

論文

반응소결 탄화규소의 다양한 α -SiC 조성에 따른 기계적 특성과 전기저항 특성에 관한 연구

김영주*, 박영식*, 정연웅*, 송준백*, 박소영*, 임항준***

A Study on the Mechanical Properties and Specific Resistivity of Reaction-Bonded Silicon Carbide According to α -SiC of Various Mixed Particle Size

Young-Ju Kim*, Young-Shik Park*, Youn-Woong Jung*, Jun-Baek Song*, So-Young Park* and Hang-Joon Im***

ABSTRACT

For the manufacture of low resistance Si-SiC composite, the properties of reaction sintering in the green body of various mixed α -SiC powder size with the various carbon contents from 0wt% to 20wt% were investigated. The samples preparation was green body by CIP method under this condition, molten silicon infiltration process was conducted to reaction bonded silicon carbide. the results of sintered density, 3-point bending strength and resistance of analysis showed that varied carbon and silicon melt reacted to convert to fine β -SiC particle and the structure was changed to dense material. The amount of fine β -SiC particle was gradually increased as carbon content increase. According to mixed composite, it's mechanical and specific resistivity properties was strongly influenced by carbon content within 10wt% more then carbon content 10wt% was strongly influenced by phase transition.

초 록

저저항 Si-SiC 소결체 제조를 위해 α -SiC에서 조성과 C의 양을 변화시키면서 반응소결 특성을 고찰하였다. 시료준비는 정수압으로 성형체를 제조하였고, 용융Si 반응소결을 통해 시험편을 준비하였다. 반응소결체의 미세구조, 기계적 특성 및 전기저항 분석 결과 용융Si와 반응 후 미립의 β -SiC가 생성되었고, 치밀한 소결체를 형성하였다. 미립 β -SiC 생성량은 카본 양에 따라 증가하였다. 그리고 C함량 10wt%이내에서 기계·R전기저항특성은 입도조성 영향이 크고 카본 함량 10wt%이상에서는 상전이 반응의 영향이 큼을 알 수 있었다.

Key Words : 실리콘(silicon), 실리콘카바이드(silicon carbide), 저항특성(specific resistivity), 굴곡강도(bending strenth)

1. 서 론

기계적강도 및 내화학특성이 우수한 탄화규소(SiC)는 mohs 9~10의 다이아몬드 다음가는 경도를 지니고 있기 때문에 대

표적 난성형 소재로 분류되어 다양한 형상의 부품적용에 제약이 따른다. 이와 같은 문제점 해결을 위해 α -SiC와 C 분말로 된 성형체내 용융Si를 함침 후 Si와 C의 화학반응에 따라 β -SiC를 생성 및 결합시키는 RBSC(Reaction Bonded Silicon

접수: 2012년 1월 05일, 수정: 2012년 12월 4일, 게재승인: 2012년 12월 13일

* (주)디에스테크노 부설연구소

*** 한국산업기술대학교 신소재공학과, Corresponding author(E-mail:hjim@kpu.ac.kr)

Carbide)공정이 영국의 P.Popper에 의해 개발되었으며 반도체, 산업장비 등 다양한 분야에 적용중이다.[1] 또한 Pampuch는 용융Si에 용해된 C은 SiC 반응생성열로 용융 Si에서 국부적 온도분포변화와 용융Si-C계 열전달 및 물질이동 속도차이로 Si내 C과포화영역이 발생되어 β -SiC가 반응석출·성장하는 것으로 보고하였다.[2] 이러한 RBSC연구결과는 $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ 반응으로 β -SiC가 α -SiC표면에 석출됨에 따라 α -SiC입자들 사이에서 미립응집체 분포방식의 충진으로 기공이 없는 치밀한 조직이 생성되어 고온 내부식성, 상온강도, 내마모성 등이 탄화규소와 동등한 수준까지 향상된다고 보고하였다.[2-3] 이러한 이유로 RBSC로 제조된 SiC는 반도체용 process tube, liner tube, wafer carrier등의 boat류와 dummy wafer, edge ring, fork와 같은 loading부품, susceptor, heater등 고온·내식 공정에서 적용된다.

그러나 RBSC의 구조용소재를 반도체 부품 적용 시 전기저항제어가 어렵다는 단점이 있다. 전기저항은 출발원료 입도, Si함침, C과 반응에 따른 β -SiC변환율 등이 상관관계로 이루어져 있기 때문이다. 따라서 C을 첨가하여 Si과 반응을 유도 후 β -SiC를 생성시켜 기계적 특성을 연구한 사례는 다양하게 발표되고 있지만, 입도·C함량 변화에 따른 저항특성 연구결과는 알려진 바가 없는 실정이다. 저항특성에 따라 반도체 etching공정에서 plasma arcing빈도가 결정되고 이에 따라 치구수명과 wafer불량 발생율이 좌우되기 때문에 치구의 저항제어는 반도체 process의 주요 사양으로서 관리한다.

따라서 본 연구에서는 소결밀도와 C함량이 기계적강도와 저항특성에 미치는 영향을 고찰하고자 출발원료 입도조성과 C함량을 변수로 하여 아래와 같은 실험을 진행하였다.

1) 소결밀도, 미세구조, 상 분석을 통한 α -SiC, 용융 Si, C의 반응에 따른 β -SiC생성 및 잔류Si 영향고찰

2) 3점 굽힘시험, 저저항 측정으로 기계적강도와 저항특성의 상관관계 규명

2. 실험 방법

2.1 출발원료 및 성형시편의 제조

출발원료인 α -SiC는 Fig. 1과 같이 #150, #400, #2000, #4000 (>98%, Showa Denko, Tokyo, Japan)의 분말을 사용하였고, 함침용 Si(<1 μm , 99%, High Purity Chemicals Ltd., Tokyo, Japan)과 C을($\sim 45\text{nm}$, >99%, Korea Carbon Black Co. Ltd., Korea)첨가하였다. 각 mesh별 α -SiC는 SEM과 PSA(Model Windox4, HELOS)를 통해 입자의 mobility를 분석하였으며, 이때 particle size analysis 조건은 #150(R5 0.5/4.5~875 μm), #400(R3 0.5/0.9~175 μm), #2000(R1 0.1/0.18~35 μm), #4000(R1 0.1/0.18~35 μm)과 같다. 분석된 α -SiC의 입도별 원료조합은 Table 1과 같이 DS 1~DS 3로 구분하여 혼합 후, 유기결합제인 phenol resin을 10wt% 첨가하였다. β -SiC를 생성하기 위한

Table 1 Compositions of Reaction Bonded SiC

sample	Mixed Composition(wt%)						
	#150	#400	#2000	#4000	Resin	Si	Carbon
DS 1	50	20	20	10	10	5	0, 5, 10, 15, 20
DS 2	20	10	40	30	10	5	0, 5, 10, 15, 20
DS 3	10	20	30	40	10	5	0, 5, 10, 15, 20

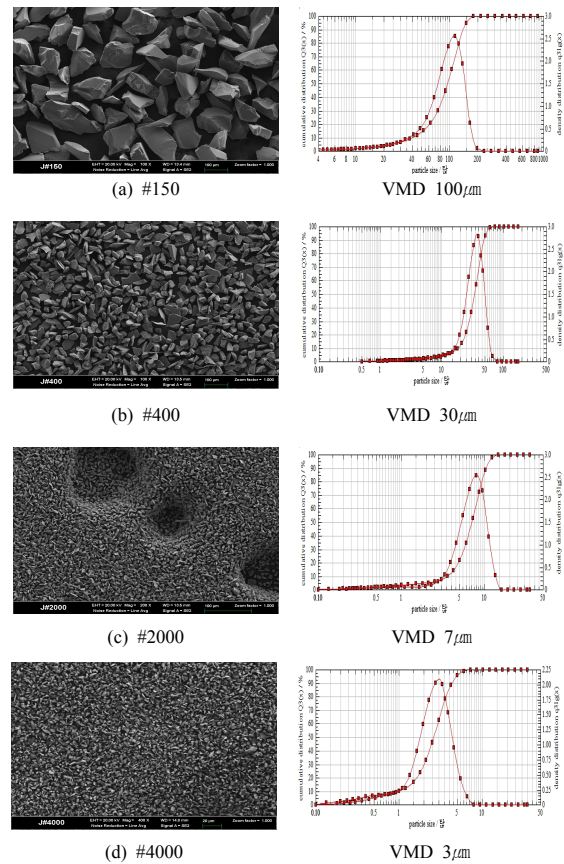


Fig. 1 SEM micrographs of starting materials with each α -SiC particle size were analyzed by PSA ($\times 100$).

탄소공급원인 carbon black의 첨가량을 5wt%씩 변화시키며, 0~20wt% 첨가하여 준비하였다.

혼합과 분산을 위한 ball mixing은 Table 1의 혼합비율로 계량된 원료조합에 에탄올 용매를 35%첨가하였고 우레탄 볼을 총 부피의 50%를 투입하였다. 또한, 계량 α -SiC powder 표면 및 void에 phenol resin과 carbon black의 균일 흡착이 용이하도록 RPM 120/2시간 습식 혼합하였다. 이후 전기 오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$ /4hr건조하여 실험에 사용할 혼합분말을 확보하였다. 조성별 혼합분말은 $\phi 100 \times 300\text{mm}$ bar형태 원형코어금형에

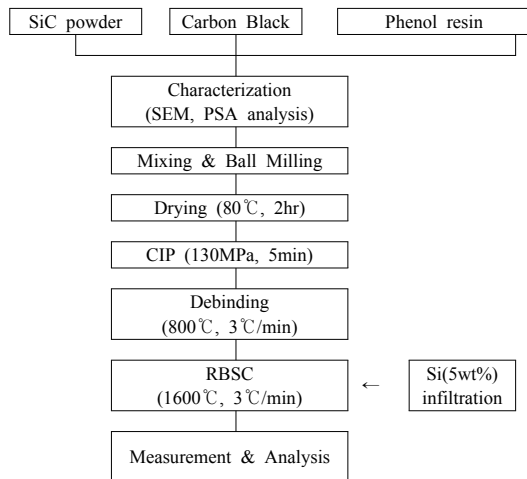


Fig. 2 Flow chart of experimental procedures.

NBR tube를 체결하여 성형형상을 준비한 후 혼합된 α -SiC 분말에 vibrator system으로 10min동안 진동을 주어 충분한 충전 밀도를 형성시켰다. 정수압 성형 시 수분 침투를 방지하기 위해 하단부와 상단부를 engineering plastic으로 sealing하여 정수압성형(KOBELCO사의 Dr. CIP)으로 130 MPa/5min간 성형하였다. 제조된 성형체는 탈지소에서 800°C까지 3°C/min으로 승온 후 5hr유지하여 소성결합제인 phenol resin을 탈지시킴으로써 성형체내에 다량의 공극을 형성시켜 Si침투가 용이하도록 하였다. 탈지된 성형체는 고온진공분위기하에 흑연 도가니 적재 후 300torr감압상태에서 1,600°C까지 3°C/min로 승온 후 Ar분위기하에 1hr 유지하여 resins탄화물인 약5wt%의 용융Si를 침투시켜 Fig. 2와 같이 준비하였다. 본 process를 준비하기 위한 출발원료 전처리(산·수세, 건조 등)과정의 설명은 생략하였다.

2.2 성형시편의 측정 및 분석

제조된 시편의 Si함질량 분석은 함침 전 무게와 함침 후 무게를 측량하여 분석하였다. Si 50g을 각 소결체에 carbon wire방식을 이용하여 함침 시켰다. 함침 전 각 소결체 무게는 800g, 함침 후 830~840g으로 측량되었다. 실험 sample은 전체 무게 5%의 Si이 첨가된 840g을 표준 sample로 정하고 전처리를 진행하였다. 소결밀도는 ASTM C-1120에 따라 측정하였다. 함침조직과 생성상 분석을 위한 전처리는 cut off wheel로 절단 후 diamond suspension 3 μ m, 1 μ m로 순차적 경면처리 하였다. 생성상은 X-선 회절(D8 focus, BRUKER)로 분석하였고, 광학현미경(Axio observer A1m, ZEISS)과 전계주사전자현미경(SUPRA 55, ZEISS)을 사용하여 RBSC 소결체 미세구조 및 α -SiC 입도를 관찰하였다. 기계적특성 평가를 위해 3점 굽힘 강도시험(Model 4202 INSTRON)으로 하부 span 30mm, cross head speed는 5mm/min로 상온측정 하였다. 저항특성은 저항

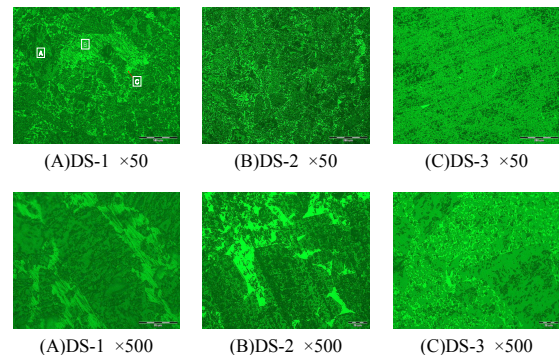


Fig. 3 OM microstructure of RBSC fabricated using different SiC particle size preform with 10wt% carbon source; (A)DS-1, (B)DS-2, (C)DS-3.

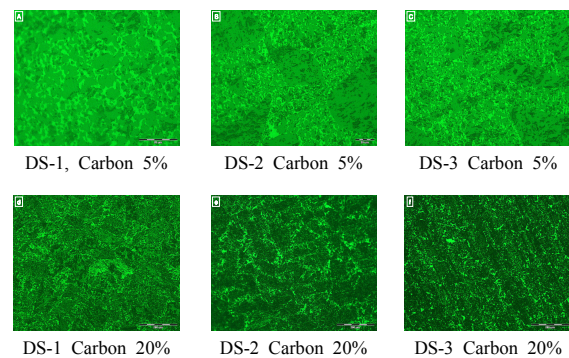


Fig. 4 OM microstructure of RBSC fabricated using different SiC particle size preform with carbon source; (a)5%, (b)5%, (c)5%, (d)20%, (e)20%, (f)20%

측정기(LOSESTA-GP, MCT-T800, Mitsubishi chemical)로 상온 저항 측정 후 기계적 특성과 비교하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 RBSC 미세구조 및 밀도

Fig. 3은 Fig. 2의 process에 따라 10wt% C을 첨가된 소결시편 미세조직을 분석한 결과로 α -SiC성형체(A부위)표면과 주변을 용융 Si이 침윤되어 기공 없는 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다. 여기서 B부위는 용융Si 내에서 흑연과 반응에 의해 새롭게 형성된 β -SiC이고, C은 미 반응된 잔류 Si으로 SiC입자 주위에 존재하고 있음을 확인 할 수 있다. 또한 Fig. 4에서는 C의 첨가량이 5%와 20%일 때 미세구조를 분석한 사진으로 C함량이 증가할수록 β -SiC는 많아지고 상대적으로 잔류 Si은 감소하는 현상도 관찰할 수 있다. 이는 Si 용융 시 C의 용해에 따라 발열반응이 발생하며, 이로 인해 국부적 온도상승으로 C의 activity gradient가 활성화 되어 낮은

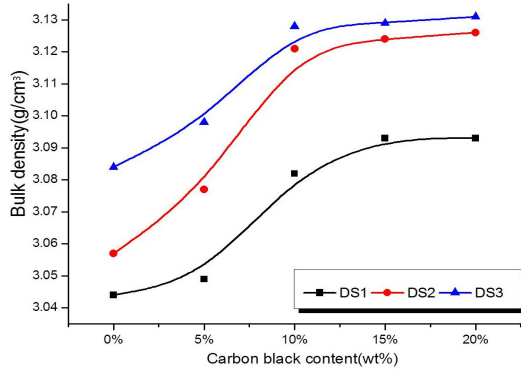


Fig. 5 RBSC composition relation ship between the bulk density and variation of add carbon content(wt%).

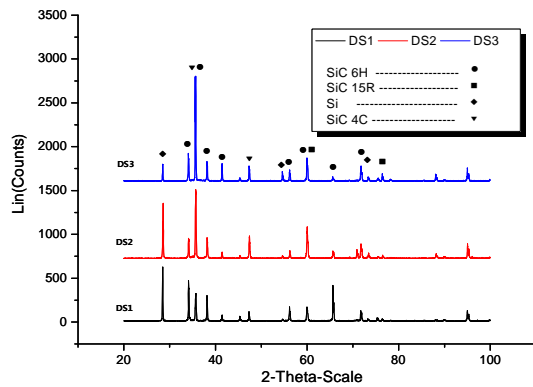


Fig. 6 XRD patterns for RBSC with mixed compositions and add 10wt% carbon content.

온도영역인 α -SiC로 확산·석출되기 때문에 β -SiC생성이 증가한 것이다. 그러나 석출반응에 기여하는 C과 Si의 양이 충분치 못하거나, 침투가 용이하지 않은 미세 공극구조 등으로 석출에너지를 갖지 못하는 경우도 있다. 용융 Si의 침투는 모세관력에 의한 점성유동(viscous flow)보다는 Si와 C의 화학반응 영향이 크다. 즉, Si에 대한 C의 용해도가 낮기 때문에 온도증가 시 C의 용해도 변화는 용융 Si의 침투에 유효종으로 작용한다.[8-9] 같은 결과들은 앞서 설명한 β -SiC증가 및 잔류 Si감소에 관한 Pampuch[3]가 보고한 내용이며, Fig. 5에서 나타낸 DS1~DS3의 조성별 소결밀도 측정결과와 일치함을 확인 하였다.

Fig. 5는 Table 1의 조성으로 제조된 시험편의 밀도변화를 분석한 결과로 최대밀도는 DS 1이 C함량 10%에서 $3.08/\text{cm}^3$ 이고, DS 2와 3는 C함량 10%에서 $3.12/\text{cm}^3$, $3.13/\text{cm}^3$ 으로 확인 되었다. 본 결과에서는 시험편의 조성 미세화와 C함량이 증가할수록 밀도는 상승되는 것을 알 수 있으며, 비교적 입도가 큰 조성은 C함량이 10%이상 첨가될 경우 밀도변화가 급격히 증가하지만, 미세한 조성의 경우 10%이내 첨가에서 급격히 밀도상승을 보이나 10%이상 C첨가량에서 밀도평형

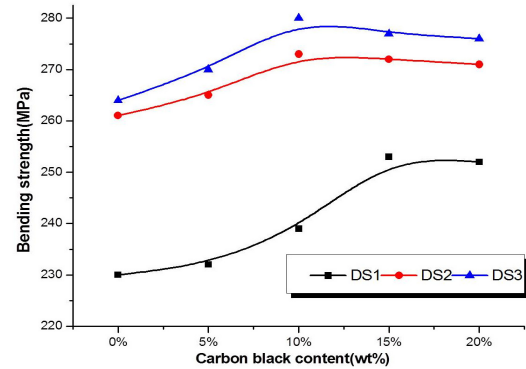


Fig. 7 Bending strength of RBSC with mixed compositions and different carbon content.

상태를 확인할 수 있다. 이는 앞서 설명된 조성변화에 의한 Si함침과 C반응에 따라 β -SiC석출량이 결정된다는 이론과 동일하다. 출발원료인 α -SiC입도가 미세하면 powder density가 높아지고, C의 activity gradient가 활성화되므로 β -SiC(비중=3.19)석출이 증가되어 Si(비중=2.33)잔량이 낮아지기 때문이다. 따라서 취성 특성의 Si감소는 반비례적으로 소결소재 내구성이 향상될 것으로 추정되므로 밀도로부터 기계적 특성은 DS 3 > DS 2 > DS 1으로 추정할 수 있다.

3.2 RBSC 상 분석

Fig. 6은 소결소재 밀도분석에서 유추한 기계적 특성에 영향을 미치는 β -SiC와 잔류 Si를 확인하고자 최대 밀도 변화점인 C함량 10%로 제조된 시험편을 XRD상분석한 결과이다. 결과에서 확인할 수 있듯이 2θ 각이 28.4° 에서 주 peak인 Si intensity가 DS 1, DS 2보다 DS 3에서 급격히 감소한 것을 확인할 수 있고, β -SiC peak는 Si intensity와 반비례하는 현상을 나타내고 있다. 즉, 10% C를 첨가한 입도가 미세한 DS 3의 경우 Si이 C과의 반응에 따라 β -SiC로 석출되었고, 급격한 반응소결 시 α -SiC로 전이되지 못하여 높은 intensity를 보인다는 연구결과와 일치한다.[4-5] DS 2와 DS 1역시 밀도 변화와 비례하여 잔류 Si 감소와 β -SiC증가가 확인된다.

3.3 기계적 특성

Fig. 7은 기계적특성 분석을 위한 3점 굴곡강도 시험결과이다. 굴곡강도 값은 C첨가량에 따라 다르게 나타났으며, DS 1은 C함량 15%까지 굴곡강도 값이 향상되었고, DS 2와 DS 3는 C함량 10%까지 지속적으로 강도가 증가하였으나 10%이상 첨가에서 감소되는 경향을 확인할 수 있었다. 이와 같은 원인은 C첨가량이 많을 경우 용융된 Si이 소결체 표면의 C과 우선반응함에 따라 새로운 β -SiC를 형성하게 되고, 이로 인해 용융Si침투 경로인 미세공극이 차단되어 발생하는 현상이라고 보고된 바가 있다.[6-7] 따라서 DS 1시험편은 타 조성 시험편에 비해 비교적 큰 공극이 형성되어 있어서 C함량 15%까지 Si과 반응

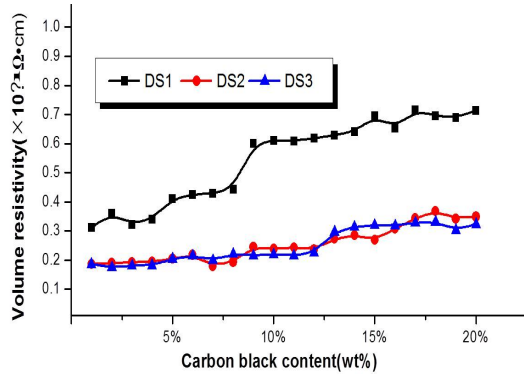


Fig. 8 Volume Resistivity of RBSC with mixed compositions and variation of add carbon content (wt%).

하여 강도향상을 이루었고, DS 2와 3는 DS 1에 비해 미세공극으로 형성되어 C함량 10%에서 굴곡강도가 낮아졌다. DS 1의 강도 값은 C함량 0% : 230MPa, 15% : 253MPa, DS 2는 C함량 0% : 260MPa, 10% : 273MPa, DS 3는 0% : 264MPa, 10% : 280MPa의 값을 나타내었다. 상기 결과에서 확인 할 수 있는 점은 조대 입도조성인 DS 1은 C함량 0%일 때와 15%일 때 타 조성보다 5%이상 강도 값이 상승된 점이다. 이는 앞선 설명에서 언급한바와 같이 조대 입도조성인 DS 1은 소결밀도에 따른 기계적 특성보다 β -SiC생성에 따른 강도 향상효과가 높은 것을 의미한다. 따라서 C함량 0%에서 굴곡강도 값이 상이한 이유는 소결밀도 차이로 예상되며, C함량 증가에 따라서는 β -SiC석출과 공극변수에 기인한 것으로 추측된다.

3.4 체적고유 저항 특성

체적고유 저항특성은 입도조성변화 시편을 상온에서 C함량별 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 저항률은 C함량증가와 비례하는 정저항계수를 보이고 있다. DS 2와 DS 3의 경우 C함량이 10%이하에서는 $0.21 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, $0.22 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비슷한 체적저항 값을 나타내고 있으나, C함량 증가에 따라 저항 값이 상승되고, DS 1은 C함량 10%에서 $0.34 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항 값을 나타내었고, 10%이상 첨가에서는 큰 변동이 없었다. C함량 10%이내에서 DS 3와 DS 2에 비해 DS 1의 저항 값이 높은 이유는 입도조성에 따른 조대한 공극이 형성되어 있기 때문이다. 또한 시험편 모두 C함량과 비례하여 저항 값이 증가하는 경향이 나타나는데, 이유는 3.3항에서 설명한 바와 동일하고, β -SiC증가와 잔류 Si감소에 따라 체적비저항이 높아져서 전기저항 값이 증가한 것으로 예측된다. 따라서 입도가 미세한 조성에서는 α -SiC근처에 용융 Si와 C반응으로 형성된 β -SiC가 미세공극을 차단하여 저항 값을 높였고, 조대입도 조성은 비교적 큰 공극이 형성되어 초기저항 값은 상대적으로 높게 형성되나 C함량 증가에 따라 지속적인 반응으로 저항 값이 안정화된 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 입도(DS 1 ~ DS 3)와 C함량(0~20%)을 변화시킨 후 5%용융 Si를 침투시켜 RBSC법으로 소결체를 제조한 결과는 다음과 같다.

- 1) 소결밀도는 미세입도 α -SiC powder가 많은 DS 3와 DS 2에서 C함량 10%일 때 최대 값인 3.13g/cm^3 , 3.12g/cm^3 로 나타났으며, 조대입도조성의 DS 1은 C함량 15%에서 최대 값 3.08g/cm^3 의 소결밀도를 보였다.
- 2) 각 시험편의 XRD 상분석 결과 α -SiC, β -SiC, 잔류 Si로 구성되어 있었다. 또한 C함량 증가에 따라 β -SiC peak양이 증대하였고, 반대로 잔류 Si peak는 입도가 조대한 조성에서 높은 intensity를 나타내지만, 미세한 조성에서는 낮게 형성되었으며, β -SiC peak는 잔류 Si와는 반비례적으로 형성되어 있다.
- 3) 조성과 C함량변화에 따른 굽힘강도는 230~280MPa였으며 출발원료인 α -SiC조성의 미세화 정도에 따라 강도 값이 상승되었다. 특히, C함량 10%이상에서 DS 1의 기계적 강도 상승율이 DS 2와 DS 3에 비해 5%이상 높아졌다. 이는 용융 Si에서 국부적인 온도분포변화 열전달 속도 및 물질이동 속도의 차에 의해 C의 과포화 영역이 발생하게 되어 β -SiC가 반응 석출 및 성장하였기 때문이라는 3.1항의 Pampuch연구결과와 동일하게 나타났다.
- 4) 체적고유저항은 미세입도 조성인 DS 2와 3의 경우 C함량 0~10%까지 저항 값 변화는 $0.18 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, $0.19 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ~ $0.21 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, $0.23 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 변화폭이 미미하게 나타나지만, DS 1은 C함량 0~10%일 때 $0.34 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ~ $0.61 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 보이고 있어 높은 변화폭의 저항 값을 보이고 있다. C함량 10%이상 첨가할 경우 DS 2와 3은 저항 값이 지수함수적 형태로 높아지나, DS 1은 10~15%까지 평형상태 유지 후 15%이상에서 저항 값 상승이 발생되었다. 즉, DS 1~DS 3의 C함량 10%이내는 출발원료 입도조성 차에 의한 공극으로 저항 값 차이가 발생된 것이며, 10%이상 첨가는 상전이에 따른 Si잔류영역이 감소되어 체적비저항이 높아진 것으로 추측된다.
- 5) 본 고찰을 통해 기계적·전기적 특성은 α -SiC조성·C함량 변수에 따라 상관관계를 아래와 같이 확인할 수 있었다.
 - C함량 10%이내에서는 입도조성에 따른 기계적·저항 특성 영향이 크다.
 - C함량 10%이상에서는 상전이 반응이 기계적·저항 특성을 지배한다.

참고문헌

- 1) Sawyer, G.R., and Page, T.F., "Microstructural Characterization of "REFEL" (reaction-bonded) Silicon Carbide," *Journal of*

- Materials Science*, Vol. 13, No. 4, 1978, pp. 885-904.
- 2) Popper, P., "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," *Special Ceramics*, Hey-wood, London, 1960, pp. 209-219.
 - 3) Pampuch, R., Warasek, E., and Bialoskorski, J., "Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperature," *Ceramics International*, Vol. 12, No. 2, 1986, pp. 99-106.
 - 4) Forrest, C.W., Kennedy, F., and Shennan, J.V., "The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bodies," *Special Ceramics*, 1972, pp. 99.
 - 5) Mehan, R.L., "Effect of SiC Content and Orientation on the Properties of Si/SiC Ceramic Composite," *Journal of Materials Science*, Vol. 13, No. 2, 1978, pp. 358-366.
 - 6) Lim, C.B., and Iseki, T., "Transport of Fine-Grained β -SiC in SiC/Liquid Si Sytem," *Advanced Ceramic Materials*, Vol. 3, No. 3, 1988, pp. 291-293.
 - 7) Lim, C.B., and Iseki, T., "Strength of Reaction Sintered SiC Heterogeneously Containing Fine-Grained β -SiC," *Journal of Materials Science*, Vol. 23, No. 9, 1988, pp. 3248-3253.
 - 8) Jeong, S.J., and Yoon, J.D., "반응소결법에 의한 탄화규소 소결체의 제조공정 변수에 관한 고찰," *Journal of The Korean Ceramic Society*, Vol. 9, No. 6, 1994, pp. 630-636.
 - 9) Park, J.H., Yim, E.T., Sung, J.S., Choi, H.J., and Lee, J.S., "A Study on the Si-SiC Composites Fabricated by Pressureless Powder Packing Forming Method," *Journal of The Korean Ceramic Society*, Vol. 32, No. 6, 1995, pp. 710-718.