

SiC의 소결 기술개발 동향

글 _ 이세훈, 김해두

한국 기계연구원 부설 재료연구소, 엔지니어링 세라믹 연구 그룹

1. 서론

SiC는 높은 강도와 경도, 우수한 고온 물성, 내 방사선 특성 및 내 플라즈마 부식 특성 등 다양한 장점을 갖기 때문에 최근 상용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 SiC의 우수한 물성은 Si-C 결합의 높은 공유 결합성 (~88%) 때문이다.¹⁾ 그러나 공유결합성에서 유발된 극도로 낮은 자기확산계수 (self diffusion coefficient) 때문에 순수한 SiC는 일반적인 분말 야금 (powder metallurgy) 방법으로는 완전히 치밀화 시키기 어려우며 mechanical alloying 등의 전처리가 이루어지지 않은 경우 치밀화는 2100°C 이상의 고온과 고압이 동시에 가해질 경우에만 가능하다.²⁾

치밀한 SiC 소재는 21세기의 선진 한국을 책임질 차세대 성장 동력 기술들에 다양하게 적용이 이루어지고 있으나 그 중 첨단 반도체 산업과 미래형 에너지 산업에서 그 중요성이 더욱 커지고 있다.

차세대 반도체 산업에서는 선풍의 미세화와 wafer의 대구경화에 따라 공정 도중 발생하는 입자에 의한 Si wafer의 오염 방지가 중요한 문제로 대두되고 있으며, 기존 보다 고강도, 고탄성율의 공정 소재 및 고온의 공정조건이 요구되고 있다. SiC는 기존에 반도체 공정에 사용되어온 석영유리 및 알루미늄에 비하여 열적 및 기계적 특성, 화학적 안정성 및 입자오염 특성 등에 장점을 나타내며 높은 생산단가라는 단점에도 불구하고 최근 반도체 산업용 SiC 소재에 대한 요구가 증가하고 있다.³⁾

Table 1은 기존의 용융 석영유리와 고순도 소결 SiC 및 reaction sintered SiC의 특성을 보여준다.^{3,4)} 최근 개발된 고순도 소결 SiC 및 reaction sintered SiC는 용융 석영 유리보다 높은 순도와 강도, 영율 특성을 나타내며, 낮은 열팽창 계수, 높은 열전도도 및 낮은 전기 저항성 등의 특징을 갖는다. 또한 HF가 포함된 에칭 용액에 대한 내 부식성도 SiC는 대단히 우수한 반면 용융 석영유리는 비교적 빠른 부식에 의하여 Si wafer의 오염을 유발

Table 1. Properties of High Purity SiC and Quartz Glass.^{3,4)}

Properties	High purity SiC	High purity reaction sintered SiC	Quartz glass	
Impurity concentration (ppm)	Fe	0.05	<0.005	0.1-0.8
	Ni	<0.01	<0.005	0.005
	Cu	0.04	<0.005	0.005-0.1
	Al	0.08	0.05	8-28
	Na	<0.01	<0.005	0.2-2.0
Crystal	β -SiC	SiC/Si	α -SiO ₂	
Density (g/cm ³)	3.15	2.9	2.2	
Porosity (%)	<2	-	0	
Bending strength(MPa, RT)	600	420	59	
Young's modulus(GPa, RT)	390	-	74	
Coefficient of thermal expansion(K)	4.3×10 ⁶	4.2×10 ⁶	5.4×10 ⁷	
Thermal conductivity(W/m·K)	230	180	1.4	
Electrical conductivity(Ω·m)	2×10 ²	1×10 ²	3×10 ⁶	

할 수 있다. 이러한 장점들 때문에 고순도의 소결 SiC는 LPCVD 공정 및 에칭 공정에 적용할 경우 석영유리 보다 높은 경제성을 갖는 것으로 알려져 있다.³⁾ 또한 Si wafer의 직경을 현재의 300mm에서 450mm 이상으로 대형화하는 계획이 수립되어 있으며, 이 경우 기존 재료 보다 높은 강도 및 탄성계수를 갖는 SiC 부품의 사용이 크게 확대될 것으로 예상된다. 따라서 반도체 공정용 초고순도 SiC 및 복잡 형상을 갖는 고강도, 고탄성율의 SiC 소재의 개발이 시급히 이루어져야 할 것으로 생각된다.

최근 차세대 핵 발전로 및 핵 융합로에 SiC/SiC 계 복합재료를 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 SiC가 우수한 열적, 기계적 특성을 갖고 있을 뿐 아니라 방사선 조사에 대한 우수한 내구성, 낮은 3중수소 투과성 등 원자력 분야에서 요구되는 특성들이 대단히 우수하기 때문이다.⁵⁾ 따라서 International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER)의 Test Blanket Module (TBM) 개발 등 정부 주도형의 R&D 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁶⁾ 핵 발전용 SiC/SiC 복합재료 제조 방법으로는 Chemical Vapor Infiltration (CVI) 방법과 nano-infiltration and transient eutectic-phase process (NITE) 공정이 가장 적합한 것으로 알려져 있으며, 이들 방법 중 NITE 공정은 가압소결 공정에 의하여 제조된다.⁵⁾ NITE 공정은 일본의 교토 대학 주도로 연구가 진행되고 있으며 Kohyama, Dong 등이 2002-2003년 β -상의 nano-SiC 분말에 소결조제인 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 혼합하여 슬러리로 제조, 이를 Tyranno-SA 섬유 사이에 함침 시킨 후 1720°C 이상의 온도와 15MPa 이상의 압력으로 치밀화 시켜 고강도, 고인성의 SiC/SiC 복합체를 제조한 이후로 많은 연구가 이루어 졌다.^{7,8)} Table 2는 핵융합 발전용 blanket에 사용되기 위하여 필요한 설계 물성과 CVI 및 NITE 방법으로 제조된 SiC/SiC 복합재료의 주요 물성을 보여준다.⁹⁾ 소결법인 NITE 법으로 제조되는 SiC/SiC 복합재료의 물성이 고가의 CVI 법으로 제조되는 복합재료와 방사선 조사 전의 경우 동등한 물성을 나타냄을 알 수 있다.

최근 항공우주 분야에서 개발된 고성능 SiC 제조 기술이 반도체, 원자력/핵융합 등 차세대 성장동력 산업용으로 확대 적용 되고 있으며, 그 차이가 향후 국가간의 기

Table 2. Some Requirements of SiS/SiC for Fusion Application and Typical Values of Composites Prepared by CVI and NITE Process.⁹⁾

Key properties (unit)	Requirement	2D CVI	3D CVI	NITE
Thermal conductivity(W/m · K)				
Non-irradiated, 500°C	≥20	~15	25-40	15-40
Non-irradiated, 1000°C	≥20	~10	20-30	10-30
Irradiated, 500°C	≥20	2-3	5-8	-
Irradiated, 1000°C	≥20	4-6	12-18	-
Tensile properties, 500-1000°C				
Ultimate stress, MPa	300	250-350	100-200	300-400
Matrix cracking stress, MPa	n/s	~150	-	200-250
Modulus, GPa	200-300	~250	~200	300-400

술력 및 경제력 격차에 핵심적인 영향을 미칠 것으로 예상된다. 소재 산업 분야에서 선진국과의 뚜렷한 기술격차가 존재하는 우리나라가 국제적인 경쟁력을 갖기 위해서는 차세대 핵심 소재인 SiC에 대한 도전적인 연구와 개발이 필요하다. 이에 부응하여 정부는 현재 소재원천사업과 WPM (World Premier Materials) 사업을 통하여 SiC/SiC 복합재료 및 반도체용 SiC 제조에 관한 장기적인 연구를 지원하고 있으나 아직 선진국들의 SiC 관련 연구 프로그램들에 비하여 미흡한 수준이다. Table 3에 2007년 기준으로 선진국에서 수행중인 핵발전용 SiC/SiC 복합재료 관련 연구 프로그램들을 정리하였다.⁵⁾

본 리뷰에서는 차세대 성장동력 사업에 핵심적인 소재로 부각되고 있는 SiC의 치밀화 방법들을 보고하였으며, 특히 반도체 및 핵발전 분야에 응용될 수 있는 기술들의 최근 연구동향을 정리하였다.

2. SiC의 소결 방법

2.1. 재결정법 (recrystallization)

조립의 SiC 분말 성형체를 2400°C 부근의 고온에서 가열하면 기화-응축기구 (evaporation-condensation)에 의하여 수축 없이 입자간 결합이 형성되며 약 100MPa 내외의 강도를 갖는 다공질의 SiC가 얻어진다. 이 방법으로 제조된 SiC는 비교적 고순도이며 높은 열충격 저항성을 갖고 화학적으로도 안정하기 때문에 비교적 낮은 밀도 (상대밀도 약 70~80% 내외) 및 강도에도 불구하고 고온 용 단열재 등에 사용되어 왔다. 또한 이 재료가 갖는 화

학적 안정성과 내열성을 이용하여 자동차 배기가스 정화용 DPF (Diesel particulate filter) 가 재결정법으로 제조되고 있다.¹⁰⁾

2.2. 반응소결법 (reaction sintering, reaction bonding)

반응소결에 관한 본격적인 연구는 1972-1973년 영국의 Kennedy와 Forrest에 의하여 진행되었다.¹¹⁾ SiC 와 탄소 분말로 구성된 성형체에 용융된 Si를 함침 시키면 $Si + C \rightarrow SiC$ 의 반응에 의하여 성형체 내부의 탄소가 Si와 반응하여 SiC를 형성하며, 함침이 완결된 성형체는 SiC와 소량의 잔류 Si로 구성된 치밀한 구조물을 형성한다. Si와 C의 반응은 발열반응으로 급격히 진행되기 때문에 Si의 침투를 제어하고 반응속도를 조절하기 위하여 SiC를 첨가하여준다. 용융된 Si는 모세관력에 의하여 성형체내의 개기공 속으로 침투하여 들어가기 때문에 성형체의 기공율과 기공크기 분포의 적절한 조절은 우수한 품질을 갖는 제품을 얻기 위하여 매우 중요하다.¹²⁾

2.3. 고상소결법

고상소결법은 불활성 기체 분위기 혹은 진공 중에서 시편 내에 액상을 형성시키지 않은 상태로 소결하는 방법으로 1975년 Prochazka가 소량의 B 및 C를 소결조제로 사용하여 상압소결로 치밀한 SiC를 얻음으로써 시작되었다.¹³⁾ 상용 분말은 α -SiC가 더 저렴하기 때문에 대부분의 제품은 α -SiC 형으로 만들어지고 β -SiC의 경우 α -형 보다 일부 우수한 특성들을 살려서 고성능 메카니칼 쉘 등 일부 제품에 적용되고 있다.

β -SiC (3C) 원료분말 사용 시 소결 도중 6H, 15R 등 α -SiC로 상전이가 발생 할 수 있다. 2H-SiC는 1400°C 이하에서 안정하며, 1400~1600°C 사이에는 3C, 1600~2100°C에서는 4H, 2100~2200°C는 6H, 2200°C 이상에서는 15R 상이 안정한 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 상전이는 입성장을 촉진시키고 치밀화를 저해하기 때문에 β -SiC를 출발원료로 사용하는 경우가 치밀화가 더 어렵다고 보고되고 있다.¹⁵⁾

CVD 혹은 전구체법으로 제조된 고순도의 미세 SiC 분말은 상압소결법으로는 치밀화가 불가능하나 HP를 사

용할 경우 2400°C 내외에서 고상소결기구에 의한 치밀화가 가능하다. 고순도 SiC 소결체는 더미 웨이퍼, 정전척 및 기판 가열용 히터 등에 사용될 수 있다.³⁾ 최근 고순도 SiC의 가압 소결온도를 낮추기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 이는 기존의 공정 조건인 2400°C 가압소결 조건으로 제조된 SiC는 그 우수한 물성에도 불구하고 높은 가격 때문에 산업화가 지연되기 때문이다. Yamamoto 등은 유성밀을 이용하여 Si와 C 원료분말을 mechanical alloying (MA)한 결과 소결조제를 첨가하지 않고도 1675°C, 40MPa의 조건으로 방전 플라즈마 소결 (SPS) 한 후 95%의 상대밀도를 얻었으며, 소결온도를 1700°C 및 1900°C로 올릴 경우 상대밀도는 98% 및 100%로 증가함을 보고하였다.¹⁶⁾ 이에 비하여 평균입경 30nm의 nano-SiC 분말을 MA 처리 없이 동일 조건에서 소결할 경우 1900°C 소결 후에도 상대밀도는 78%에 불과하였다. MA 처리된 SiC의 치밀화는 1600-1700°C 사이에서 급격하게 일어났으며, 이는 SiC의 ordering에 의하여 촉진되는 질량 이동 때문으로 보고되었다. 이러한 MA 방법으로 비교적 저온에서 소결된 SiC의 곡강도, 탄성계수 및 파괴인성은 각각 520MPa, 380GPa 및 3.6MPa·m^{1/2}로 우수한 물성을 나타내었다.¹⁷⁾

재료연구소에서는 MA법 및 reactive SPS 소결법을 이용한 고순도 SiC의 치밀화에 대한 연구가 진행되고 있으며, 순도 99.9% 이상의 고순도 Si, C 및 SiC 혼합 원료분말을 MA 처리 후 2300°C, 60MPa의 조건으로 5분 및

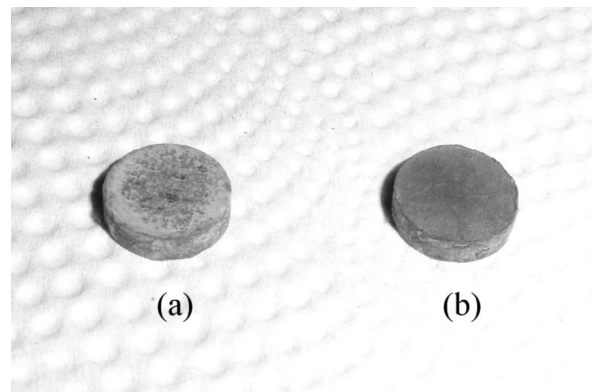


Fig. 1. Specimens after SPS at 2300°C under 60MPa pressure in 0.1MPa Ar atmosphere for (a) 5 min, (b) 15 min.

15분간 SPS 소결하여 각각 95% 및 97%의 상대밀도를 갖는 치밀한 SiC 소결체를 제조하였다 (Fig. 1). 이에 비하여 순도 99.9%의 SiC 분말을 소결할 경우 2400°C, 5분 소결 후 84%의 상대밀도만을 얻을 수 있었다.

최근 수십-수백 nanometer 크기의 grain들을 갖는 nano-SiC의 제조가 연구되고 있는데, 이 재료는 기존 SiC에 비하여 우수한 내 마모성을 갖을 것으로 예상된다.¹⁸⁾ 또한 nano-grain을 갖는 세라믹스는 초소성 특성을 나타낼 수 있기 때문에 SiC 소재의 초소성을 구현할 경우 높은 가공비를 절감할 수 있을 것으로 생각된다. Shinoda 등은 B와 C 조제를 사용하여 hot isostatic press로 980MPa의 고압 및 1600°C의 저온 조건에서 SiC 분말을 소결함으로써 평균입경 200nm인 nano-SiC를, Ohyanagi 등은 Mechano-chemical process로 처리된 원료분말을 1700°C에서 SPS 법으로 치밀화 시킴으로써 30-50nm 크기의 grain들을 갖는 nano-SiC를 제조하였다.^{19,20)}

2.4. 액상소결법

SiC 액상소결의 초기 연구는 1975년 Lange 등이 Al₂O₃ 소결조제를 사용하여 hot press로 수행하였으며, Omori 등이 Al₂O₃ 조제를 이용한 상압소결법으로 SiC를 치밀화 시켰다.^{21,22)} 첨가된 Al₂O₃는 SiC 표면에 존재하는 SiO₂와 반응하여 고온에서 액상을 형성하며, 이러한 액상은 입자의 재배치와 원자의 확산을 촉진시킴으로써 SiC의 치밀화를 촉진시킨다.

Al₂O₃-Y₂O₃ 상을 소결조제로 사용할 경우 Al₂O₃ 단상보다 소결이 효율적으로 진행된다. 그러나 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂의 낮은 용점은 SiC의 소결을 촉진시키나 그 고온물성을 감소시키게 된다. 이러한 문제를 줄이기 위하여 형성된 액상의 결정화 처리를 통하여 Yttrium Aluminum Garnet (YAG, Y₃Al₅O₁₂) 상을 형성시키는 연구가 보고되었다.²³⁾

Al₂O₃-Y₂O₃에 CaO를 추가로 첨가하여 소결온도를 더욱 낮추는 연구도 수행되었다. Lee 등은 이 조성으로 1750°C 소결-1550°C 2차소결의 two-step sintering 공정을 사용하여 평균입경 43nm의 치밀한 nano-SiC를 제조하였다.²⁴⁾

Table 3. Ongoing SiC/SiC R&D Activities for Nuclear Applications.⁵⁾

Envisioned system	Country	Lead contacts	Component
VHTR	US(France etc.)	L.L. Snead (US) C. Colin (FR)	Control rod, etc.
LMR, VHTR	Japan	S. Konishi (Jp)	IHX
GFR	France, Japan	M. Le Flem (Fr) A. Kohyama (JP)	Core assembly
GFR	Japan	T. Hinoki (Japan)	Fuel matrix
LWR	US	H. Feinroth (US)	Fuel cladding
Fusion	International	H. Hegeman (EU) A. Hasegawa (Japan) Y. Katoh (US)	Blanket

고상 소결된 SiC는 1600°C 까지 우수한 고온물성을 나타낸다. 그러나 고상소결을 통한 SiC의 치밀화를 위해서는 2050-2150°C의 고온이 필요하게 된다.^{25,26)} 소결온도를 낮추면서도 우수한 고온물성을 갖는 SiC를 제조하기 위하여 고온물성이 우수한 비산화물계나 희토류계 소결조제를 사용하는 액상소결법이 연구되어 왔다. Biswas 등은 AlN-Y₂O₃계 소결조제를 사용하여 1400°C에서 500MPa 이상의 강도를 나타내는 SiC를 제조하였다. 그러나 그 치밀화를 위해서는 2000°C 내외의 온도와 10MPa N₂ 분위기의 gas pressure sintering (GPS)가 필요하였다.²⁷⁾ 또한 그들은 Lu₂O₃-AlN계 소결조제를 사용하여 1500°C에서 412 MPa의 강도를 얻을 수 있었다.²⁸⁾ 그러나 치밀화를 위해서는 고상소결법과 동일한 정도의 소결조건이 필요하였으며 (2100°C, 10MPa) 비정질 계면상의 거의 완전한 결정화를 위하여 추가적으로 1950°C에서 수십시간의 열처리가 필요하였다. Kim 등은 Lu₂O₃-AlN 소결조제를 사용하여 액상 소결한 SiC 시편을 2000°C에서 6시간 열처리 함으로써 1600°C에서 596MPa의 강도를 얻을 수 있었다.²⁹⁾ 고온용 구조재료의 치밀화 방법에서 액상소결법이 기존의 고상소결법에 비하여 우위를 점하려면 소결온도를 더 낮추고 결정화를 위한 열처리 공정을 제거하는 등의 개선이 필요할 것으로 생각된다.

액상 소결의 경우 B 및 C를 사용하는 고상소결법과 달리 수% 내외의 비교적 많은 양의 소결조제가 필요하며, 형성된 액상이 SiC 입계에 존재한다. 시편 파괴 시 균열이 이 계면을 따라 진행되는 경향이 있으며, 따라서 액상소결로 제조된 SiC의 경우 고상소결을 사용한 경우

보다 높은 강도와 파괴인성값을 갖는 결과들이 보고되고 있다. 특히 Al-B-C 계 소결조제를 사용하는 경우 SiC는 낮은 소결온도와 함께 높은 파괴인성 값을 갖는 것으로 알려져 있다. Al-B-C계 소결조제는 Tanaka와 Lin 등에 의하여 처음 소개되었으며, 이 조제를 사용함으로써 기존에 1900°C 이상이었던 SiC의 가압 소결온도를 1650°C로 낮출 수 있었다.^{30,31)} Zhang 등은 Al-B-C 계 소결조제를 사용할 경우 액상소결이 일어남을 투과전자현미경(TEM)을 통하여 관찰하였으며, 소결 후 비정질인 계면상의 결정화 정도는 Al : B : C의 비율에 따라 변화하고 1200°C에서의 열처리를 통하여 비정질 계면상을 결정화시킬 수 있음을 보고하였다.³²⁾ Yuan 등은 Al-B-C계 소결조제에서 Al의 양을 3 → 7wt%로 증가시킬 경우 SiC grain의 크기 및 장경비 등을 포함한 미세구조의 변화가 나타나고 5wt% 첨가 시 8.9MPa · m^{1/2}의 높은 파괴인성을 나타냄을 보고하였다.³³⁾ Flinders 등도 Al-B-C 소결조제를 사용함으로써 최대 7.8MPa · m^{1/2}의 비교적 높은 파괴인성을 갖는 SiC를 제조하였다.³⁴⁾ 이러한 높은 파괴인성은 판상으로 성장한 SiC grain들에 의하여 crack wake에서 uncracked-ligament bridging 현상에 기인한 crack shielding 현상 때문에 나타나는 것으로 알려져 있다.

Al-B-C계 소결조제는 우수한 특성에도 불구하고 현재까지 산업적으로 활발히 사용되지 않고 있는데, 이는 부

분적으로 금속 Al의 높은 화학적 반응성 때문이다. 소결조제의 균일한 분포를 위하여 Al을 미분쇄 할 경우 폭발의 위험성이 있기 때문에 조립의 Al 원료 분말에 의하여 국부적으로 불균일한 소결조제의 분포를 나타낼 수 있다. 또한 Al-B-C-SiC system의 경우 분말들 간의 서로 다른 표면 전위 특성 때문에 고농도 슬러리를 제조하기 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Lee 등은 Al₃BC₃ 및 “Al₈B₄C₇” 조성을 합성하여 소결조제로 사용하였다.³⁵⁾ 그들은 Al₃BC₃ 및 “Al₈B₄C₇” 소결체를 제조한 후 미세구조를 관찰함으로써 기존에 알려진 “Al₈B₄C₇”은 Al₃BC₃와 여분의 Al-B 상으로 이루어져 있음을 밝혔다.³⁶⁾ Al₃BC₃는 milling에 의하여 sub-micrometer 크기로 분쇄해 줄 수 있으며 SiC와 함께 milling할 경우 균일한 혼합물을 형성하였다 (Fig. 2).³⁷⁾ 분쇄된 sub-micrometer 크기의 Al₃BC₃로 제조된 50vol%의 슬러리의 점도는 동일한 조성을 갖는 10vol%의 Al-B-C 슬러리와 유사하였으며, 45vol%의 solid loading을 갖는 SiC-Al₃BC₃ 혼합 슬러리를 제조할 수 있었다. Al₃BC₃ 및 “Al₈B₄C₇”을 SiC의 소결조제로 사용할 경우 동일한 조성의 Al-B-C와 유사한 소결특성을 나타내었으며, 제조된 슬러리를 slip casting 하여 제조된 cast는 냉간 정수압 성형 (cold isostatic press, CIP)으로 압축 하지 않은 상태에서 1850°C 상압 소결로 상대밀도 98%의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었

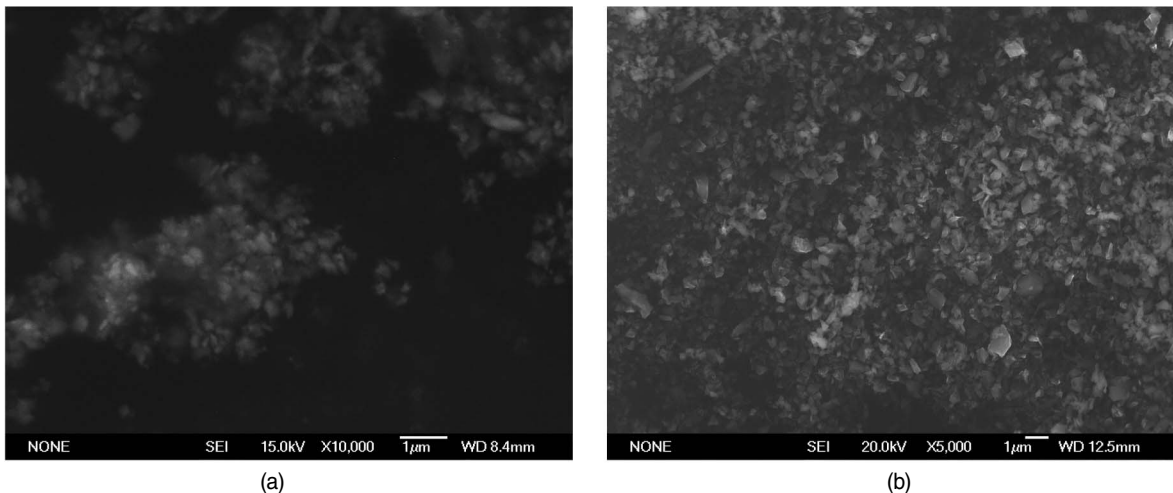


Fig. 2. Morphology of powder after planetary milling. (a) Al₃BC₃, (b) SiC + 10wt% Al₃BC₃.

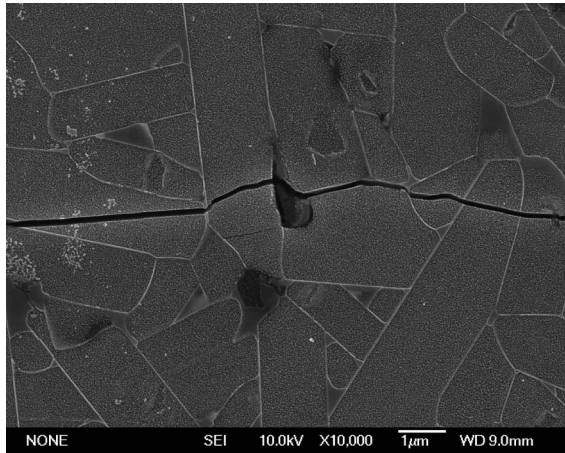


Fig. 3. Microstructure of pressureless sintered SiC-Al₃BC₃ showing the formation of plate-like SiC grains.

다.^{37,38)} 소결된 시편은 판상으로 입성장된 SiC grain들이 관찰되었다 (Fig. 3). 기존에도 SiC에 B₄C-C 및 Al₂O₃-Y₂O₃계 소결 조제가 혼합된 고농도 슬러리를 casting 한 후 상압 소결하여 치밀한 SiC를 제조한 보고들이 있었으나 그 경우 더 높은 (2000-2250°C) 소결온도가 필요하였다.³⁹⁻⁴¹⁾

액상 소결 시 관찰되는 입성장을 이론적으로 설명하기 위한 다양한 노력이 진행되어 왔다. 이들 중 Lee 등에 의하여 제안된 결정성장 이론이 많은 경우 실제 결과와 부합된다고 보고되고 있다.^{42,43)} 이들에 의하면 소결 후 각진 grain들의 형성은 계면 반응이 성장속도를 조절하며, 둥근 형태의 grain들은 확산이 grain 성장속도를 조절함을 암시한다.

Al-B-C 혹은 Al₃BC₃ 소결조제 사용 시 Grain boundary에 존재하는 Al은 Ar 분위기, 1800°C 이상에서 evaporation 하여 SiC 시편의 질량감소를 유발하는 것으로 알려져 있다.⁴⁴⁾ Al₃BC₃는 상압조건에서 용해하지 않으며, 1기압 Ar 조건에서는 1400°C, 밀봉된 carbon 도가니 내부에서는 1900°C 이상에서 Al의 기화에 의한 분해반응이 일어난다.⁴⁵⁾

SiC/SiC 섬유강화 복합재료의 제조를 위한 NITE 공정의 경우 Dong 등은 Nano-SiC와 Y₂O₃, Al₂O₃ 외에 열처리 후 SiC로 변환되는 polycarbosilane (PCS)을 첨가함으로써 소결 특성을 개선시켰다.⁴⁶⁾ Shimoda 등은 NITE

공정으로 제조된 시편이 액상의 결정화에 의한 액상량의 감소와 Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 상의 형성에 의해서 1300°C에서 우수한 강도특성을 나타냄을 보고하였다.⁴⁷⁾ 이들은 또한 nano-SiC 분말의 소결조제로 Y₂O₃, Al₂O₃ 외에 추가적으로 SiO₂를 첨가함으로써 소결온도를 1800°C에서 1750°C로 낮추었다.⁴⁸⁾ 이때 SiO₂의 첨가량이 4wt%를 초과할 경우 잉여분의 SiO₂가 C와 반응하여 SiO와 CO gas를 형성시킴으로써 소결밀도를 저하시켰다. NITE 공정을 이용한 제품 크기의 scale up 및 nesar-net shaping 공정의 최적화도 꾸준히 진행되어서 직경 200mm, 높이 80mm의 SiC/SiC tube가 제작되었다.⁴⁹⁾

국내에서는 영남대학교 및 한국원자력연구원 (KAERI)에서 nano-SiC 분말과 Al₂O₃, Y₂O₃ 및 MgO계 소결조제를 사용하여 SiC/SiC 섬유강화 복합재료를 제조하는 연구가 진행되고 있다.⁵⁰⁾

2.5. 방전 플라즈마 소결법 (spark plasma sintering, SPS)

SPS법은 빠른 승온 속도 및 비교적 높게 인가할 수 있는 소결 압력 때문에 탄소결성인 SiC의 치밀화 및 미세한 grain들을 갖는 소재를 제조하기 위하여 최근 활발히 사용되고 있다. Zhou 등은 Al₂O₃-Y₂O₃ 및 Al₄C₃-B₄C-C계 소결 조제를 사용하여 1700°C, 47MPa의 압력으로 α- 및 β-SiC 분말을 10분간 치밀화 하여 상대밀도 95% 이

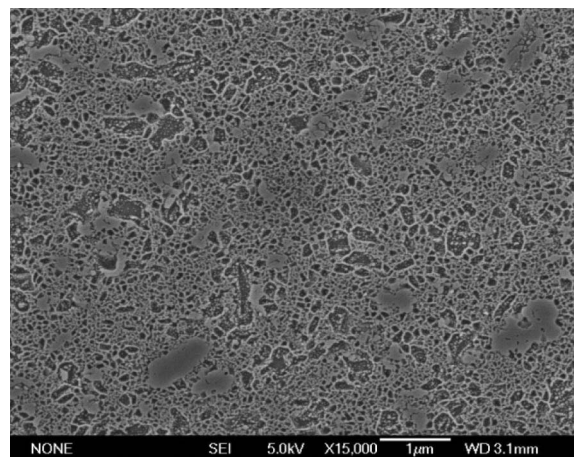


Fig. 4. Microstructure of SiC densified by SPS using nano-SiC powder and "Al8B4C7" additive.

상의 치밀한 SiC를 제조 하였다.⁵¹⁾ 이들은 산화물계 소결 조제의 경우 SiC 분말의 종류에 관계없이 미세한 등방형의 grain들이 형성된 반면, 비산화물계 조제의 경우 α -SiC 분말 소결 후에는 조대한 등방형의 grain들이, β -SiC 분말의 경우 소결 도중 α -SiC로의 상전이에 의하여 높은 장경비를 갖는 판상의 grain들이 형성됨을 보고하였다. Al_4C_3 - B_4C 계 소결 조제를 사용하여 β 상의 nano-SiC를 1600°C, 47MPa의 압력으로 치밀화 시킨 경우 2-5 분 유지로 상대밀도 99.5% 이상의 치밀한 소결체를 얻을 수 있으나 강한 입성장이 관찰되었다.⁵²⁾

Lee 등은 " $Al_8B_4C_7$ "계 소결 조제를 사용하여 nano-SiC 분말을 120MPa의 압력하에 SPS를 이용하여 치밀화 하였으며, 10wt%의 조제 첨가 시 1575°C 1분, 12.5wt%의 경우 1550°C 1분 소결 후 상대밀도 98% 내외의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.⁵³⁾ 얻어진 SiC 소결체는 등방형인 100nm 내외의 미세한 SiC grain들로 이루어 졌는데, 이는 SPS 도중 빠른 승온 속도와 짧은 유지시간 때문에 grain들이 고온에서 입성장 할 수 있는 충분한 시간 동안 유지되지 않았기 때문이다 (Fig. 4). 또한 동일한 조성의 혼합분말을 사용하여 40MPa에서 장시간 소결 시켜 줄 경우에도 치밀한 구조를 얻을 수 있었으며, 1525°C에서 8시간 소결 후 약 98%의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

이렇듯 SPS법은 기존의 소결 방법에 비하여 빠른 승온 속도 및 높은 압력 등을 인가할 수 있는 장점으로 미세한 조직 형성 및 저온 소결 등 SiC의 제조를 위한 다양한 방법으로 사용되고 있다.

3. 결론

SiC는 차세대 성장동력기술에 다양하게 적용되고 있으며, 특히 반도체 및 에너지 산업 분야의 핵심적인 재료로 각광받고 있다. 반도체 산업에서는 고상소결법을 이용한 초고순도 SiC 세라믹스의 개발 및 고인성, 복잡형상 제품의 개발이 활발히 진행되고 있으며, 에너지 산업에는 액상소결법인 NITE 공정을 적용한 SiC/SiC 섬유 강화 복합재료 관련 연구가 이루어지고 있다. 이외에도

고온용 SiC, nano-SiC 등 다양한 분야에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 정부는 최근 차세대 핵심소재인 SiC의 중요성을 인식해서 이 분야의 연구에 관한 소재원천 사업과 WPM 사업 등 대형 연구과제를 수행하고 있으나, 서구 선진국에 비하면 여전히 충분한 지원이 이루어지지 않고 있는 실정이다. 향후 고성능 SiC의 핵심 기술들을 개발함으로써 선진국들에 대한 기술 의존성을 줄이고 지적 재산을 선점함으로써 국가 경쟁력을 향상시킬 수 있는 다양한 연구 프로그램들이 개발되기를 기대한다.

참고문헌

1. M. A. Mulla and V. D. Cristic, "Mechanical Properties of β -SiC Pressureless Sintered with Al_2O_3 Additions," *Acta Metall. Mater.*, **42** [1] 303-8 (1994).
2. K. Biswas, "Solid-state Sintering of SiC Ceramics," pp. 71-89 in *Mater. Sci. Forum*, Vol. 624. Ed. by G.S. Upadhyaya, Trans Tech Publications, Zuelich, 2009.
3. 박상환, "반도체 제조공정용 탄화규소 부품/소재 기술 분석 보고서" IOD report, 2005.
4. <http://www.purebeta.com/global/sic/data.html>.
5. Y. Katoh, D. F. Wilson and C. W. Forsberg, "Assessment of Silicon Carbide Composites for Advanced Salt-cooled Reactors," ORNL/TM-2007/168, 2007.
6. M. Abdou, D. K. Sze, C. Wong, M. Sawan, A. Ying, N. B. Morley and S. Malang, "U.S. Plans and Strategy for ITER Blanket Testing," *Fusion Sci. Tech.*, **47** [3] 475-87 (2005).
7. A. Kohyama, S. Dong and Y. Katoh, "Development of SiC/SiC Composites by Nano- Infiltration Transient Eutectoid (NITE) Process," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **23** [3] 311-18 (2002).
8. S. Dong, Y. Katoh and A. Kohyama, "Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing, using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [1] 26-32 (2003).
9. Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager Jr., A. Hasegawa, A. Kohyama, B. Riccardi and H. Hegeman, "Current Status and Critical Issues for Development of SiC Composites for Fusion Application," *J. Nucl. Mater.*, **367-70** 659-71 (2007).
10. K. Ohno, "A New Technology With Porous Materials", pp. 207-210 in *Key Eng. Mater.* Vol. 403. Ed. by K. Komeya, Y. B. Cheng, J. Tatami and M. Mitomo,

- Trans Tech Publications, Zuelich, 2009.
11. C. W. Forrest, P. Kennedy, J. V. Shennan, "The Fabrication and Properties of Self Bonded Silicon Carbide Bodies," pp. 99-127 in Special Ceramics Vol. 5. British Ceram., Res. Asso., U.K., 1972.
 12. 조경선, 김규미, 박상환, "다층 기공구조를 갖는 다공성 반응소결 탄화규소 다공체 제조", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [5] 534-9 (2009).
 13. S. Prochazka, "Effect of Boron and Arbon on Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [1-2] 72 (1975).
 14. Y. Inomata, Z. Inoue, M. Mitomo, and H. Suzuki, "Relation between the Growth Temperature and the Structure of Silicon Carbide Crystals," *Yogyo-kyokai-Shi*, **76** 313-319 (1968).
 15. W. Boecker, H. Landferman and H. Hausner. "Sintering of Alpha Silicon Carbide with Additions of Aluminum," *Powder Metall. Int.*, **10** [2] 87-89 (1978).
 16. T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z. A. Munir, "Consolidation of Nanostructured β -SiC by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [8] 1436-41 (2004).
 17. T. Yamamoto, T. Kondou, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z. A. Munir, "Mechanical Properties of β -SiC Fabricated by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Eng. Perform.*, **14** [4] 460-6 (2005).
 18. X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka and A. L. Ortiz, "Wear-Resistant Ultra-Fine-Grained Ceramics," *Acta Mater.*, **53** [2] 271-7 (2005).
 19. Y. Shinoda, T. Nagano, H. Gu and F. Wakai, "Superplasticity of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [10] 2916-8 (1999).
 20. M. Ohyanagi, T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii and Z. A. Munir, "Consolidation of Nanostructured SiC with Disorder-order Transformation," *Scripta Mater.*, **50** [1] 111-4 (2004).
 21. F. F. Lange, Hot-Pressing Behaviour of Silicon Carbide Powder Additives of Aluminium Oxide, *J. Mater. Sci.*, **10** [2] 314-20 (1975).
 22. M. Omori and H. Takai, "Pressureless Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [6] C-92 (1982).
 23. A. Tsuge and K. Nishida, "High Strength Hot-pressed Si₃N₄ with Concurrent Y₂O₃ and Al₂O₃ Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57** [4] 424-6 (1978).
 24. Y. I. Lee and Y. W. Kim, "Effect of Processing on Densification of Nanostructured SiC Ceramics Fabricated by Two-step Sintering," *J. Mater. Sci.*, **39** [11] 3801-3 (2004).
 25. M. S. Datta, A. K. Bandyopadhyay and B. Chaudhuri, "Sintering of Nano Crystalline α -silicon Carbide by Doping with Boron Carbide," *Bull. Mater. Sci.*, **25** [3] 181-9 (2002).
 26. Z. Keçeli, H. Ögünç, T. Boyraz, H. Gökçe, O. Addemir and M. Lütfi Öveçoğlu, "Effects of B₄C Addition on the Micro-structural and Thermal Properties of hot Pressed SiC Ceramic Matrix composites," *J. Achievements Mater. Manuf. Eng.*, **32** [2] 428-33 (2009).
 27. K. Biswas, G. Rixecker, I. Wiedmann, M. Schweizer, G. S. Upadhyaya and F. Aldinger, "Liquid phase Sintering and Microstructure-property Relationships of Silicon Carbide Ceramics with Oxynitride Additives," *Mater. Chem. Phys.*, **67** [1] 180-91 (2001).
 28. K. Biswas, G. Rixecker, F. Aldinger, "Improved high Temperature Properties of SiC-ceramics Sintered with Lu₂O₃-containing Additives," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **23** [7] 1099-104 (2003).
 29. Y. W. Kim, Y. S. Chun, T. Nishimura, M. Mitomo, and Y. H. Lee, "High-temperature Strength of Silicon Carbide Ceramics Sintered with Rare-earth Oxide and Aluminum nitride," *Acta Mater.*, **55** [2] 727-36 (2007).
 30. H. Tanaka, Y. Inomata and H. Kawabata, "Strength of Hot-pressed SiC by an Addition of Al and B," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88** [9] 570-4 (1980).
 31. B. W. Lin, M. Imai, T. Yano and T. Iseki, "Hot-pressing of β -SiC Powder with Al-B-C Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [4] C-67-8 (1986).
 32. X. F. Zhang, M. E. Sixt and L. C. De Jonghe, "Grain Boundary Evolution in Hot-pressed ABC-SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2813-20 (2000).
 33. R. Yuan, J. J. Kruzic, X. F. Zhang, L. C. Be Jonhe and R. O. Ritchie, "Ambient to High-temperature Fracture Toughness and Cyclic Fatigue Behavior in Al-containing Silicon Carbide Ceramics," *Acta Mater.*, **51** [20] 6477-91 (2003).
 34. M. Flinders, D. Ray, A. Anderson and R. A. Cutler, "High-toughness Silicon Carbide as Armor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [8] 2217-26 (2005).
 35. S. H. Lee, J. S. Lee, H. Tanaka and S. C. Choi, "Al₃BC₃ Powder: Processing and Synthetic Mechanism," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [12] 2831-37 (2009).
 36. S. H. Lee, H. D. Kim, S. C. Choi, T. Nishimura, J. S. Lee and H. Tanaka, "Chemical Composition and Microstructure of Al₃BC₃ Prepared by Different Densification Methods," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **30** [4] 1015-20 (2010).

37. S. H. Lee, Y. Sakka, H. Tanaka and Y. Kagawa, "Wet Processing and Low Temperature Pressureless Sintering of SiC Using a Novel Al₃BC₃ Sintering Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [12] 2888-93 (2009).
38. S. H. Lee, H. Tanaka and Y. Kagawa, "Spark Plasma Sintering and Pressureless Sintering of SiC Using Aluminum Borocarbide Additives," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** [10] 2087-95 (2009).
39. T. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, D. Jiang and Q. Lin, "Preparation of SiC Ceramics by Aqueous Gelcasting and Pressureless Sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, **443** [1-2] 257-61 (2007).
40. W. Si, T. J. Graule, F. H. Baader and L. J. Gauckler, "Direct Coagulation Casting of Silicon Carbide Components," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [5] 1129-36 (1999).
41. I. Ganesh, D. C. Jana, S. Shaik and N. Thiyagarajan, "An aqueous Gelcasting Process for Sintered Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [10] 3056-64 (2006).
42. D. D. Lee, S. J. L. Kang, D. N. Yoon, "Mechanism of Grain Growth and α - β Transformation During Liquid-phase Sintering of β -SiAlON," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [9] 803-6 (1988).
43. K. Biswas, "Liquid Phase Sintering of SiC-ceramics," pp. 91-108 in *Mater. Sci. Forum*, Vol. 624. Ed. by G.S. Upadhyaya, Trans Tech Publication, Zuerich, 2009.
44. T. Nagano, K. Kaneko, G. D. Zhan and M. Mitomo, "Effect of Atmosphere on Weight loss in Sintered Silicon Carbide During Heat Treatment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2781-7 (2000).
45. S. H. Lee and H. Tanaka, "Thermal stability of Al₃BC₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [9] 2172-4 (2009).
46. S. Dong, Y. Katoh and A. Kohyama, "Processing Optimization and Mechanical Evaluation of hot Pressed 2D Tyranno-SA/SiC Composites," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **23** [8] 1223-31 (2003).
47. K. Shimoda, N. Eiza, J. S. Park, T. Hinoki, A. Kohyama and S. Kondo, "High-Temperature Mechanical Property Improvements of SiC Ceramics by NITE Process," *Mater. Trans.*, **47** [4] 1204-8 (2006).
48. K. Shimoda, J. S. Park, T. Hinoki and A. Kohyama, "Densification Mechanism and Microstructural Evolution of SiC Matrix in NITE Process," *Proceeding of the 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, 2007.
49. J. S. Park, A. Kohyama, T. Hinoki, K. Shimoda and Y. H. Park, "Efforts on Large Scale Production of NITE-SiC/SiC Composites," *J. Nucl. Mater.*, **367-370**, 719-24 (2007).
50. J. H. Lee, P. Yonathan, D. H. Yoon, W. J. Kim and J. Y. Park, "Dispersion stability and its Effect on Tape Casting of Solvent-based SiC Slurries," *J. Ceram. Proc. Res.*, **10** [3] 301-7 (2009).
51. Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama and H. Tanaka, "Silicon Carbide Ceramics Prepared by Pulse Electric Current and Nonoxide Additives," *J. Mater. Res.*, **14** [8] 3363-9 (1999).
52. Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, H. Tanaka, "Very Rapid Densification of Nanometer Silicon Carbide Powder by Pulse Electric Current Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [3] 654-6 (2000).
53. S. H. Lee, B. N. Kim and H. Tanaka, "Low Temperature Sintering of Nano-SiC Using a Novel Al₈B₄C₇ Additive," *J. Mater. Res.*, **25** [3] 471-5 (2010).

●● 이 세 훈



- 2004년 University of Stuttgart 화학 박사
- 2004-2005년 Max-Planck-Institute Post-Doc.
- 2005-2008년 National Institute of Materials Science Post-Doc.
- 현재 재료연구소 선임연구원

●● 김 해 두



- 1987년 Aachen 공대 공학박사
- 1997-1998년 Oak Ridge National Lab. 방문연구원
- 현재 재료연구소 책임연구원