



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월30일
(11) 등록번호 10-1178234
(24) 등록일자 2012년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/565 (2006.01) C04B 35/58 (2006.01)
C04B 35/575 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0067686
(22) 출원일자 2010년07월14일
심사청구일자 2010년07월14일
(65) 공개번호 10-2012-0007115
(43) 공개일자 2012년01월20일
(56) 선행기술조사문헌
US04564490 A*
JP2006232659 A
KR0917038 B1
KR1020010052627 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서울시립대학교 산학협력단
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교)
(72) 발명자
김영욱
서울특별시 도봉구 도봉로136가길 73, 102동 604호 (창동, 북한산한신휴플러스아파트)
김광주
서울특별시 관악구 신림로 318, 청암두산위브센티움 1204 (신림동)
임광영
서울특별시 서대문구 세검정로 134, 103동 407호 (홍제동, 유원하나아파트)
(74) 대리인
강민수, 최환욱

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이준석

(54) 발명의 명칭 **이트륨나이트레이트 및 그 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물, 탄화규소 세라믹스 및 그 제조방법**

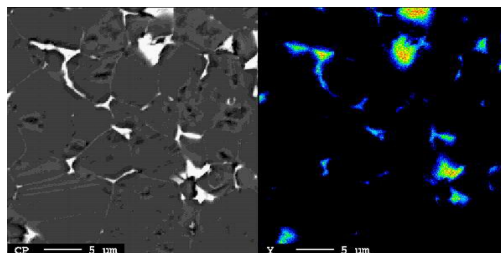
(57) 요약

본 발명은 탄화규소 세라믹스용 조성물, 탄화규소 세라믹스 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 탄화규소와, 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 구성물질로 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물과, 이를 이용하여 제조되어 소결밀도, 도핑된 질소량이 높고 체적비저항이 낮은 탄화규소 세라믹스, 그리고 그 제조방법을 제공한다.

본 발명의 일 실시예에서는 특히 주원료로서 β 상의 탄화규소를 사용하였으며, 상기 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나는 소결조제 및 질소원으로 동시에 작용을 하고, 이로부터 고밀도, 저 저항의 탄화규소 세라믹스를 제조할 수 있다. 본 발명에 의한 고밀도 및 저 저항 탄화규소 세라믹스는 소결밀도가 3.20 ~ 3.60g/cm³, 도핑된 질소량이 300 ~ 2000ppm으로 매우 높은값을 나타내고, 상온에서 체적 비저항이 1×10⁻⁴ ~ 9×10⁻³ Ωcm로 낮아 전기전도성이 매우 우수하며, 4K(-269℃) ~ 100K(-173℃) 온도 구간에서 온도가 낮아짐에 따라 체적비저항이 오히려 낮아지는 거동을 나타내는 특징을 갖는다.

본 발명의 탄화규소 세라믹스는 높은 온도안정성을 가지므로 복잡형상 고온구조재료, 반도체 공정장비용 부품, 진공장비용 부품, 내플라즈마용 부품, 반도체 공정용 더미 웨이퍼, 반도체 공정용 히터 소재, 반도체 공정용 히터 플레이트 소재, 플라즈마 식각 챔버 내에서 응용될 수 있으며, 전기전도성을 요구하는 부품인 플라즈마 스크린(plasma screen), 초점링(focus ring), 엣지링(edge ring), 고온 전극소재, 극저온 전극소재 등으로도 응용 가능하고, 전기 비저항(resistivity)이 매우 낮은 결과 복잡형상으로의 고속 방전 가공이 용이하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0083986

부처명 교육과학기술부 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업/중견연구자지원사업/핵심연구지원사업

연구과제명 나노/거대기공 탄화규소 세라믹스의 기공구조 제어

주관기관 서울시립대학교

연구기간 2009년 09월 01일~2010년 08월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

β -탄화규소와, 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 구성물질로 포함하며, 상기 β -탄화규소는 조성물 전체중량을 100 중량부로 하였을 때, 70.0 ~ 99.8 중량부이며, 상기 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나는 0.2 ~ 30 중량부인 것을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄화규소는 마이크론 또는 서브마이크론 단위의 평균크기를 갖는 분말임을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 4 항의 조성물을 소성하여 제조되며, 밀도가 $3.20 \sim 3.60 \text{ g/cm}^3$ 의 범위이고, 도핑된 질소량이 300 ~ 2000ppm의 범위이며, 상온에서 체적비저항이 $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 탄화규소 세라믹스는 4K(-269℃) ~ 100K(-173℃)의 온도 범위에서 온도가 낮아짐에 따라 체적비저항이 낮아지는 거동을 나타내는 것을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스.

청구항 7

탄화규소와, 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 조성물에 용매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 질소가스 분위기에서 가압소결하는 단계;

를 포함하여 구성되며,

상기 탄화규소는 β -탄화규소로서 조성물 전체중량을 100 중량부로 하였을 때 70.0 ~ 99.8 중량부이고, 상기 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나는 0.2 ~ 30.0 중량부이고, 상기 용매는 30 ~ 150 중량부이며,

상기 가압소결 온도범위는 1900 ~ 2400℃이며, 가압범위는 $200 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ 이고, 가압소결 온도 유지시간은 0.5 ~ 12시간인 것을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 가압소결하는 단계에서는, 이트륨나이트레이트의 열분해에 의한 비산이 용이하도록 일부 열처리 온도 구간에서 가압하지 않고 열처리하는 것을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스의 제조방법.

청구항 9

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 탄화규소 세라믹스용 조성물, 탄화규소 세라믹스 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 탄화규소와, 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 구성물질로 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물과, 이를 이용하여 제조되어 소결밀도, 도핑된 질소량이 높고 체적비저항이 낮은 탄화규소 세라믹스, 그리고 그 제조방법을 제공한다.
- [0002] 본 발명의 일 실시예에서는 특히 주원료로서 β상의 탄화규소를 사용하였으며, 상기 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나는 소결조제 및 질소원으로서 동시에 작용을 하고, 이로부터 고밀도, 저 저항의 탄화규소 세라믹스를 제조할 수 있다. 본 발명에 의한 고밀도 및 저 저항 탄화규소 세라믹스는 소결밀도가 $3.20 \sim 3.60\text{g/cm}^3$, 도핑된 질소량이 300 ~ 2000ppm으로 매우 높은값을 나타내고, 상온에서 체적 비저항이 $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 낮아 전기전도성이 매우 우수하며, 4K(-269℃) ~ 100K(-173℃) 온도 구간에서 온도가 낮아짐에 따라 체적비저항이 오히려 낮아지는 거동을 나타내는 특징을 갖는다.
- [0003] 따라서 본 발명의 탄화규소 세라믹스는 복잡형상 구조재료, 반도체 공정용 더미 웨이퍼, 반도체 공정용 히터 소재, 반도체 공정용 히터 플레이트 소재, 반도체 공정장비용 부품, 내플라즈마용 각종 부품, 진공장비용 각종 부품, 고온 전극소재, 극저온 도체 등으로 응용가능하다.

배경기술

- [0004] 탄화규소는 경도가 높고, 내마모성이 우수하며, 고온강도와 내산화성이 우수하기 때문에 구조재료분야에서 폭넓게 응용되고 있으며, 주로 고온구조재료, 반도체공정장비의 부품, 히터, 고온필터소재 등으로 널리 사용되고 있다. 최근, 반도체 공정에서 웨이퍼가 대구경화 되고, 열처리량이 많아지며, 열처리 온도가 높아지면서 우수한 내열성과 세정(cleaning)공정 동안에 사용되는 질산, 염산, 불산 등의 산에 대한 우수한 내식성을 물성으로 하는 고밀도 탄화규소 세라믹스의 필요성이 점차 높아지고 있다. 아울러, 웨이퍼가 대구경화 하면서 가열시 온도 균일성이 매우 우수하며 방전가공이 용이한 히터소재로서 고밀도 저 저항 탄화규소 세라믹스의 필요성도 함께 대두되고 있다.
- [0005] 탄화규소 세라믹스는 강한 공유결합 물질로서 소결조제를 첨가하지 않고는 소결이 어려운 난소결성 세라믹스이며, 탄화규소 세라믹스의 소결방법으로는 통상의 탄화규소 분말을 원료로 사용하는 고상소결 및 액상소결 방법이 알려져 있다.
- [0006] 통상의 탄화규소 분말을 출발원료로 사용하는 탄화규소의 고상소결 방법은 미국특허 제4,004,934호, 제4,346,049호 등에 개시되어 있는데, 상기 고상소결방법은 보다 구체적으로는 탄화규소 분말에 붕소(B)와 탄소(C)를 소결조제로 첨가하여, 세라믹스의 일반적인 혼합 및 성형공정을 거친 후, 상압소결공정에 의해 2000℃ 이상의 온도에서 소결하여 95% 이상의 상대밀도를 갖는 탄화규소 소결체를 제조하는 방법이다. 이렇게 제조된 탄화규소 세라믹스에는 금속-붕소간 화합물이 포함되므로 반도체 공정장비에 사용시 금속불순물이 유리되어 웨이퍼 및 공정장비를 오염시키는 문제가 발생하고, 또한 붕소와 탄소를 첨가한 탄화규소 세라믹스는 체적비저항이 $10^1 \sim 10^4 \Omega\text{cm}$ 정도로서 높아 전기전도성이 너무 낮아지는 관계로 복잡형상 또는 대형부품의 탄화규소 세라믹스를 제조하기 위한 가공방법으로서 방전가공을 수행하기 매우 어렵다는 단점이 있다.
- [0007] 한편 탄화규소의 소결방법으로서, 미국 특허 제4,829,027호에는 액상소결방법을 제시하고 있는데, 보다 구체적으로는 소결조제로서 0.5 ~ 19.5중량부의 산화알루미늄(Al_2O_3)과 0.5 ~ 19.5중량부의 희토류산화물을 포함하여 전체 소결조제의 함량을 2 ~ 20중량부가 되도록 첨가함으로써 소결공정을 수행하는 액상소결 방법을 개시하고 있다. 한편 또 다른 액상소결 방법으로 미국 특허 제5,580,510 호에서는 소결조제로서 5 ~ 20중량부의 질화알루미늄 및 0.5 ~ 10중량부의 산화알루미늄을 첨가하여 소결하는 방법 등이 제시되었고, 대한민국특허 제0040700호에서는 소결조제로 1.5 ~ 5.0중량부의 산화이트륨과 1.5 ~ 6.0중량부의 산화알루미늄을 동시

에 첨가하여 액상소결함으로써 탄화규소 세라믹스를 제조하는 방법이 개시되고 있다.

[0008] 이들 특허에 제시되어 있는 제조방법을 요약하면, 탄화규소 분말에 소결조제로 고온에서 액상을 형성하는 산화물, 산화물의 혼합물 또는 산화물과 질화알루미늄을 동시에 첨가하여, 세라믹스의 일반적인 혼합 및 성형공정을 거친 후, 상압소결 또는 가압소결 공정으로 1750℃ 이상에서 소결함으로써, 소결공정 동안에 소결조제의 용융에 기인하여 형성된 액상이 액상소결 기구로 치밀화를 촉진하여 3.0 g/cm³ 이상의 소결밀도를 갖는 탄화규소 소결체를 제조한다. 이렇게 제조된 탄화규소 소결체는 과량의 액상을 함유하여 체적비저항이 10⁰ ~ 10⁷ Ωcm 범위의 값을 나타내므로 양호한 전기 도체에 해당하지 아니하여 방전가공상의 제한이 존재하며, 따라서 다이아몬드 공구를 이용한 기계가공을 하지 않고서는 복잡형상의 부품 제조가 어렵다는 문제점이 있다.

[0009] 한편 탄화규소의 전기전도성을 높이기 위해서는 일반적으로 도펀트(dopant)를 필요로 하며, 이러한 도펀트 중에는 질소가 가장 널리 사용되고 있다. 탄화규소에 질소를 도핑하는 방법은 크게 두가지 방법이 제안되어 있는데, 이를 요약하면 (1) 공정중에 가열에 의해 질소를 발생시키는 유기물을 사용하는 방법과 (2) 질소 가스를 질소원으로 사용하는 방법이 제안되었다.

[0010] 공정중에 가열에 의해 질소를 발생시키는 유기물을 사용하는 방법은 대한민국특허 제0620493호에 개시되어 있는데, 위 특허에서는 적어도 1종 이상의 규소 화합물을 포함하는 규소원과, 적어도 1종 이상의 가열에 의해 탄소를 생성하는 탄소원과 적어도 1종 이상의 질소원으로 이루어진 유기물질을 사용하여, 혼합, 성형, 건조 및 반응소결 공정으로 탄화규소 소재를 제조하는 방법 및 반응소결체를 제공한다. 상기 질소원으로 사용된 유기물질은 고분자 화합물(구체적으로 폴리이미드 수지 및 나일론수지) 및 유기아민(구체적으로 헥사메틸렌테트라아민, 암모니아, 트리에틸아민)이다. 상기 공정에 의해 제조된 탄화규소 소재는 밀도가 2.90 g/cm³ 이상이고, 150ppm 이상의 질소를 포함한다. 이러한 공정으로 제조된 반응소결 탄화규소는 질소함량이 300ppm 미만으로서 체적비저항이 6.5×10⁻² ~ 1×10⁰ Ωcm 범위로서 급속 방전 가공을 하도록 하기 위한 충분히 낮은 비저항이 아니며, 잔류규소가 남아 있어, 불산, 염산 및 질산 등을 사용하는 세정 공정 중에 잔류 규소가 부식되면서 미세기공이 형성되는 단점이 있다.

[0011] 한편, 탄화규소에 질소를 도핑하기 위해 질소가스를 질소원으로 사용하는 방법으로는 대한민국특허 제0329255호 및 제0760342호에 제시되고 있는바, 보다 구체적으로는, 대한민국특허 제0329255호에서는 탄화규소 입자를 용매에 분산시켜 탄화규소 입자 표면에 표면 전하를 발생시키고, 소결조제로서 카본블랙과 탄화붕소(B₄C)를 혼합하여, 탄화규소 입자와 반대 전하를 띠게 한 후, 이러한 혼합 슬립을 사용하여 성형체를 제조하고, 부분적으로 질소의 존재 하에서 수행되는 다단계의 복잡한 소결공정을 거쳐서 저 저항 탄화규소 소재를 제조하는 공정을 개시하고 있다. 그러나 이러한 공정으로부터 제조되는 탄화규소 소재는 비저항이 1 ~ 10Ωcm 정도로서 방전가공법으로 가공하기에는 비저항이 너무 높아 방전가공이 용이하지 않은 문제점을 가지고 있다.

[0012] 또한, 대한민국특허 제0760342호에서는 탄화규소 소재의 제조방법으로서 화학증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정을 개시하고 있는데, 보다 구체적으로는, 증착공정 도중에 질소를 공급함으로써 탄화규소에 도핑된 질소함량이 6.3 × 10¹⁸ ~ 1.5 × 10¹⁹ 질소원자/cm³ 이상이고, 체적비저항이 0.1 ~ 0.9Ωcm 범위이며, 열전도성이 195 W/mK 이상이고, 밀도가 3.0 g/cm³ 이상인 화학증착법에 의하여 제조되는 탄화규소 소재를 소개하고 있다. 여기서, 상기 도핑된 질소함량을 ppm으로 계산하면 약 91 ~ 217ppm으로서 300ppm 이하이며, 상기에서 단위부피당 질소원자 개수로부터 도핑된 질소함량은 예를 들면 아래와 같은 식으로 계산할 수 있다.

[0013]
$$\{6.3 \times 10^{18} / 6.02 \times 10^{23} (\text{mol})\} \times (28.01 \text{ g/mol}) / \text{cm}^3 = 2.93 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$$

[0014]
$$\{2.93 \times 10^{-4} (\text{g/cm}^3) / 3.22 (\text{g/cm}^3)\} \times 10^6 = 91 \text{ ppm}$$

[0015] 상기 계산식에서 6.02×10²³은 아보가드로수이고, 28.014 g/mol은 질소의 분자량이며, 3.22g/cm³은 탄화규소의 이론 밀도이다.

[0016] 그러나 이러한 화학증착 공정은 유독한 원료인 메틸트리클로로실렌(methyltrichlorosilane)을 탄화규소의 전구체로 사용하고, 증착 속도가 느려서 화학증착에 소요되는 시간이 50시간 이상으로 공정 시간이 매우 길다는

단점이 있다. 또한 제조된 소재의 비저항도 0.1 ~ 0.9 Ωcm 범위로서 방전가공을 하기에는 다소 높다는 단점도 있다.

[0017] 한편, 상기 질소를 도핑시키는 기술과는 별도의 기술로서, 대한민국특허 제0917038호에 저 저항 탄화규소 소재를 제조하는 새로운 기술이 소개되고 있다. 보다 구체적으로는, 서브마이크론의 β-탄화규소 분말에 원료 전체 중량에 대해 1 ~ 20중량부의 나노크기 β-탄화규소 분말을 혼합하여 소결성을 증가시키고, 질화알루미늄과 특정의 금속산화물 중에서 선택되는 소결조제를 0.1 ~ 2중량부 첨가하여 아르곤 또는 질소 분위기에서 가압소결함으로써 제조한 탄화규소 소재를 제공한다. 상기 방법으로 제조된 탄화규소 소재는 체적비저항이 $9 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 의 범위로서 방전 가공이 비교적 용이하다. 그러나 상기 공정은 고가의 나노크기 탄화규소 분말을 첨가하여야 하여 제조비용이 높아지는 문제점이 있고, 2가지 이상의 소결조제를 첨가하여야 하므로 원료 조합 제조시 균일한 혼합을 위해 장시간 혼합해야하는 단점이 있으며, 고속 방전 가공을 하여 생산성을 높이기 위해서는 상기와 같이 다소 높은 체적 비저항값을 추가로 낮추어야 하는 문제점도 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 전술한 바와 같이 종래 기술의 문제점을 해결하고, 고밀도 저 저항성 다결정 탄화규소 소재의 새로운 기술영역을 개척하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 소결조제가 탄화규소의 치밀화를 가능케 하면서 동시에 고농도의 질소 도핑을 가능케하므로 질소 도핑을 위해 상대적으로 복잡한 반응소결법이나 화학증착법을 사용할 필요가 없으며, 간단한 가압소결공정으로 치밀한 저 저항성 탄화규소 세라믹스를 제조하는 것을 목적으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명은 고가의 나노 크기 탄화규소 입자를 사용하지 않으며, 보다 구체적으로는 서브마이크론(submicron) 또는 마이크론(micron) 크기의 탄화규소 분말만을 사용함에도 불구하고, 이트륨나이트레이트 및/또는 그 화합물을 소결조제, 질소공급원으로 사용함으로써 높은 소결밀도와 질소도핑량을 구현하며, 체적비저항을 낮추어 전기전도도를 향상할 수 있도록 하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명에 의한 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물은 에탄올, 메탄올 등의 용매에 용해되므로 탄화규소 입자와의 혼합공정을 단순화하도록 하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0021] 더욱이 현재까지는 이트륨나이트레이트 및/또는 이트륨나이트레이트 화합물을 소결조제 및 질소원으로 사용하여 치밀한 저 저항성 다결정 탄화규소 세라믹스를 제조하는 연구에 관하여는 전혀 보고되어 있지 아니하다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 탄화규소와, 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 구성물질로 포함하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물을 제공한다.

[0023] 상기 탄화규소는 β-탄화규소인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 β-탄화규소는 상기 조성물 전체중량을 100 중량부로 하였을 때, 70.0 ~ 99.8 중량부이며, 상기 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나는 0.2 ~ 30 중량부인 것이 바람직하다.

[0025] 상기 탄화규소는 마이크론 또는 서브마이크론 단위의 평균크기를 갖는 분말인 것이 바람직하다.

[0026] 또한 본 발명은 상기 조성물을 소성하여 제조되며, 밀도가 3.20 ~ 3.60 g/cm³의 범위이고, 도핑된 질소량이 300 ~ 2000ppm의 범위이며, 상온에서 체적비저항이 $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 범위인 탄화규소 세라믹스를 제공한다.

[0027] 상기 탄화규소 세라믹스는 4K(-269℃) ~ 100K(-173℃)의 온도 범위에서 온도가 낮아짐에 따라 체적비저항이 낮아지는 거동을 나타낸다.

[0028] 또한 본 발명은 탄화규소와, 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 조성물에 용매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 질소가스 분위기에서 가압소결하는 단계;를 포함하여 구성되는 탄화규소 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

[0029] 상기 가압소결하는 단계에서는, 이트륨나이트레이트의 열분해에 의한 비산이 용이하도록 일부 열처리 온도 구간에서 가압하지 않고 열처리하는 것이 바람직하다.

[0030] 상기 탄화규소는 β-탄화규소로서 상기 조성물 전체중량을 100 중량부로 하였을 때 70.0 ~ 99.8 중량부이며, 상기 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 그 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나는 0.2 ~ 30.0 중량부이고, 상기 용매는 30 ~ 150 중량부이며, 상기 열처리가압소결 온도범위는 1900 ~ 2400℃이며, 가압범위는 200 ~ 500 kg/cm²이고, 가압소결 온도 유지시간은 0.5 ~ 12시간인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0031] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 소결조제가 탄화규소의 치밀화를 가능케 하면서 동시에 고농도의 질소 도핑을 가능케하므로 질소 도핑을 위해 상대적으로 복잡한 반응소결법이나 화학증착법을 사용할 필요가 없으며, 간단한 가압소결공정으로 치밀한 저 저항성 탄화규소 세라믹스를 제조할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 고가의 나노크기 탄화규소 입자를 사용하지 않아 제조비용을 절감할 수 있으며, 보다 구체적으로는 서브마이크론(submicron) 또는 마이크론(micron) 크기의 탄화규소 분말만을 사용함에도 불구하고, 이트륨나이트레이트 및/또는 그 화합물을 소결조제, 질소공급원으로 사용함으로써 높은 소결밀도를 구현할 수 있다.

[0033] 또한, 이트륨나이트레이트에 의하여 높은 질소도핑량을 구현하며, 따라서 체적비저항을 낮추어 전기전도도를 향상할 수 있도록 하는 작용효과가 있다.

[0034] 또한, 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물은 에탄올, 메탄올 등의 용매에 용해되므로 탄화규소 입자와의 혼합공정을 단순화하여 공정경제를 이룩하도록 하는 작용효과가 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 의해 제조된 탄화규소 세라믹스는 100K 이하에서 온도가 4K 까지 낮아짐에 따라 체적비저항이 오히려 낮아지는 준금속(semi-metal)과 같은 체적비저항의 온도의존성을 보여주므로, 초저온 전극재료 및 저온에서 전자 소자용으로 사용 가능한 준금속 저항 거동을 나타내는 탄화규소 세라믹스를 제조할 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 의해 제조된 탄화규소 세라믹스는 소결밀도가 3.20 ~ 3.60 g/cm³로 매우 높아 반도체공정 장비용 부품으로 사용시 풍화나 마모가 일어날 우려가 매우 낮다.

[0037] 또한, 본 발명에 의해 제조된 탄화규소 세라믹스는 실온에서 체적비저항이 매우 낮으므로 타 공정에 의해 제조되는 탄화규소 세라믹스보다 전기전도도가 높으며, 따라서 고속 방전 가공이 용이하다. 이러한 고속 방전 가공은 반도체 공정용 히터 및 히터플레이트, 복잡 형상의 고온재료, 고온 전극 등으로의 응용을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 탄화규소 세라믹스의 미세조직과 이트륨 원소분포를 나타내는 사진,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 탄화규소 세라믹스의 미세조직과 질소 원소분포를 나타내는 사진,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 탄화규소 세라믹스의 체적비저항의 온도의존성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명은 소결조제 및 질소원으로 동시에 작용하는 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나의 물질을 탄화규소에 첨가하여 제조된 조성물과, 위 조성물을 소결함으로써 얻어지는 고밀도, 저 저항성의 탄화규소 세라믹스 및 그 제조방법에 관한 발명이다.

[0040] 여기서, 바람직한 일 실시예로서 상기 탄화규소는 β상의 탄화규소 분말을 사용하였는데, 탄화규소의 상을 위와 같이 한정할 필요는 없다. 또한, 상기 탄화규소 분말은 서브마이크론 또는 마이크론 단위의 평균입도를 나타내면 되고, 굳이 나노단위 크기의 탄화규소 분말을 도입할 필요는 없다.

[0041] 본 출원인은 종래의 기술의 문제점들로부터 착안하여, 좀 더 경제적이고 효과적이면서 간단한 방법을 고민한 결과, 고가인 나노크기의 탄화규소를 사용하지 않고, 고밀도로 치밀화가 가능하며, 동시에 고농도의 질소 도핑이 가능하여 저 저항성을 부여할 수 있는 소결조제를 모색하게 되었고, 이러한 소결조제 대상으로서 다양한 물질을 사용하여 탄화규소의 소결을 시도하였으며, 이에 서브마이크론 또는 마이크론 단위의 크기를 갖는 탄

화규소에 이트륨나이트레이트(yttrium nitrate) 및 이트륨나이트레이트화합물(yttrium nitrate compounds) 중에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 소결조제로 첨가한 경우, 가압소결하면 밀도가 $3.20 \sim 3.60 \text{ g/cm}^3$ 으로 고밀도이고, 도핑된 질소량이 $300 \sim 2000\text{ppm}$ 으로 매우 높고, 체적비저항이 $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 범위로 매우 낮아 고속 방전 가공이 가능한 고밀도 저 저항성 탄화규소 소재의 제조가 가능함을 발견하였다.

[0042] 본 발명의 소결조제 및 질소원으로 사용되는 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 탄화규소 분말에 첨가하여 통상의 가압소결공정으로 제조하면, 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 한가지 이상의 물질은 공정 중에 분해되어 질소 성분은 탄화규소에 도핑됨으로써 탄화규소 입자의 체적비저항을 낮추고, 또한 이트륨 성분은 탄화규소 표면의 산화물층(SiO_2)과 반응하여 Y-Si-O 계 액상을 형성하게 되고, 또한 가압소결 공정 동안에 탄화규소 및 이트륨나이트레이트 및/또는 이트륨나이트레이트 화합물에서 유리된 질소가 상기 액상에 용해됨으로서 Y-Si-O-C-N 계 액상을 형성하여 액상소결 공정으로 탄화규소 소재의 치밀화를 가능하게 하며, 이러한 이트륨 성분은 소결후에는 탄화규소 입자들 사이의 정션(junction)에 Y_2O_3 상으로 남게 되어 체적비저항에는 거의 영향을 미치지 않으므로 고밀도이면서 동시에 저 저항성 탄화규소 세라믹스의 제조가 가능하다.

[0043] 통상적인 액상소결시에는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 또는 $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가제로 사용하게 되는데, 이러한 경우 치밀화 후에 액상이 탄화규소간 입계(two grain boundary)에 연속상으로 남게 되어 전기저항이 본 발명에 비하여 상대적으로 높게 된다. 즉 본 발명의 경우, 액상조성에서 알루미늄(Al)이 제거되므로, Y_2O_3 가 탄화규소간 입계(two grain boundary)가 아닌, 정션부(three-grain junction)에 고립된 상으로만 남게 되어 액상이 연속상으로 되는 경우에 비하여 전기저항이 상대적으로 낮을 수 있는 것이다. 이는 후술하는 도면으로부터도 확인할 수 있다. 따라서 액상소결을 위한 알루미늄(Al)을 소결조제로서 포함하지 않으면서 이트륨나이트레이트 및/또는 이트륨나이트레이트 화합물만으로 치밀화를 이룰 수 있도록 하는 본 발명은 그 자체로 특징을 갖는 것이다.

[0044] 또한, 상기 탄화규소 세라믹스는 $4\text{K} \sim 100\text{K}$ 온도 구간에서 통상의 반도체와는 달리 온도가 낮아짐에 따라 저항이 낮아지는 거동을 나타내는 특징이 있어서 $4\text{K} \sim 100\text{K}$ 범위의 극저온에서 도체로서 사용이 가능하다.

[0045] 따라서, 본 발명에 의하면, 상기 고온 및 진공분위기, 플라즈마 분위기에서 안정하며, 전기전도성이 현저하게 향상되어 방전가공이 가능한 가압소결 탄화규소 세라믹스를 제조할 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명을 첨부되는 도면 및 바람직한 실시예를 기초로 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0047] 먼저, 첫 단계에서 출발원료 혼합물의 조성은, 탄화규소에 대한 일 실시예로서 β -탄화규소 분말과, 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하여 구성되는 조성물을 100중량부로 하였을 때, 상기 β -탄화규소 분말 70.0 ~ 99.8중량부, 상기 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 0.2 ~ 30.0중량부의 범위에서 포함하는 것이 바람직하다.

[0048] 이는 소결조제 및 질소원으로서 작용하는 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가량이 0.2중량부 미만이면 소결이 충분치 못하여 소결밀도가 3.20 g/cm^3 미만으로 낮아지므로 바람직하지 않고, 30중량부를 초과하여 첨가되면 상온에서 체적비저항이 $9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 보다 높아지므로 바람직하지 않다. 따라서, 위 소결조제 및 질소원은 위 첨가량의 범위내에서 그 임계적 의의를 갖는다.

[0049] 또한, 상기 탄화규소 분말은 평균 입자 크기가 $10\mu\text{m}$ 이하이면 특정한 제한이 없지만, 경제적인 관점에서 나노 크기 분말보다는 서브마이크론 크기 또는 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 범위인 마이크론 크기 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 탄화규소 분말의 결정상은 어떤 형태도 사용 가능하나, 체적비저항을 더욱 낮추기 위해서는 β -탄화규소가 더 바람직하다. 또한, 상기 이트륨나이트레이트 화합물은 예를 들어 이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 이트륨나이트레이트 헥사하이드레이트($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 등이 이에 해당되는데, 이트륨나이트레이트 화합물은 상기 두가지 물질에만 한정되지는 않으며, 어떤 형태의 이트륨나이트레이트 하이드레이트($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x=1 \sim 12$)도 사용 가능하다.

[0050] 상기 조성물을 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물이 용해되는 용매에 가하여 습식 볼밀링 함으로써 조성물이 충분히 혼합되도록 한다. 볼밀링 공정 도중에 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물은 용매에 용해되어 탄화규소 분말의 표면을 균일하게 코팅하게 된다. 본 발명에 있어서 상기 용매는 이

트륨나이트레이트 또는 이트륨나이트레이트 화합물을 용해시킬 수 있는 어떤 용매도 사용가능하나, 경제성을 고려할 때, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol) 등이 바람직하다. 혼합방법은 통상의 혼합방법을 사용하며, 예를 들면 탄화규소 볼과 폴리프로필렌 병(polypropylene jar)을 사용하여 통상의 볼밀링 공정으로 혼합하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 원료의 혼합을 위해 볼밀시 용매로서 첨가되는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol) 등은 이트륨나이트레이트 또는 이트륨나이트레이트 화합물을 충분히 용해시킬 수 있는 양이 첨가되어야 하며, 상기 탄화규소와, 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 조성물의 중량을 100중량부로 하였을 때, 약 30 ~ 150중량부의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 통상의 볼밀링은 약 4 ~ 36 시간 동안 수행하는 것이 적당하다.

[0051] 상기 볼밀 공정후에 상기 혼합물은 통상의 건조공정을 거쳐서 건조된 균일한 혼합물로 준비된다. 상기 건조공정에서는 볼밀링된 용액을 핫플레이트(hot plate)와 마그네틱 스테어링 바를 사용하여 혼합하면서 서서히 건조시키거나 증류기를 사용하여 교반하면서 서서히 건조시킨다. 단, 상기 건조 방법은 건조 중에 혼합물의 구성원료들간 분리를 일으키지 않는 어떠한 건조방법을 사용하여도 무방하다.

[0052] 탄화규소 세라믹스용 조성물을 제조하는 두번째 단계는 상기 혼합물을 가압소결시키는 단계로, 가압소결로에서 상기 혼합물을 일 실시예로서 흑연 몰드에 장입하고, 질소분위기를 유지하며, 열처리 시작 온도(대개 상온)에서부터 약 700 ~ 1000℃, 바람직하게는 이트륨나이트레이트 또는 이트륨나이트레이트 화합물의 분해가 완료되는 온도 근처인 약 800℃의 온도까지 압력을 가하지 않고 가열함으로써 상기 이트륨나이트레이트 및/또는 이트륨나이트레이트 화합물을 열분해시키며, 위 온도범위 이상에서는 1900 ~ 2400℃의 온도범위까지 200 ~ 500kg/cm²의 압력 및 0.5 ~ 12시간 범위의 소결 유지시간으로 가압소결함으로써 밀도가 3.20 ~ 3.60 g/cm³ 이상이고, 상온에서 체적비저항이 $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 범위로서 전기전도성이 매우 우수한 탄화규소 세라믹스를 제조할 수 있다.

[0053] 상기 가압소결 공정에서 압력을 가하지 않고, 약 700 ~ 1000℃의 온도까지 가열하는 것은 이트륨나이트레이트 및 이트륨나이트레이트 화합물의 열분해시 발생하는 기체가 흑연몰드에서 효과적으로 빠져나가도록 하기 위함이며, 위 온도 미만의 온도에서 압력을 가하면 이트륨나이트레이트 또는 이트륨나이트레이트 화합물의 열분해시 발생하는 기체가 효과적으로 빠져나가지 못하여 그 자리에 기공이 형성되므로 소결밀도가 3.20g/cm³ 미만으로 낮아지는 단점이 있어 가압은 적어도 700℃ 이상에서 하는 것이 바람직하다. 또한, 1000℃를 초과하는 온도까지 가압하지 않는 것은 가압이 충분치 못하게 되는 결과 역시 소결밀도가 낮아지는 단점이 있으므로 1000℃가 넘지않도록 하여야 한다.

[0054] 상기 가압소결 온도가 1900℃ 미만이면 소결이 충분치 못하여 소결밀도가 3.20g/cm³ 미만으로 낮아지는 단점이 있고, 가압소결 온도가 2400℃를 초과하면 추가적인 치밀화는 없이 과도한 입자 성장과 무게 감량이 일어나므로 바람직하지 않다. 따라서, 위와 같은 소결온도의 범위는 그 임계적 의의를 갖는다.

[0055] 또한, 가압력이 200kg/cm² 미만이면 치밀화가 충분치 못하여 밀도가 3.20 g/cm³ 미만으로 낮아지는 단점이 있고, 가하는 압력이 500 kg/cm²를 초과하면 추가적인 치밀화가 얻어지지 않아 비경제적이므로 압력은 위 가압 범위에서 임계적 의의를 갖는다.

[0056] 또한 소결유지시간이 0.5시간 미만이면 치밀화가 충분치 못하여 소결밀도가 3.20g/cm³ 미만으로 낮아지는 단점이 있고, 유지시간이 12시간을 초과하면 추가적인 치밀화가 일어나지 않고 입자성장만 일어나므로 소결유지시간은 위 시간범위에서 그 임계적 의의를 갖는다.

[0057] 이트륨나이트레이트를 사용하게 되면, 탄화규소를 굳이 나노단위의 것을 사용하지 않더라도 소결밀도에서 우수하며, 질소도핑량, 체적비저항 면에서도 우수한 결과를 나타내는데, 이와 같은 결과는 새로운 것으로서, 소결도중에 형성되는 Y-Si-O-C-N계 액상에 과량의 질소가 녹아들어가 액상에서 질소 농도가 높아지므로, 이러한 과량의 질소용해과정으로부터 치밀화가 가능한 것으로 판단된다.

[0058] <실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 2>

[0059] 하기 표 1에 나타난 바와 같은 비율로 평균입경 0.3 μ m인 β -탄화규소 분말과, 평균입경 44 μ m인 이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트를 혼합하여 고밀도 저 저항성 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물을 준비하였다. 상기 조성물 100 중량부에 대하여 55 중량부의 에탄올(ethanol)을 용매로 첨가하여, 폴리프로필렌 볼밀과 탄화규소 볼을 사용하여 20시간 동안 볼밀링하여 균일한 혼합물을 얻었다.

[0060] 상기 혼합물을 직경 30mm, 높이 10mm 원통형 흑연몰드를 사용하여 400 kg/cm²의 압력으로 하기 표 1의 열처리 조건으로 질소 분위기에서 가압소결하여 본 발명의 탄화규소 세라믹스를 제조하였다.

[0061] 비교예 1 ~ 2는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명의 핵심 사상 중 하나인 이트륨나이트레이트 또는 이트륨나이트레이트의 화합물을 첨가하지 않고, 소결첨가제로 이트리아(yttria, Y₂O₃)를 첨가하여 상기 실시예와 동일한 방법으로 혼합물을 준비하여, 하기 표 1의 열처리 조건으로 질소 분위기에서 소결하였다.

표 1

구분 (중량부)	탄화규소 (SiC)	이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트 (yttriumnitrate tetrahydrate, Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O)	이트리아 (yttria, Y ₂ O ₃)	열처리조건		
				온도 (°C)	시간 (h)	
비교예	1	99.0	-	1.0	2200	6
	2	95.0	-	5.0	2050	6
실시예	1	99.0	1.0	-	2050	6
	2	97.5	2.5	-	2100	6
	3	95.0	5.0	-	2150	0.5
	4	88.3	11.7	-	2000	10
	5	80.7	19.3	-	2050	6

[0063] 상기 표 1의 조건에 의해 제조된 탄화규소 세라믹스의 밀도 및 체적비저항을 아르키메스 방법 및 4점 프로브(4-probe) 방법으로 측정하여 하기 표 2에 나타내었다. 또한 도핑된 질소함량은 산소/질소 분석기(N/O detector, LECO Co., Joseph MI, USA)를 사용하여 측정하였고, 그 결과도 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	밀도(g/cm ³)	체적비저항(Ω cm)	질소함량(ppm)	
비교예	1	3.01	8.0×10^{-1}	10
	2	3.13	2.8×10^{-1}	77
실시예	1	3.21	8.9×10^{-3}	351
	2	3.22	8.1×10^{-3}	411
	3	3.24	7.3×10^{-3}	504
	4	3.28	5.5×10^{-3}	897
	5	3.35	3.1×10^{-3}	1315

[0065] 표 2에 나타난 바와 같이 소결첨가제로 이트리아를 첨가하여 질소 분위기에서 소결한 비교예 1 및 2는 공히 소결밀도가 3.15g/cm³ 이하, 도핑된 질소 함량이 100ppm 이하로 모두 매우 낮았고, 체적비저항도 1×10^{-1} Ω cm 이상으로 높아 실시예 1 ~ 5의 경우와 유의적인 차이를 나타내었다.

[0066] 그러나 실시예 1 ~ 5와 같이 이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트를 첨가하여 제조한 시편들은 소결밀도가 3.20g/cm³ 이상으로 매우 높았고, 탄화규소에 도핑된 질소함량이 300ppm 이상으로 역시 높았으며, 제조된 탄화규소 소재의 비저항이 9.0×10^{-3} Ω cm 이하로 매우 낮은 결과를 나타내었음을 알 수 있었다.

[0067] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라서 제조된 탄화규소 세라믹스 시편에 관하여 주사전자현미경을

사용하여 관찰한 미세구조와, electron probe microanalyzer(JXA-8500F, JEOL)를 사용하여 분석한 이트륨(Y)의 원소분포를 나타내는 사진으로서, 도시된 바와 같이, 이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트로부터 유도된 이트륨은 탄화규소 입자의 정선부(junction)에 모여 있는 것을 알 수 있으며, 이는 전술한 바와 같다.

[0068] 위 미세구조 사진의 좌측사진에서 밝은 색으로 표시되고 있는 부분이 이트륨(Y)이며, 우측사진은 이트륨의 분포를 나타내는 이트륨 원소의 dot mapping 결과로서 노랑색과 하늘색 부분에 이트륨 원소가 존재함을 보여주고, 검은색 부분은 이트륨이 존재하지 않는 부분을 나타낸다. 상기 우측 사진에서 이트륨이 존재하는 부분의 색상이 노랑색과 하늘색으로 구분되는 것 중 노랑색 부분이 이트륨농도가 더 높은 것을 나타낸다.

[0069] 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라서 제조된 탄화규소 세라믹스 시편에 관하여 주사전자현미경을 사용하여 관찰한 미세구조와, electron probe microanalyzer(JXA-8500F, JEOL)를 사용하여 분석한 질소(N)의 원소분포를 나타내는 사진으로서, 질소는 탄화규소 입자에 도핑되어 탄화규소 입자 내부에 전체적으로 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 여기서 탄화규소 세라믹스 내의 질소농도 분포는 우측 사진의 색채분포로부터 알 수 있는데, 위 사진은 질소의 분포를 나타내는 질소 원소의 dot mapping 결과로서 노랑색과 하늘색 부분에 질소 원소가 존재함을 보여주고, 검은색 부분은 질소가 존재하지 않는 부분을 나타낸다. 상기 우측 사진에서 질소가 존재하는 부분의 색상이 노랑색과 하늘색으로 구분되는 것 중 노랑색 부분이 질소 농도가 더 높은 것을 나타낸다. 상기 사진에서 보듯이 질소는 탄화규소 입자에 도핑되어 탄화규소 입자 내부에 전체적으로 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

[0070] 도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의해 제작된 시편의 체적비저항의 온도의존성을 알아보기 위하여 초전도자석을 장착하고 ⁴He를 사용하는 저항측정 장치를 사용하여 실온에서 4K(-269℃)까지 체적비저항을 측정 한 결과이다.

[0071] 일반적으로 반도체는 온도가 낮아짐에 따라 저항이 높아지는 거동을 나타내나, 본 발명의 탄화규소 세라믹스는 4K(-269℃) ~ 100K(-173℃) 온도 범위에서 온도가 낮아짐에 따라 체적비저항이 오히려 낮아지는 거동을 나타냈다. 이러한 현상은 보고된 바가 없는 현상으로서 본 발명의 탄화규소 세라믹스는 4K(-269℃) ~ 100K(-173℃) 온도구간에서는 준금속과 같은 체적비저항의 온도 의존성을 나타낸다.

[0072] 본 발명에 시편들의 X-선 회절 분석결과 β-SiC와 Y₂O₃가 검출되었는 바, 이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트로부터 유도된 이트륨(Y)은 소결도중에 이트리아(Y₂O₃)를 형성하여 탄화규소 입자의 치밀화를 가능하게 하고, 소결 후에는 탄화규소 입자의 정선부(junction)에 남아서 체적비저항이 낮아지는 것을 가능하게 하며, 또한 이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트로부터 유도된 질소는 소결 도중에 탄화규소 입자에 300ppm 이상으로 효과적으로 도핑되어 탄화규소 입자의 체적비저항을 낮추는데 효과적임을 알 수 있다. 이트리아는 전기적으로 부도체이므로 일반적인 액상소결 탄화규소의 경우처럼, 소결 후에 연속적인 입계상으로 남게 되면 제조된 탄화규소 세라믹스는 높은 체적비저항을 나타내는 것이 필연적이다. 반면, 본 발명의 이트륨나이트레이트 테트라하이드레이트는 이트리아를 첨가한 비교예의 시편보다 더 높은 밀도의 구현, 300ppm 이상의 고농도의 질소 도핑을 가능하게 함을 알 수 있다.

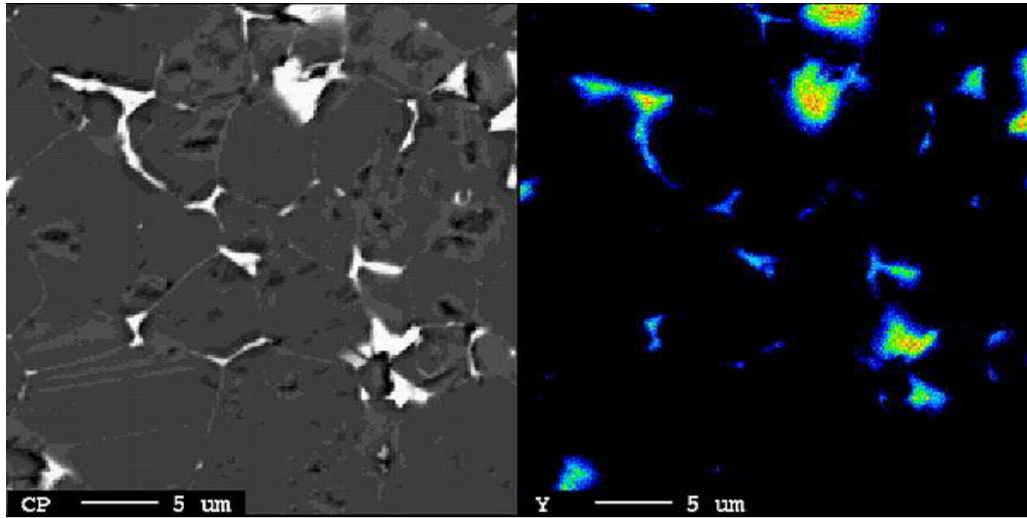
[0073] 종래에는 탄화규소의 액상소결을 위해서는 이트리아(Y₂O₃)를 첨가한 시편은 필수적으로 알루미늄계 화합물(Al₂O₃ 및/또는 AlN)을 추가로 첨가하였다. 이 경우 소결 후에 액상은 탄화규소 입자의 계면(two grain boundary)에 비정질상으로 남게 된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그러나 본 발명은 알루미늄계 화합물을 첨가하지 않고, 이트륨나이트레이트 및/또는 이트륨나이트레이트 화합물만을 첨가하여 치밀화에 성공하였고, 이는 이트륨나이트레이트 및 그 화합물에서 유도된 질소가 치밀화에 역할을 했을 것으로 추정되는 것이다. 이 경우에 Y₂O₃상이 정선부(junction)에 남게되는 특징이 있는 바, 정선과 입계는 개념상 큰 차이가 있는데, 입계는 연속상이 되어 전기 비저항을 높게 하고, 정선은 불연속상(고립상)이 되어 전기 비저항에 영향을 거의 미치지 않게 된다. 그 원인으로는 액상의 조성이 바뀌므로 젖음각(wetting angle)이 변화하는데 기인하는 것으로 판단된다.

[0074] 이에 비하여 비교예1 및 비교예2의 경우에는 질소분위기를 사용하더라도 질소분위기로부터의 질소 도핑이 충분치 않아서 도핑된 질소함량이 200ppm 이하이고, 이트리아를 첨가한 경우에 비교적 높은 밀도가 얻어질 수는 있으나, 반도체 공정장비 및 내플라즈마 장비 등에 사용될 때 분진 발생 효과가 적고, 세정공정에서 내식성이 우수한 3.20g/cm³ 이상의 고밀도 탄화규소 세라믹스를 얻기에는 적합하지 않음을 알 수 있다.

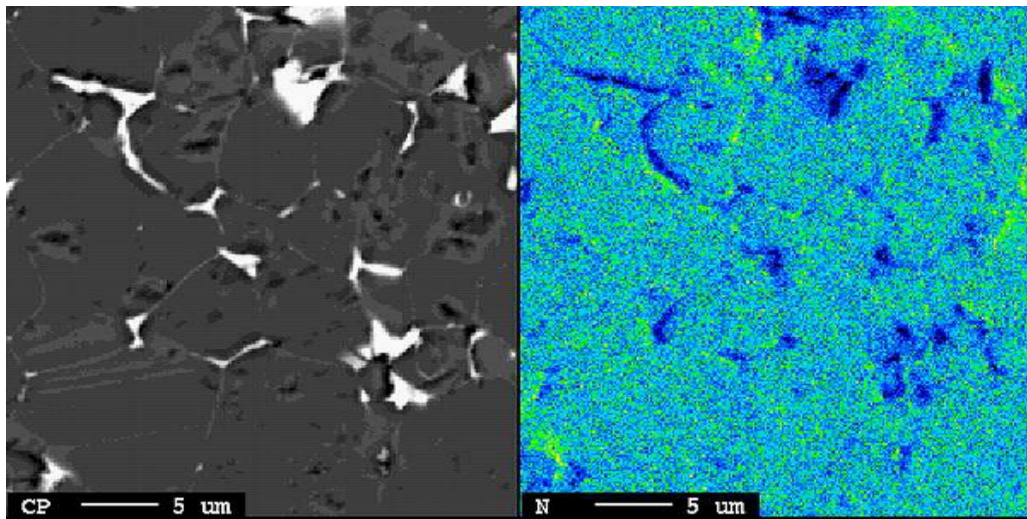
- [0075] <실시예6>
- [0076] 평균입경 0.5 μ m인 β -탄화규소 분말과 평균입경 44 μ m인 이트륨나이트레이트 헥사하이드레이트 분말을 포함하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물을 준비하였다. 여기서, 상기 탄화규소는 상기 조성물의 중량을 100중량부로 하였을 때, 88중량부로, 상기 이트륨나이트레이트 헥사하이드레이트는 12중량부로 하여 혼합하였다. 위 조성물 100중량부에 대하여 50중량부의 에탄올을 용매로 첨가하여, 폴리프로필렌 볼밀과 탄화규소 볼을 사용하여 20시간 동안 볼밀링함으로써 균일한 혼합물을 제조하였다. 상기 원료 혼합물을 30mm \times 30mm \times 10mm 직육면체 흑연몰드를 사용하여 2200 $^{\circ}$ C에서 6시간 동안 질소분위기에서 250kg_f/cm²의 압력으로 가압소결하여 탄화규소 세라믹스를 제조하였다.
- [0077] 상기 공정으로 제조된 탄화규소 세라믹스의 밀도, 체적비저항, 질소도핑량의 측정은 전술한 실시예 1 ~ 5의 경우와 동일하게 하였다.
- [0078] 본 시편의 실시예에 의한 시편의 밀도는 3.26g/cm³, 질소도핑량은 869ppm으로 측정되어 각각 매우 높은 값을 나타내었고, 체적비저항은 8.1 \times 10⁻⁴ Ω cm으로 매우 낮아 본 발명의 우수성을 입증할 수 있었다.
- [0079] <실시예7>
- [0080] 평균입경 1.0 μ m인 β -탄화규소 분말과 평균입경 44 μ m인 이트륨나이트레이트 헥사하이드레이트 분말을 포함하는 탄화규소 세라믹스 제조용 조성물을 준비하였다. 여기서, 상기 탄화규소는 상기 조성물의 중량을 100중량부로 하였을 때, 75중량부로, 상기 이트륨나이트레이트 헥사하이드레이트는 25중량부로 하여 혼합하였다. 상기 조성물 100중량부에 대하여 65중량부의 메탄올(methanol)을 용매로 첨가하여, 폴리프로필렌 볼밀과 탄화규소 볼을 사용하여 24시간 동안 볼밀링함으로써 균일한 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 25mm \times 20mm \times 15mm 흑연몰드를 사용하여 2150 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 질소분위기에서 250 kg/cm²의 압력으로 가압소결하여 탄화규소 세라믹스를 제조하였다.
- [0081] 상기 공정으로 제조된 탄화규소 세라믹스의 밀도, 체적비저항, 질소도핑량의 측정은 전술한 실시예 1 ~ 5의 경우와 동일하게 하였다.
- [0082] 본 실시예에 의한 시편의 밀도는 3.40 g/cm³, 질소도핑량은 1543ppm으로 측정되어 각각 매우 높은 값을 나타내었고, 체적비저항은 4.9 \times 10⁻⁴ Ω cm으로 매우 낮아 본 발명의 우수성을 입증할 수 있었다.
- [0083] 이상과 같이 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 설명하였으나, 본 발명의 권리범위는 본 실시예에 의해 한정 해석되는 것이 아니며, 특허청구범위에 의해 해석되어야 함은 당연한 것이다.

도면

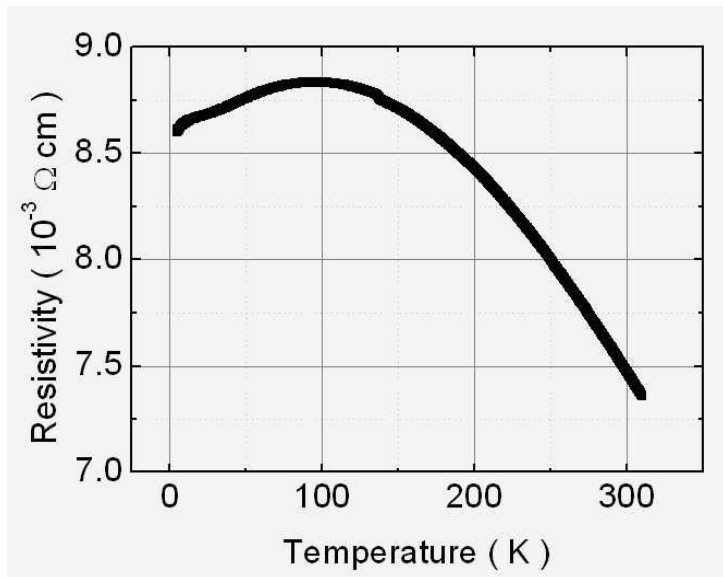
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항1

【변경전】

상기 조성물 전체중량을

【변경후】

조성물 전체중량을