

## 니켈 실리사이드 화합물의 소결특성

변창섭<sup>†</sup> · 이상호  
한밭대학교 재료공학전공

### Sintering Characteristics of Nickel Silicide Alloy

Chang Sop Byun<sup>†</sup> and Sang Hou Lee

Department of Materials Science & Engineering, Hanbat National University, Taejeon 305-719

(2006년 2월 23일 접수, 2006년 5월 24일 최종수정본 접수)

**Abstract** Ni<sub>2</sub>Si mixed powders were mechanically alloyed by a ball mill and then processed by hot isostatic pressing (HIP) and spark plasma sintering (SPS). In the powder that was mechanically alloyed for 15minutes(MA 15 min), only Ni and Si were observed but in the powder that was mechanically alloyed for 30minutes(MA 30 min), Ni<sub>2</sub>Si, Ni and Si were mixed together. Some of the MA 15 min powder and MA 30 min powder were processed by HIP under pressure of 150 MPa at the temperature of 1000°C for two hours and some of them were processed by SPS under pressure of 60 MPa at the temperature of 1000°C for 60 seconds. Both methods completely compounded the powders to Ni<sub>2</sub>Si. The maximum density of sintered lumps by HIP method was 99.5% and the maximum density of the sintered lump by SPS method was 99.3%. with the hardness of HRc 66 with the hardness of HRc 63. Therefore, the SPS method that can sinter in short time at low cost is considered to be more economical than the HIP method that requires complicated sintering conditions and high cost and the sintering can produce target materials in desired sizes and shapes to be used for thin film.

**Key words** mechanical alloying, Ni<sub>2</sub>Si, HIP (hot isostatic pressing), Target materials, SPS(spark plasma sintering).

## 1. 서 론

급속도로 발달되는 산업사회로 가면서 거의 모든 구조용 재료는 고강도에 강량화를 지향하고 있다. 실리사이드 화합물들(metal silicides)은 차세대 구조용 재료로서 요구되는 고온 강도, 파괴인성 등의 기계적 특성과 내산화성 및 강량화 등의 특성을 만족시킬 수 있는 재료로서 주목받고 있다.<sup>1,3)</sup> 또한 이 화합물들은 화학적·열적으로 매우 안정하고 전기 저항률이 작기 때문에 집적회로 기술분야에 고온소재로서 gate 재료로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>4-6)</sup> 그러나 다른 금속간 화합물(intermetallic compounds)과 같이 지온에서 낮은 파괴인성과 가공의 어려움이 있어 기존 제조 방법<sup>7,8)</sup>으로는 생산성이 낮고, 기계적 성질들이 좋지 않아 이런 화합물의 분말을 얻기 위한 제조방법으로 기계적 합금화(MA, mechanical alloying)<sup>9,10)</sup>을 이용하고 있다.

본 실험에서는 Ni silicide 화합물 중 가장 높은 용점(1255°C)을 가지며, 가장 큰 음의 값의 생성열(-47.6 kJ/mol at.)을 가지며, 밀도가 7.267 g/cm<sup>3</sup>인 사방정체의 Ni<sub>2</sub>Si

화합물<sup>11,12)</sup>조성비의 원소분말을 사용하였다. Ni-33.3at%Si 조성의 혼합분말을 기계적 합금화함으로써 MA 시간에 따라 제조된 분말 중에서 Ni<sub>2</sub>Si 화합물이 합성되지 않은 분말과 자전고온합성(SHS, self-propagating high temperature synthesis)반응에 의해 합성된 분말을 in situ 열분석,<sup>13)</sup> X-선 회절분석과 시차열분석(DTA, differential thermal analysis)을 이용하여 선별하였다. 본 실험에서의 소결조건은 반응전과 반응후의 두 가지 분말을 고 비용과 긴 시간, 복잡한 소결공정이 요구되는 열간등압성형(HIP, hot isostatic pressing)과 저 비용과 짧은 시간, 제조공정이 단순하여 최근 많이 이용되고 있는 방전플라즈마(SPS, spark plasma sintering)<sup>14-16)</sup>소결을 행한 후, 최적의 소결공정 찾코자 제조된 소결체의 각종 소결특성능을 조사하여 비교·검토하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 평균입도가 48.8 μm인 구형의 Ni분말과 평균입도가 19.0 μm인 가사립의 Si 분말을 사용하였다. Ni<sub>2</sub>Si 화합물의 조성비에 따라 Ni-33.3at%Si로 평량하여 MA 15 min(SHS반응 전)과 MA 30 min(SHS반응

<sup>†</sup>E-Mail : csbyun@hanbat.ac.kr

후)동안 기계적 합금화를 행하였고, 각각 제조된 분말의 DTA 실험과 X-선 회절분석을 행하였다.

이와 같이 제조된 분말의 성형체를 만들기 위해 직경이 13 mm인 pellet die를 이용하여 1차로 성형을 하였으며, 이때 상·하압 프레스에 가해진 압력은 220 MPa이었고,  $450 \times 10^{-3}$  torr의 진공 상태를 유지하여 degassing을 행하였다. 그리고 성형체의 밀도를 높이기 위해 냉간 등압 성형(CIP, cold isostatic pressing)을 이용하여 360 MPa 압력 하에서 2차 성형을 하였다. 치밀화된 소결체를 얻기 위하여 고온에서 고압의 가스를 이용하는 Fig. 1의 등방가압소결 방식인 HIP를 이용하였다. 이때 사용된 밀폐 용기로 SUS 304 stainless steel can을 사용하였으며, can 내부의 압력 매개체로는  $Al_2O_3$  분말을 사용하였고, 시료와의 이형제로는 고온용 boron nitride spray로 건성피막을 형성하였다. 이때 can 내부는  $450 \times 10^{-3}$  torr의 vacuum 상태를 유지하여 degassing하면서 밀봉하여 can을 제작하였다. HIP 조건은 다음과 같이 설정하였다. 150 MPa 압력 하에서 1000°C로 2시간동안 각각 HIP 처리하였다. 이때 압력매체로는 고순도의 Ar 가스를 사용하였다.

방전플라즈마 소결은 각 제조된 분말을 Graphite Die (높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 약 150 MPa의 일축 압력을 가한 후 Fig. 2의 가압통전활성연소장치의 실린더 내부에 장착하고 약 40 mtorr의 진공분위기로 하였다.

기공이 없는 치밀한 최종 생성물을 얻기 위하여 10 MPa/sec의 속도로 60 MPa의 압력을 가하여 3000 A의 직류전류를 흑연 다이와 시편에 1200°C/min의 승온 속도로 가열하면서 디지털 광온도계(Pyrometer)로 흑연 다이의 표면온도를 측정하였다.

이때 LVDT (linear variable differential transformer)의 수축 길이 변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어질 때까지 전류를 가한다음 시편을 600°C/min의 냉각속도로 상온까지 냉각하여 소결체를 제조하였다.

이와 같이 제조된 소결체의 치밀화 정도를 확인하기 위

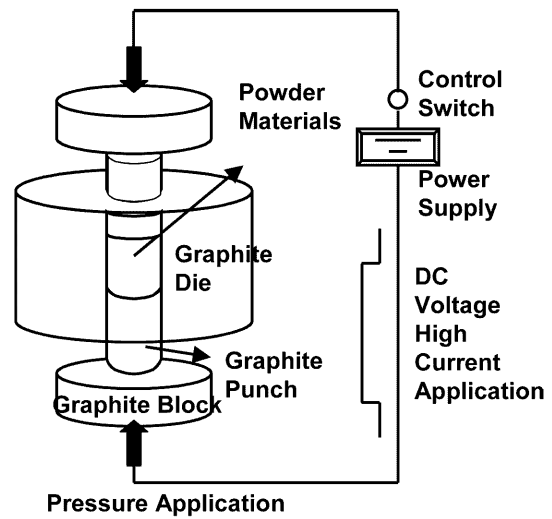


Fig. 2. Schematic diagram of field-activated and pressure-assisted combustion and densification.

하여 소결밀도를 측정하고, 소결체의 합성유무를 알아보기 위하여 X-선 회절분석, 소결체의 치밀화등을 관찰하기 위하여 EDS가 장착된 주사전자현미경으로 파단면의 미세구조 관찰과 기계적인 성질을 알기 위하여 경도 시험 등을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

제조된 Ni-33.3at%Si 분말의 성형체를 소결하기에 앞서 혼합분말과 SHS 반응 전, 후의 분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 보여주고 있다. MA 15 min 이하에

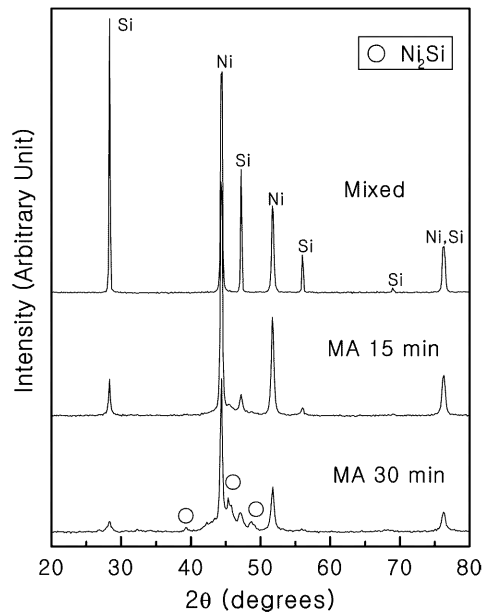


Fig. 3. XRD patterns of Ni-33.3at%Si powders mechanically alloyed at various MA times.

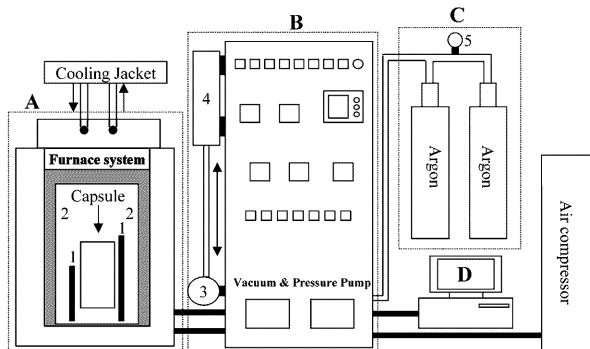


Fig. 1. Schematic illustration of hot isostatic pressing system.

서는 Ni와 Si의 원소 혼합 상만이 관찰되었으나, MA 30 min 이상에서 SHS 반응에 의해 합성된 Ni<sub>2</sub>Si상과 미 반응한 원소 혼합 상이 여전히 혼재되어 있다. 이에 따라 두 가지 분말, 즉, SHS 반응 전의 분말로 MA 15 min과 반응 후의 분말로 MA 30 min을 선택하여 성형체를 제조하였다.

혼합분말과 MA 15 min과 MA 30 min 분말의 소결 온도를 결정하기 위하여 온도에 따른 각 분말의 상변화를 조사하는 시차 열분석(DTA, differential thermal analysis)과 생성 상을 확인할 수 있는 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 혼합분말과 MA 15 min 분말에서는 991.7°C와 757.7°C에서 커다란 발열 peak를 보여주고 있고, MA 30 min에서는 838.8°C에서 작은 발열 peak를 보여 주고 있다.

생성된 각각의 발열 peak들은 기계적 합금화 과정 중 축적 열에너지가 낮음에 따라서 발열 peak의 온도가 낮아짐을 알 수가 있고, MA 30 min의 경우에는 Ni<sub>2</sub>Si상과 미 반응한 원소 혼합 상이 혼재되어 있음을 나타내고 있다.

또한 발열 peak는 미 반응한 원소 혼합 상이 Ni<sub>2</sub>Si상으로 변화하는 과정임을 알 수 있다. 이에 따라서 두 종류 분말의 소결 온도를 1000°C(0.83T<sub>m</sub> K)로 결정하였다.

Fig. 5는 MA 15 min 분말(SHS 반응 전)과 MA 30 min 분말(SHS 반응 후)성형체를 150 MPa 압력으로 1000°C에서 2 hr 동안 HIP 처리한 소결체의 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있다. HIP 소결체에서는 대부분 Ni<sub>2</sub>Si상이 확인되었으며, MA 30 min에서는 회절강도가 약간 증가하는 것을 보여주고 있다. Ni<sub>2</sub>Si상의 회절강도가 증

가한 것은 Ni<sub>2</sub>Si 결정립이 성장하기 때문일 것이다.

Fig. 6는 위와 같은 조건으로 제조된 분말의 성형체를 60 MPa압력으로 1000°C에서 60 sec동안 SPS 처리한 소결체의 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있다. MA 15 min

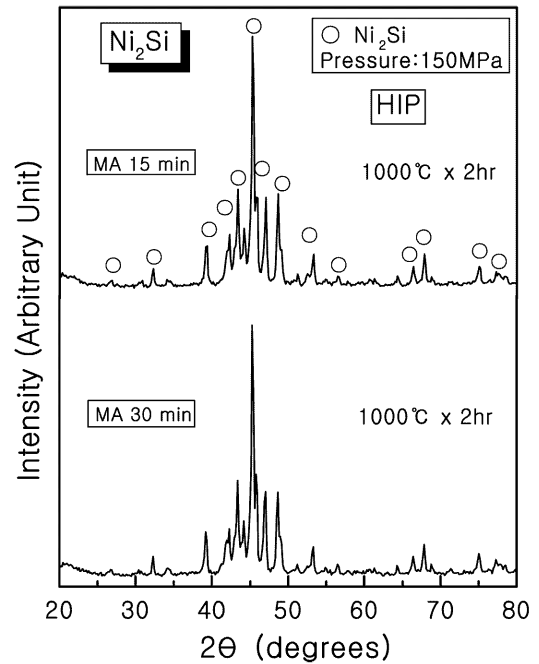


Fig. 5. XRD patterns of the 15 min and 30 min MAed Ni-33.3 at%Si powder and the hot isostatically pressed compacts at 150 MPa for 2 hr.

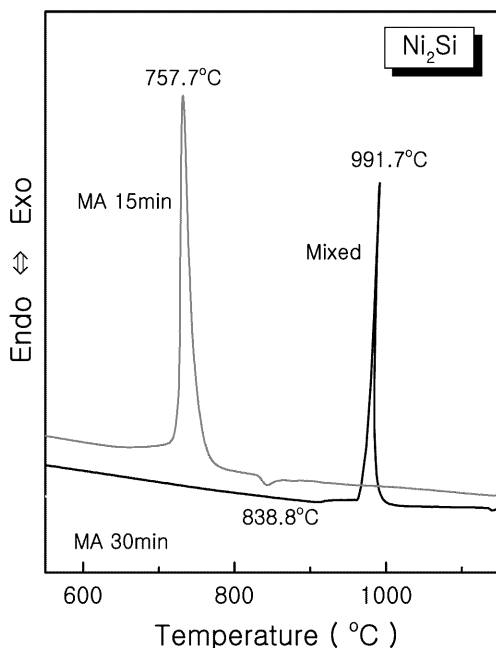


Fig. 4. DTA,s of Ni-33.3at%Si powders mechanically alloyed for mixed, 15 min and 30 min.

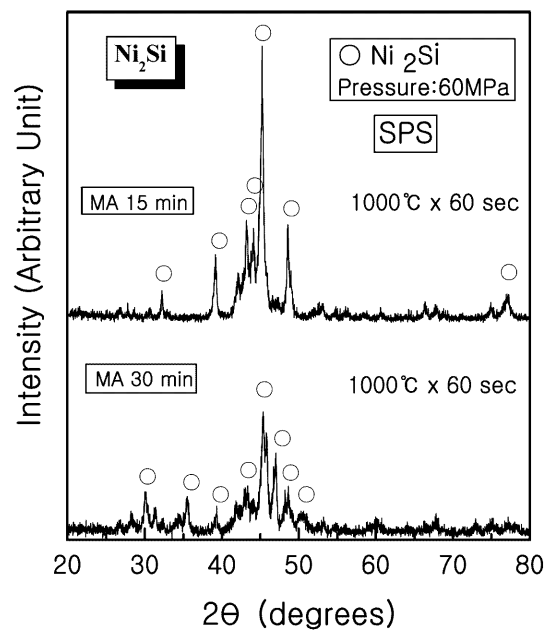


Fig. 6. XRD patterns of the 15 min and 30 min MAed Ni-33.3at%Si powder and the spark plasma sintering compacts at 60 MPa for 60 sec.

과 MA 30 min 모두 미 반응한 원소 혼합 상은 관찰되지 않고  $\text{Ni}_2\text{Si}$  상만을 확인할 수 있었으며, MA 30 min의 경우에는  $\text{Ni}_2\text{Si}$  상의 회절강도가 감소한 것으로 나타나고 있는데 이는 HIP의 소결과는 달리 60 sec 짧은 소결 시간의 영향으로  $\text{Ni}_2\text{Si}$  결정립이 성장하지 못함일 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 HIP의 150 MPa/1000°C/2 hr의 경우보다는 SPS방식의 60 MPa/1000°C/60 sec 동안 처리한 소결체의 X-선 회절분석 결과로 보아,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  소결체의 합성은 압력보다는 MA 시간과 급속도로 진행되는 SPS 소결방법이 더 경제적인 것으로 사료된다.

MA 15 min과 MA 30 min 분말 성형체를 HIP의 150 MPa/1000°C/2 hr과 SPS방식의 60 MPa/1000°C/60 sec 동안 처리한 소결체 파단면의 치밀화 정도를 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. HIP의 MA 15 min과 MA 30 min 분말 소결체에서  $\text{Ni}_2\text{Si}$  분말들이 서로 용융되어 합체된 모습들이 관찰되었으며, 소결 전 분말의 원래 형상을 보여주고 있다.

SPS방식의 60 MPa/1000°C/60 sec 동안 처리한 소결체 MA 15 min에서는 조대한 결정립형상과 소량의 개 기공들(open pores)이 존재하였으며, MA 30 min 경우에는 미세화된 결정립형상과 치밀화된 소결체의 파단면을 나

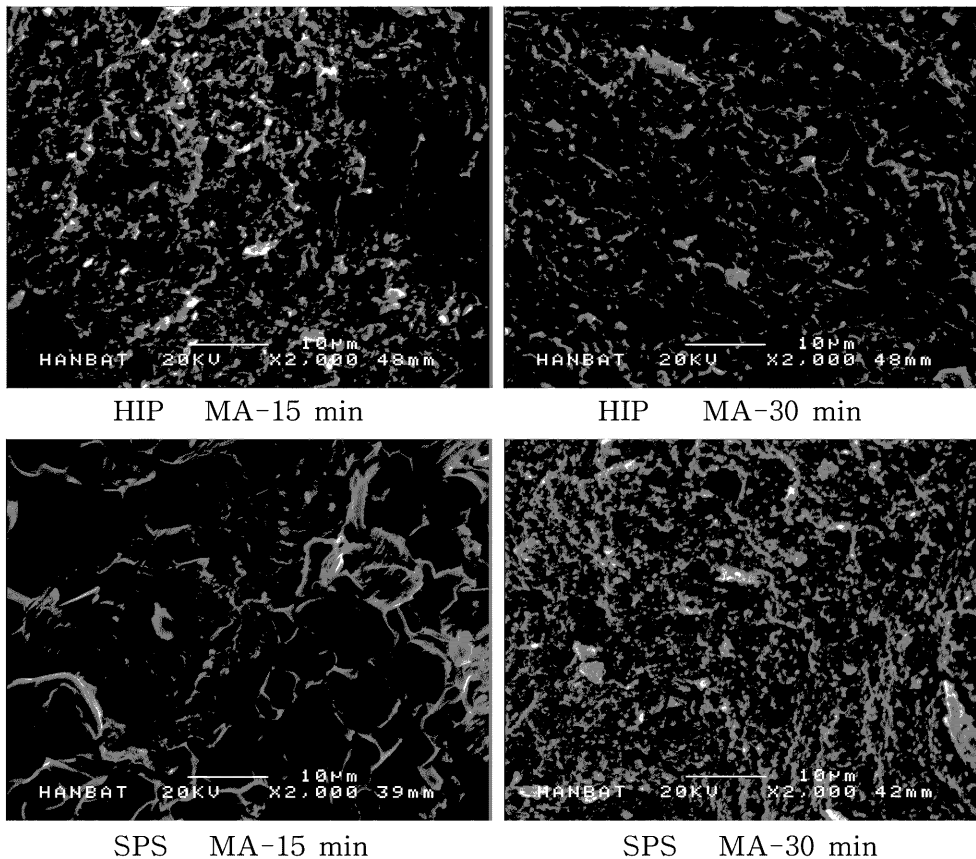
타내고 있다. 이는 짧은 소결시간과 낮은 압력으로 인한 것으로 사료되며, MA 30 min의 경우는 보다 균일화된 혼합분말들이 전기방전에 의해 용융되어 화합물로 합성되어 기공이 없는 solid core의 단면조직을 보여주고 있다.

두 소결조건을 비교해 보면 HIP의 경우는 MA 시간의 증감에 관계없이 높은 압력과 긴 소결 시간에 의하여 균일한 소결체의 치밀화가 진행된 것으로 사료되며, SPS소결에서는 MA 시간에 따른 분말의 소결체에 나타난 형상은  $\text{Ni}_2\text{Si}$ 의 합성은 이루어지나 HIP소결보다 짧은 시간과 압력으로 인하여 MA 30 min의 경우가 조밀하고 치밀화가 더 진행된 것으로 사료된다.

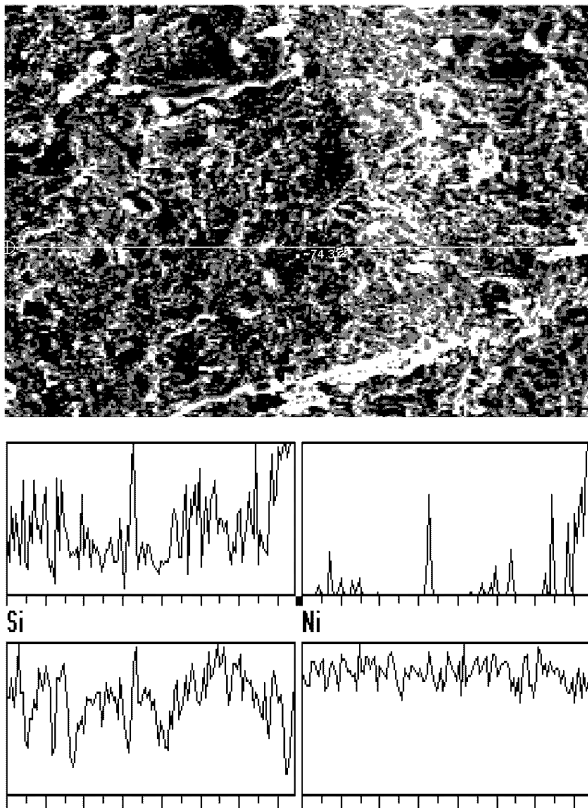
Fig. 8은 MA 30 min 분말을 SPS소결한 파단면 시료의 EDS분석한 것으로 원소 분말인 Ni와 Si가 짧은 소결조건으로도 조성비 Ni-33.3%Si으로 균일하게 분포되었음을 알 수 있었다.

또한 소결체의 소결밀도 및 경화도를 측정해본 결과 HIP 경우는 소결밀도 99.5%, 경도는 HRC 66이었고, SPS는 소결밀도는 99.3%, 경도는 HRC 63으로 나타났다.

종합적으로 소결 조건이 복잡하고 고 비용이 요구되는 HIP 소결방식 보다는 소결방식이 복잡하지 않고 저 비용과 짧은 시간에 소결할 수 있는 SPS 소결공법이 더



**Fig. 7.** The SEM microstructures of the sintered HIP and SPS compacts Ni-33.3at%Si powder was mechanically alloyed for 15 min, 30 min.



**Fig. 8.** Cross sectional SEM/EDS line scanning of the sintered SPS compacts Ni-33.3at%Si powder was mechanically alloyed for 30 min.

고효율적인 것으로 나타내었고, 목적하는 크기와 형태로 소결하여 박막소재로 이용되는 target material을 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Ni<sub>2</sub>Si 조성비를 갖는 분말을 기계적 합금화로 혼합 분말을 제조하여 소결과정이 다른 HIP(열간등압성형) 과 SPS(방전플라즈마소결)방식으로 각각 제조된 소결체의 DTA분석, X-선 회절분석, 미세구조 및 경도 특성 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MA 15 min 이하에서는 Ni와 Si의 원소 혼합 상만이 관찰되었으나, MA 30 min 이상에서 SHS 반응에 의해 합성된 Ni<sub>2</sub>Si상과 미 반응한 원소 혼합상이 혼재되어 있으며, DTA 분석 결과 각 분말에서 보여주는 발열 peak (혼합 분말 991.7°C, MA 15 min 분말에서는 757.7°C, MA 30 min에서는 868.8°C)는 미 반응한 원소 혼합상이 Ni<sub>2</sub>Si상으로 변화하는 과정임을 알 수 있었다.

2) HIP소결의 경우는 MA 시간의 증가에 관계없이 높은 압력과 긴 소결 시간에 의하여 Ni<sub>2</sub>Si의 합성과 균일

한 소결체의 치밀화가 진행되었으나, SPS소결에서는 HIP 소결보다 짧은 시간과 압력으로도 Ni<sub>2</sub>Si의 합성 및 조밀하고 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

3) 소결체의 소결밀도 및 경화도를 측정해본 결과 HIP 소결체의 경우는 밀도 99.5%, 경도는 HRC 66이고, SPS 소결체는 밀도 99.3%, 경도 HRC 63으로 나타났다.

4) 소결 조건이 복잡하고 고 비용이 요구되는 HIP 소결방식 보다는 소결방식이 복잡하지 않고 저 비용과 짧은 시간에 소결할 수 있는 SPS 소결방식이 더 경제적이고, 고효율 공정법임을 나타내었고, 박막소재로 이용되는 target material을 제조할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 한밭대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. W. Jo, G. W. Lee, J. T. Moon and Y. S. Kim: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33**, 107 (1995) .
2. A. K. Vasudvan and J. J. Petrovic, Mater. Sci. Eng., **A155**, 1 (1992).
3. F. D. Gac and J. J. Petrovic, J. Amer. Ceram. Soc., **68**, C-200 (1985).
4. T. C. LU, A. G. Evans, R. J. Hecht and R. Mehrabian, Acta Metall. Mater., **39**, 1853 (1991).
5. P. J. Mestcher and D. S. Schwartz, JOM, **41**, 52 (1989).
6. R. W. Mann and L. A. Clevenger, Properties of Metal Silicides, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, 55 (1995).
7. J. W. Mayer and S. S. Lau, Electronic Materials Science for Integrated Circuits in Si and GaAs, MacMillan Publishing Co., New York, 306 (1990).
8. G. Shim, D. Jang, C. Suh, W. Kim and T. Cho, J of Kor. Inst, of Met. and Mater. **32**, **7**, 815 (1994).
9. Y. M. Kim, J. Kor. Inst. Met. and Mater., **35**(8), 1058 (1997).
10. R. W. Mann and L. A. Clevenger, Properties of Metal Silicides, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, **55** (1995).
11. R. Pretorius: Thin Solid Films, **290**, 477 (1996).
12. C. S. Byun, D. K. Kim, W. H. Lee, B. J. Bae and J. H. Lee: Scripta Mater., **44**, 97 (2001).
13. C. S. Byun, ph. D. thesis, Kookmin University., (February. 2001).
14. I. J. Shon and Z. A. Munir, Maste. Sci. Eng., **A 202**, 256 (1995).
15. S. Gedevarishvili and Z. A. Munir, Scripta Metall. Mater., **31**, 741 (1994).
16. Z. A. Munir, W. Lai and K. Ewald, US Patent, Serial No. 081027, 965, Allowed, July, 28 1994.