상의 입성장을 억제하는 것으로 판단된다. 질화규소내 산소함량이 많을 경우 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 상의 산화저항성이 우수하기 때문에 Si_3N_4 와의 복합화를 추진한 연구가^{15,16)} 수행되었으며, 특히 Mitomo^{17,18)} 등은 elongated $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 상을 Si_3N_4 기지내에 형성시켜 파괴인성을 증진시킨 연구도 보고된 바 있다. 그러나 이 경우 hot-press로 완전치밀화 한 후 annealing을 통해 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 상을 형성시켰기 때문에 어느 정도의 파괴인성은 증진되나, 승온시 형성된 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 와 O -Sialon상은 치밀화 및 기계적 특성에 악영향을 준다고 보고되어져 있다.¹⁹⁾ 특히 승온시 형성된 O -Sialon상은 점도에 따라 불규칙적인 형상으로 나

타날 수도 있다고 보고된 바 Mitomo가 채용한 완전치밀화한 후 annealing을 하는 방식을 제외하고, 승온시 O -Sialon상이 형성된다면 산화저항성의 향상은 기대할 수 있으나, 기계적 특성은 열화될 것으로 추정된다.

따라서 폐 Si를 이용한 Si_3N_4 소결체의 기계적 특성향상을 위해서는 O -Sialon상의 형성에 주원인으로 작용하는 폐 Si원료의 SiO_2 함량을 가능한 한 줄이는 연구가 선행되어야 할 것이며 carbothermal reduction 공정의 도입 또는 소결조제의 성분을 조절하므로써 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

반도체 산업의 폐 Si 슬러지를 재활용하기 위한 기초연구로 Si_3N_4 반응소결 및 GPS에 의한 후처리 Si_3N_4 소결체의 미세조직, 질화를 및 기계적 특성을 H. C. Starck사의 Si를 이용한 것과 비교 평가하였다. 폐 Si 원료분말을 이용하여 제조된 성형체는 H. C. Starck사의 Si분말을 사용한 것에 비해 동일 조건에서 질화율이 낮았지만 질화온도가 높을수록 질화율은 향상되어 1410°C 및 1470°C에서 각각 62%와 98%의 질화율을 보였다. 폐 Si 원료분말내 다량의 산소에 의해 질화반응후 Si_2N_2O 상과 $Y_2Si_2O_7$ 상이 출현하였으며, 고온에서의 후처리동안 Si_2N_2O 상과 액상내 Al이 반응하여 O -Sialon상이 검출되었다. H. C. Starck사의 비교시편에 비해 기계적 특성이 다소 낮았으며 이는 형성된 O -Sialon상이 기계적 특성 열화에 기여한 때문으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심연구비(과제번호 : 981-0801-005-2)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 이병택, 이수영, "반도체 산업 폐 Si 슬러지의 재활용 기술현황" 기계와 재료, **10**, 6-15 (1998).
- B. T. Lee, S. Y. Lee and S. J. Kim, "Fabrication of Reaction-Bonded Si_3N_4 Using Waste Si Sludge," Proceeding of The International Conference on ECOMATERIALS, 75-78 (1997).
- A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determined by Indentation," J. Am. Ceram. Soc., **58**, 371-372 (1976).
- B. T. Lee and H. D. Kim, "Nitridation Mechanism of Si Compacts Studied by Transmission Electron Microscopy," Mater. Trans. JIM, **37**, 1547-1553 (1996).
- 1998년도 환경에너지 재료기술개발 연구보고서, 한국기체연구원, 510-547 (1999).
- M. Swain, "Material Science and Technology," Eds. R. W. Cahn, P. Hassen, and E. J. Ktmer, **11**, 155-157 (1994).
- W. Braue, R. pleger and W. Luxen, "Nucleation and growth of Si_2N_2O in Si_3N_4 materials employing different sintering additives," Key Eng. Mater., **89**, 483-488 (1994).
- L. J. Gauckler, H. Hohnke and T. Y. Tien, "The system Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 ," J. Am. Ceram. Soc., **63**, 35-37 (1980).
- B. T. Lee, G. Pezzotti and K. Hiraga, "Microstructure and Fracture Behavior SiC-Platelet-Reinforced Si_3N_4 Matrix Composites," Mater. Sci. & Engi, **A177**, 151-160 (1994).
- M. Ohashi, K. Hirao, M. E. Brito, N. Tanaka, M. Yasuoka and S. Kanzaki, "Solid solubility of aluminium in O -sialon," J. Am. Ceram. Soc., **76**, 2112-2114 (1993).
- B. T. Lee and H. D. Kim, "In-situ synthesis of Si_3N_4 -TiN Composites using Si and Ti powders," J. Mater. Sci. in press (1999).
- B. T. Lee and K. Hiraga, "Crack Propagation and Deformation Behavior of Al_2O_3 -24vol% ZrO_2 Composite Studied by Transmission Electron Microscopy," J. Mater. Res., **9**, 1199-1207 (1994).
- B. T. Lee, A. Nishiyama and K. Hiraga, "Micro-Indentation Fracture Behavior of Al_2O_3 -24vol% ZrO_2 (Y_2O_3) Composites Studied by Transmission Electron Microscopy," Mater. Trans. JIM, **34**, 682-688 (1993).
- D. A. Porter and K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys," Crystal interfaces and microstructure, pp. 169-174, Van Nostrand Rein Hold Co., 1980.
- Kazuya Yabuta, Hiroki Nishio and Keizo Uematsu, "Effect of phase composition on the mechanical properties of hot pressed SiAlON ceramics," J. Am. Ceram. Soc., **74**[4], 884-886 (1991).
- Kazuya Yabuta, Hiroki Nishio and Keizo Uematsu, "Effect of heating rate on transition liquid phase sintering of beta- O sialon ceramics," J. Ceram. Soc. Jpn, Int. Ed., **103**, 1228-90 (1995).
- Chongmin Wang, Hideyiki Emoto and Mamoru Mitomo, "Nucleation and growth of silicon oxynitride grains in a fine-grained silicon nitride Matrix," J. Am. Ceram. Soc., **81** [5], 1125-1132 (1998).
- Hideyiki Emoto, Mamoru Mitomo, Chongmin Wang, Hideki Hirosturu and Tohru Inaba, "Fabrication of silicon nitride-silicon oxynitride in-situ composites," J. Euro. Ceram.Soc., **18**, 527-22 (1988).
- G. Woetting, H. Heuer, and E. Gugel, "The influence of powders and processing methods on microstructure and properties of dense silicon nitride," Mat. Res.Soc. Symp. Proc., Vol. **287**, 133-46 (1993).