(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0034340
(43) 공개일자 2018년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/645 (2006.01) *C04B 35/505* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/645 (2013.01)
C04B 35/505 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7037578
(22) 출원일자(국제) 2016년04월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2016/004240
(87) 국제공개번호 WO 2017/034119
국제공개일자 2017년03월02일
(30) 우선권주장
1020150119799 2015년08월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박영조
경상남도 창원시 진해구 자은로 78번길 16-3 삼성아파트 202-507
김하늘
경상북도 포항시 남구 행복길 105, 10-304
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **열간 가압 소결에 의한 투광성 이트리아의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 열간 가압 소결에 의한 투광성 이트리아 부재의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 이트리아를 포함하는 원료 분말의 성형체를 열간 가압 소결 장치로 열간 가압 소결하여 투광성 이트리아를 제조하는 방법에 있어서, 상기 열간 가압 소결은 상기 성형체와 상기 성형체의 가압면 사이에 스페이서를 개재한 상태로 수행되고, 상기 스페이서는 소결 온도에서 상기 성형체와 실질적으로 비반응성인 내열 금속으로 형성되는 것을 특징으로 하는 이트리아의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 열간 가압 소결 단일 공정으로 광 투과율 80%에 이르는 고치밀화 된 투광성 이트리아의 제조가 가능하게 된다.

(52) CPC특허분류
C04B 35/6455 (2013.01)
(72) 발명자
김진명
경상남도 창원시 성산구 상남로 48, 1-203
고재웅
경상남도 창원시 성산구 대암로 8, 101-601
이재욱
서울시 관악구 관악로 6길 29, 202

명 세 서

청구범위

청구항 1

이트리아를 포함하는 원료 분말의 성형체를 열간 가압 소결 장치로 열간 가압 소결하여 투광성 이트리아를 제조하는 방법에 있어서,

상기 열간 가압 소결은 상기 성형체와 상기 성형체의 가압면 사이에 스페이서를 개재한 상태로 수행되고,

상기 스페이서는 소결 온도에서 상기 성형체와 실질적으로 비반응성인 내열 금속으로 형성되는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내열 금속은 Ta, Mo, W 및 Pt로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 소결 온도는 1500~1700 ℃인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 스페이서는 상기 플레이트 형상인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 스페이서는 호일 형태인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 스페이서는 상기 성형체 외주를 둘러싸는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 스페이서는 상기 투광성 이트리아로부터 분리 가능한 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열간 가압 소결 장치는 그라파이트 히터를 포함하는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 원료 분말은 소결 조제를 더 포함하고,

상기 소결 조제는 4가 금속의 화합물인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 10

소결 조제로서 4가 금속 원소를 0.1 ~ 5 at% 포함하는 투광성 이트리아 소결 부품으로서,

전기 비저항이 1.0~5,0 x 10^9 Ω cm 인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 소결 부품.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 원소는 Zr 인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 소결 부품.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 투광성 이트리아 소결 부품은 1100 nm 파장에서의 직선 투과율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 소결 부품.

청구항 13

이트리아를 포함하는 원료 분말의 성형체로부터 투광성 이트리아를 제조하는 방법에 있어서,

상기 성형체를 가소결하는 단계; 및

상기 성형체와 상기 성형체의 가압면 사이에 스페이서를 개재하여 상기 성형체를 열간가압 소결하는 단계를 포함하고,

상기 스페이서는 상기 성형체 외주를 둘러싸며, 소결 온도에서 상기 성형체와 실질적으로 비반응성인 내열 금속으로 형성되는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 열간가압 소결 단계 이후에 HIP 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 가소결 온도는 1250~1450℃이고,

상기 열간가압소결 온도는 1500~1700℃인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 가소결 온도는 1400℃ 이상인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 제조 방법.

청구항 17

소결 조제로서 4가 금속 원소를 0.1 ~ 5 at% 포함하는 투광성 이트리아 소결 부품으로서,

전기 비저항이 1.0~5,0 x 10^9 Ω cm 인 투광성 이트리아 몸체; 및

상기 투광성 이트리아 몸체를 둘러싸는 비반응성인 내열 금속 스페이서를 포함하는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 소결 부품.

청구항 18

제17항에 있어서,

내열 금속 스페이서는 호일 형태인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 소결 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 투광성 이트리아의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열간 가압 소결에 의한 투광성 이트리아 부재의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이트리아는 투광성, 내플라즈마성, 내식성 등이 우수해 반도체 제조 장치나 광학용 부재에 널리 사용된다.

[0003] 다결정 이트리아를 투명하게 소결하는 가장 일반적인 방법은 '진공소결+공기 중 어닐링+HIP'의 3단계 공정을 거치는 것이다. 이 때 선호되는 진공 소결 장치는 카본 오염을 방지하기 위해 텅스텐 발열체 및 텅스텐/몰리브덴 단열재로 구성된 고가 장비가 사용된다. 한편, 진공 소결 시 소결체 내에 발생하는 산소 공공(oxygen vacancy)은 흡수에 의한 투과율 저하를 유발하는 인자이므로 공기 중 어닐링에 의한 공공 채움 공정을 반드시 필요로 한다.

[0004] 이 방법에서는 기공을 완전히 제거한 진밀도 소결을 위해 마지막 단계로 HIP 처리가 요구되기 때문에 생산성의 제한 및 제품이 고가화되는 것을 피하기 어렵다.

[0005] 열간 가압 소결(Hot press)은 고온의 진공 분위기에서 일축 압력을 가하여 소결체를 제조하는 방법으로 치밀한 소결체를 얻는 유용한 방법으로 잘 알려져 있다. 그러나, 열간 가압 소결만으로는 소결체에 산소 공공 형성 및 카본 오염에 기인하여 투명도가 낮아지게 되므로, 후속 공정이 필요하며 따라서 이 방법은 투광성 이트리아의 제조에는 부적합한 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 열간 가압 소결에 의하여 고투명도의 이트리아 소결체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 어닐링 공정의 부가 없이 열간 가압 소결에 의해 고투명도의 이트리아 소결체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 열간 가압 소결을 이용하여 낮은 산소 공공 농도를 갖는 투광성 이트리아를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조되는 투광성 이트리아 소결 부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 전술한 투광성 이트리아 소결 부품의 결함을 제거하는 투광성 이트리아 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 이트리아를 포함하는 원료 분말의 성형체를 열간 가압 소결 장치로 열간 가압 소결하여 투광성 이트리아를 제조하는 방법에 있어서, 상기 열간 가압 소결은 상기 성형체와 상기 성형체의 가압면 사이에 스페이서를 개재한 상태로 수행되고, 상기 스페이서는 소결 온도에서 상기 성형체와 실질적으로 비반응성인 내열 금속으로 형성되는 것을 특징으로 하는 이트리아의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명에서 상기 내열 금속은 Ta, Mo, W 및 Pt로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 금속을 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 본 발명에서 상기 소결 온도는 1500~1700 ℃의 범위에서 선택될 수 있다.

[0014] 본 발명에서 상기 스페이서는 상기 플레이트 형상이거나 호일 형태일 수 있다. 또한, 상기 스페이서는 상기 성형체 외주를 둘러싸도록 형성될 수 있다.

[0015] 소결 후 상기 스페이서는 상기 투광성 이트리아로부터 분리 가능하다.

[0016] 본 발명에서 상기 소결은 진공 분위기에서 수행될 수 있으며, 상기 열간 가압 소결 장치는 그라파이트 히터를 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에서 상기 원료 분말은 소결 조제를 더 포함하고, 상기 소결 조제는 4가 금속의 화합물일 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 이트리아를 포함하는 원료 분말의 성형체로부터 투광성 이트리아를 제조하는 방법에 있어서, 상기 성형체를 가소결하는 단계; 및 상기 성형체와 상기 성형체의 가압면 사이에 스페이서를 개재하여 상기 성형체를 열간가압 소결하는 단계를 포함하고, 상기 스페이서는 상기 성형체 외주를 둘러싸며, 소결 온도에서 상기 성형체와 실질적으로 비반응성인 내열 금속으로 형성되는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 이 때, 상기 열간가압 소결 단계 이후에 HIP 처리하는 단계를 더 포함할 수있다. 또, 이 때 상기 가소결 온도는 1250~1450℃이고, 상기 열간가압소결 온도는 1500~1700℃이고, 더욱 바람직하게는 상기 가소결 온도는 1400℃ 이상인 것이 좋다.

[0020] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 소결 조제로서 4가 금속 원소를 0.1 ~ 5 at% 포함하는 투광성 이트리아 소결 부품으로서, 전기 비저항이 1.0~5,0 x 10^9 Ω cm 인 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 소결 부품을 제공한다.

[0021] 또, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 소결 조제로서 4가 금속 원소를 0.1 ~ 5 at% 포함하는 투광성 이트리아 소결 부품으로서, 전기 비저항이 1.0~5,0 x 10^9 Ω cm 인 투광성 이트리아 몸체; 및 상기 투광성 이트리아 몸체를 둘러싸는 비반응성인 내열 금속 스페이서를 포함하는 것을 특징으로 하는 투광성 이트리아 소결 부품을 제공한다. 이 때, 내열 금속 스페이서는 호일 형태일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 열간 가압 소결 단일 공정으로 가시광 및 적외선 투과율 80%에 이르는 고치밀화 된 투광성 이트리아의 제조가 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 이트리아 성형체의 가압 성형 예를 모식적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 투광성 이트리아 제조 공정 절차를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3의 (a) 및 (b)는 진공소결, 어닐링 및 HIP 공정을 적용한 시편 및 열간 가압 소결한 시편의 미세구조를 촬영한 전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 시편의 직선 투과율(in-line transmittance)을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 진공소결 시편의 어닐링 전후의 IR 투과 양상을 나타낸 그래프이다.

도 6은 다양한 소결 공정에 의해 제조된 시편의 라만 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 투광성 이트리아 소결체의 제조 절차를 개략적으로 도시한 절차도이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 시편의 외관을 촬영한 사진이다.

도 9는 크랙 발생 원인을 모식적으로 설명하기 위한 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시예의 시편에 대한 직선 투과율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[0025] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상술한다.

[0026] 투광성 이트리아 소결체는 고순도의 이트리아 및 소결 조제를 혼합하여 소결하여 제조된다. 이 때, 소결 조제로는 2가, 3가 또는 4가의 금속 화합물이 사용될 수 있다. 예컨대, 칼슘, 란타늄, 지르코늄 또는 그의 전구체가 사용된다. 치밀화의 측면에서 바람직하게는 상기 소결 조제는 3가 또는 4가의 금속 화합물이 사용되는 것이 좋다.

[0027] 투광성 이트리아 소결체에서 소결 조제를 형성하는 금속 원소의 비율은 0.1~5.0 at% 범위에서 적절한 소결 방식 예컨대 열간 가압 소결(Hot press)이나 등방 가압 소결(Hot Isostatic Press)에 의하여 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 것이 알려져 있다.

[0028] 본 발명에서 이트리아 소결체란 그 조성이 이트리아 단독 또는 이트리아와 소결 조제를 포함하는 복합체일 수 있다. 본 발명에서 소결 조제는 조제 내의 금속 원소가 5.0 at% 이하로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 소결 조제로는 Zr, La, Ca 등의 산화물 또는 그 전구체가 사용될 수 있다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 이트리아 성형체의 가압 성형 예를 모식적으로 도시한 도면이다.

[0030] 도 1을 참조하면, 열간 가압 소결 장치는 성형체(10)에 대하여 일축 방향으로 가압하는 가압 수단(30) 및 몰드(도시하지 않음)를 포함한다. 또한, 상기 열간 가압 소결 장치는 상기 성형체 주변에 배치되어 성형체를 가열하기 위한 저항성 히터(도시하지 않음)를 구비한다. 전술한 몰드 및 히터 등을 포함하는 열간 가압 소결 장치는 이 기술 분야의 당업자에 따라 용이하게 설계될 수 있으므로 상세한 설명을 생략한다.

[0031] 상기 열간 가압 소결 장치에서 가압 수단(30), 저항성 히터 및 몰드 등 장치 내부 부품은 바람직하게는 그라파이트에 의해 구성될 수 있다. 또한, 열간 가압 소결 중 상기 소결 장치의 내부는 진공 분위기로 유지되는 것이 일반적이다. 이를 위하여 상기 소결 장치는 진공 펌프 등을 구비할 수 있다.

[0032] 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 상기 성형체(10)와 가압 수단(30) 사이에는 스페이서(20)가 구비된다. 본 실시예에서 상기 스페이서(20)가 성형체의 가압면의 양측 모두에 모두 구비된 것으로 도시되어 있지만, 상기 스페이서(20)는 축방향 가압면의 일측에만 구비될 수도 있다. 또한, 상기 스페이서(20)는 상기 가압면을 모두 커버하도록 배치될 수도 있지만 이와 달리 가압면의 일부만을 커버하도록 배치될 수도 있을 것이다.

[0033] 상기 스페이서(20)는 이트리아 성형체의 열간 가압 소결 시 소결 온도에서 이트리아 및 소결 조제와 비반응성인 금속으로 구성된다. 상기 열간 가압 소결의 온도를 고려할 때, 상기 금속은 용융점이 소결 온도보다 적절히 높은 내열 금속으로 구성되는 것이 바람직하다. 예컨대, 상기 스페이서(20)는 Ta, Mo, W 및 Pt를 포함하는 그룹 중에서 선택되는 최소한 1종의 금속 또는 그의 합금일 수 있다.

[0034] 본 발명에서 상기 스페이서(20)는 소정 두께를 갖는 플레이트 형태 또는 얇은 포일 형태로 구현될 수 있다.

[0035] 도 1의 (b)는 본 발명의 다른 실시예에 따른 성형체 가압 방법을 모식적으로 도시한 도면이다.

[0036] 도시된 바와 같이, 상기 스페이서(20)는 상기 성형체(10)의 외주면을 둘러싸고 있다. 이와 같은 상기 스페이서(20) 형태는 금속 포일로 용이하게 구현될 수 있다.

[0037] 도 1의 (a) 및 (b)와 같이 스페이서(20)가 소성 변형 가능한 금속으로 구현되어 있어 일축 가압 소결 시 성형체(소결체)의 변형에 따른 형상 변화를 추종할 수 있다.

[0038] 본 발명에서 내열 금속은 상기 이트리아 소결체와 비반응성으로 가압 소결 후 소결체로부터 손쉽게 분리 가능하며, 소결체 표면 부근에 원하지 않는 반응 생성물을 형성하지 않는다.

[0039] 우선적으로, 본 실시예에서 상기 내열 금속은 가압 수단(30)과 이트리아의 직접적 접촉을 차단한다.

[0040] 도 1의 (b)와 같이 상기 스페이서가 성형체의 외주면 전부를 커버하는 경우 상기 스페이서는 성형체와 몰드의 직접 접촉을 차단할 수 있다. 또한, 상기 스페이서(20)는 상기 소결 장치 내의 분위기를 실질적으로 차단하도록 밀봉될 수 있다. 이에 따라, 소결 장치 내의 분위기 예컨대 평형 증기압하의 카본(가스)과 성형체의 반응을 억제할 수 있다. 본 발명에서 상기 금속 스페이서는 성형체의 외주 형상을 추종하도록 소성 변형 가능하며, 고압의 가압 환경에서 성형체(소결체)를 주변 가스 분위기와 차단할 수 있게 한다.

[0041] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 투광성 이트리아 제조 공정 절차를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0042] 도 2를 참조하면, 투광성 이트리아의 제조를 위한 출발 물질의 성형체와 열간 가압 소결 장치의 가압 수단 사이의 가압면에는 비반응성의 내열 금속 스페이서가 제공된다(S100). 이와 같이 내열 금속 스페이서를 포함하는 시편은 가압 수단에 의하여 가압되며, 열간 가압 소결된다(S110).

[0043] **발명의 실시를 위한 형태**

[0044] 이하에서는 도 2와 관련하여 설명한 투광성 이트리아 소결체의 제조예를 예시적으로 설명한다.

[0045] <실시예 1>

[0046] 순도 99.9%, 평균 입경 1 μm 내외인 Y_2O_3 분말을 공기 중에서 800°C, 4시간 하소하고, 소결 조제로 4가 금속 산화물인 ZrO_2의 전구체로서 $ZrO(CH_3COO)_2$)를 사용하였다. Zr의 함량은 금속 원소 총량 대비 0.1 - 5.0 at% 포함되도록 하였다.

[0047] 습식공정에 의하여 출발 물질을 혼합하였다. 혼합은 PE 용기, ZrO_2 볼, 무수알코올을 사용하여 24시간 볼밀링 혼합하였다. 혼합 후 로터리 증발기(rotary evaporator)에서 건조 후 #100 시브로 체가름하였다.

[0048] 체가름된 분말을 직경 15 mm 금속몰드를 사용하여 일축 가압(hand press 5 MPa) 성형 후 20 MPa 의 압력을 정수압 성형하였다. 최종 성형체의 직경은 14.2 mm였다.

[0049] 두께 25 μm의 Ta 호일(foil)을 사용하여 성형체의 외주면을 감싼 상태로 직경 15 mm의 HP 몰드에 시편을 장입하였다. 전술한 바와 같이, Ta 호일은 시편을 흑연몰드와 격리시켜 카본오염을 억제한다. 또한, 고온 가압 환경에서 성형체를 격리하여 진공 및 카본의 환원분위기 하에서 산소공공의 발생을 억제하는 역할을 한다.

[0050] 흑연 발열체 및 흑연단열재로 구성되는 통상적인 열간 가압 소결 장치를 사용하여, 승온속도 5~10℃/min, 소결온도 1500~1700 ℃, 유지시간 2~6시간, 냉각 속도 10 ℃/min로 하였고, 가압 압력은 1200℃ 이하에서 10 MPa, 소결 온도에서 20 MPa을 가압하는 2단계 가압을 적용하였다. 본 실시예와의 비교를 위하여 진공소결 공정 (온도 1800℃, 유지시간 3시간), 어닐링 공정 (온도 1400℃, 유지시간 2시간, 공기 중) 및 HIP 공정 (온도 1450℃, 유지시간 5시간, Ar 180 MPa) 을 거친 시편을 준비하였다. 또, 본 실시예와 동일한 조건의 열간 가압 소결을 거친 후 HIP 공정(온도 1450℃, 유지시간 5시간, Ar 180 MPa)을 순차 거친 시편도 마련하였다

[0051] 제조된 소결체를 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)으로 관찰하였고, UV-VIS-NIR spectrophotometer (Cary 5000, Varian, Palo Alto, California, USA)로 2) 광투과율을 측정하였다. 광투과율은 시편 두께 2.0 mm를 기준으로 하였다.

[0052] 제조된 시편을 FT-IR spectrometer(Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific Inc., Madison, Wisconsin, USA) 분석, RAMAN spectrometer(LabRAM HR, Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, France) 분석하였다.

[0053] 또, 임피던스 측정기(Novocontrol Alpha-Analyzer, Novocontrol Technologies GmbH, Montabaur, Germany) (전극: Ag paste, 시편로딩: THMS600 hotstage, Linkam, UK)로 시편의 전기적 비저항(벌크 저항)을 측정하였다. 비저항은 500℃의 온도 에서 측정하였다.

[0054] 도 3의 (a)는 진공소결, 어닐링 및 HIP 공정을 적용한 시편의 미세구조를 나타낸 전자현미경 사진이고, 도 3의 (b)는 Ta 호일을 적용한 경우에 열간 가압 소결한 시편의 미세구조를 촬영한 전자현미경 사진이다. 각 시편은 경도는 7 GPa, 8 GPa 정도로 나타났으며, 강도는 측정하지 않았지만 입자크기가 작은 HP소결 시편이 클 것으로 예상된다. 왜냐하면, HP소결은 진공소결에 비해 낮은 온도에서도 치밀화를 달성할 수 있기 때문에 입자성장이 억제되어 기계적 물성이 상대적으로 우수하기 때문이다.

[0055] 도 4는 진공소결, 어닐링 및 HIP 시편(vac sinter+anneal+HIP), Ta 호일을 적용한 HP 소결 시편(HP), HP소결 후 HIP 처리한 시편(HP+HIP)의 직선 투과율(in-line transmittance)을 측정하여 비교한 데이터이다.

[0056] 진공소결 시편(vac sinter+anneal+HIP)은 후속 HIP 공정을 적용하였음에도 불구하고 진공소결 후 잔류하는 미세기공이 완전히 제거되지는 않았다. 이에 따라 특히 가시광 영역에서 낮은 투과율을 나타낸다. 반면, HP 시편은 장파인 적외선 영역뿐만 아니라 단파인 가시광 영역에 걸쳐 이론 투과율에 근접하는 높은 투과율을 나타내며, 기공이 없는 진밀도에 가까운 소결이 달성되었음을 보여준다.

[0057] 한편, HP+HIP 시편의 경우에는 HIP 처리 전 시편과 유사한 투과율을 나타내어 HP 소결 단계에서 이미 미세기공의 대부분이 소멸되었음을 알 수 있다.

[0058] 도 5는 진공소결 시편의 어닐링 전후의 IR 투과 양상으로, 어닐링 전 (as-sintered) 시편에는 없는 O-C-O stretch에 해당하는 피크가 어닐링 후 시편에는 검출되었다. 즉, 어닐링 전 (as-sintered) 시편에 카본오염이 비정질 형태로 존재하고, 이 오염은 공기 중 어닐링에 의하여 비정질 카본이 CO_2 형태로 가스화하는 것으로 추정

이 된다. 시편을 Ta foil로 감싼 후 HP 소결한 본 실시예의 시편은 어닐링 없이 바로 고투과율을 나타내므로 상기와 같은 카본오염이 극도로 억제되었음을 알 수 있다.

[0059] 상술한 본 발명의 일실시예에 따른 이트리아 소결체 제조 방법은 투광성 이트리아의 제조에서 종래 가능하지 않았던 열간 가압 소결 단일 공정의 적용을 가능하게 한다. 이와 같은 특유한 공정의 도입으로 본 발명의 실시예에 따른 투광성 이트리아 소결체는 종래의 투광성 이트리아 소결체와는 다른 물리적 성질을 나타내게 된다.

[0060] 우선 본 발명의 실시예에 따른 소결체 제조 공정은 어닐링 공정의 개입 여부에 의해 종래의 공정과는 뚜렷이 구별된다. 이에 따라 최종 시편의 산소 공공의 농도에 확연히 차이가 존재할 것으로 예상된다.

[0061] 즉, 종래의 경우 진공 소결 후 산소 결핍 상태의 이트리아 즉 Y_2O_{3-x}(x>0)가 공기 중 어닐링 공정을 적용함으로써 산소 공공이 채워지며 화학당량(stoichiometry)에 근접한 조성의 물질이 예상된다. 반면, 본 발명의 실시예에 따른 원 스텝(one step) HP 소결 공정에 의하면 어닐링을 수반하지 않음으로 인하여 상대적으로 높은 산소공공 농도에 의해 화학당량에서 벗어난 조성의 물질이 제조되는 것이 예상된다.

[0062] 도 6은 다양한 소결 공정에 의해 제조된 시편의 라만 패턴을 비교하여 도시한 그래프이다.

[0063] 먼저, 진공 소결에 의해 제조된 시편(vac sinter)에서는 산소 공공에 의해 Y-O vibration에 해당하는 약한 피크 외에는 검출이 되지 않으나, 이 시편을 어닐링한 후 HIP 처리한 시편(vac sinter+anneal+HIP)에서는 산소공공이 채워져서 모든 종류의 결합에 해당하는 피크들이 검출되고 있다.

[0064] 한편, HP 시편은 전술한 vac sinter 시편과 vac sinter+anneal+HIP 시편의 중간 정도에 해당하는 양상의 라만 패턴을 나타내어, 산소공공의 농도가 상기 두 시편의 중간 정도일 것이라 추정된다. 이것은 HP 시편의 소결 온도가 진공 소결의 온도에 비해 100~200°C 정도 낮고, Ta foil에 의해 시편을 카본 분위기로부터 격리하였기 때문에 상대적으로 환원(산소가 빠져나가서 화학당량에서 벗어나는 것)이 약하게 일어난 결과로 해석된다.

[0065] 소결체에 존재하는 산소공공의 농도는 전기 비저항을 측정하여 상대적으로 비교할 수 있다.

[0066] 아래 표 1은 각 공정에 의해 제조된 시편의 비저항 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

표 1

[0067]

시편	전기비저항 (@500°C)
vac sinter+anneal+HIP	$1.07*10^{12}$ Ω · cm
HP	$1.06*10^{9}$ Ω · cm
HP+HIP	$3.60*10^{10}$ Ω · cm

[0068] 비저항 측정 결과, 기존의 진공소결 시편(vac sinter+anneal+HIP)은 HP 시편에 비해 10^3 오더 정도 크게 측정되며, 이로부터 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 HP 시편에 전기전도성을 유발하는 산소공공의 농도가 상대적으로 높음을 알 수 있다. 한편, HP+HIP 시편의 경우에도 HP 시편에 비해서는 약 30배 이상의 높은 전기 비저항을 나타냄을 알 수 있다.

[0069] 이상과 같이, 산소 공공의 농도를 나타내는 전기 비저항 수치는 투명 이트리아 부품의 어닐링 공정의 적용 여부에 대한 판단 기준이 될 수 있을 것이다.

[0070] 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 투광성 이트리아는 종래의 투광성 이트리아 소결체와 동등한 투광성을 나타낸다. 반면, 본 발명의 일실시예에 따른 투광성 이트리아 제조 방법은 어닐링 공정 및 HIP 공정이 불필요하게 되어 공정 설비 및 공정 비용의 현저한 감소를 이룰 수 있게 한다. 본 발명의 공정 특징은 산소 공공의 농도 또는 그로 인한 비저항 수치와 같은 완성된 부품의 물성에 영향을 미친다. 즉, 본 발명의 일실시예에 따른 종래의 투광성 이트리아에 비해 매우 낮은 전기 비저항을 갖는다. 본 발명에 따른 투광성 이트리아 소결 부품은 10^{10} Ω · cm 미만, 소결 조건 및 소결 조제의 함량에 따라 $1* 10^{9}$~ $5 * 10^{9}$ Ω · cm의 전기 비저항 값을 갖는다.

[0071] 이상과 같이, 본 발명은 성형체 시편을 비반응성 내열 금속 호일(foil)로 감싼 후 열간 가압 소결을 적용하는 단일 공정(one step)으로, 이론 투과율에 근접하는 다결정 투명 이트리아를 제조할 수 있다. 또한, 어닐링을 수

반하는 기존 공정과는 공정 비용의 측면뿐만 아니라 높은 산소공공의 농도를 가지므로, 상이한 이온 전도 특성을 나타낸다.

[0072] 이하에서는 본 발명의 다른 실시예에 따른 투광성 이트리아 소결체의 제조방법을 설명한다.

[0073] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 투광성 이트리아 소결체의 제조 절차를 개략적으로 도시한 절차도이다.

[0074] 도 2를 참조하면, 전술한 바와 같이 이트리아 제조를 위한 원료 분말의 성형체를 가소결한다(S200). 이이서, 상기 가소결체와 열간 가압 소결 장치의 가압 수단 사이의 가압면에는 비반응성의 내열 금속 스페이서가 제공된다(S210). 이와 같이 내열 금속 스페이서를 포함하는 시편은 가압 수단에 의하여 가압되며, 열간 가압 소결된다(S110). 물론, 전술한 바와 같이 본 발명에서 상기 금속 스페이서는 상기 가소결체를 둘러싸도록 형성될 수 있다.

[0075] 이하 가소결을 포함하는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

[0076] <실시예 2>

[0077] 순도 99.9%, 평균 입경 1 μm 내외인 Y_2O_3 분말과 소결 조제로 4가 금속 산화물인 ZrO_2의 전구체로서 $ZrO(CH_3COO)_2$)를 사용하였다. Zr의 함량은 금속 원소 총량 대비 1 at% 포함되도록 하였다.

[0078] 습식공정에 의하여 출발 물질을 혼합하였다. 혼합은 PE 용기, ZrO_2 볼, 무수알코올을 사용하여 24시간 볼밀링 혼합하였다. 혼합 후 로터리 증발기(rotary evaporator)에서 건조 후 #150 시브로 체가름하고, 800℃에서 4시간 동안 하소하였다.

[0079] 체가름된 분말을 가로 및 세로가 각각 15 mm인 사각몰드를 사용하여 일축 가압(hand press 5 MPa) 성형 후 20 MPa 의 압력을 정수압 성형하였다.

[0080] 성형된 성형체를 1250~1450℃에서 2시간 동안 가소결하였다. 비교를 위하여 가소결을 거치지 않은 시편도 함께 제조하였다.

[0081] 이어서, 실시예 1과 마찬가지로 Ta 호일로 가소결체의 외주면을 감싼 상태로 HP 몰드로 1600℃의 온도에서 3시간 동안 열간가압소결하였다. 그 밖의 열간가압소결의 소결 조건은 실시예1과 동일하게 하였다.

[0082] 이어서 열간가압소결된 시편을 Ar 가스 분위기에서 180MPa의 압력으로 1450℃, 5 시간 동안 HIP 처리하였다.

[0083] 도 8의 (a) 내지 (e)는 각각 1250℃, 1300℃, 1350℃, 1400℃ 및 1450℃에서 가소결된 시편의 외관을 촬영한 사진이다.

[0084] 도 8의 (a) 내지 (c)의 가소결 시편에는 크랙이 발생한 반면, 도 8의 (d) 및 (e) 시편에는 크랙이 발생하지 않았음을 알 수 있다. 도 8의 (a) 시편의 경우 크랙이 시편 전체로 전파되어 시편이 부러진 상태를 보였다. 도 8의 각 사진에서 크랙의 시점과 종점은 화살표로 표시하였다.

[0085] 한편, 가소결된 시편 (a) 내지 (e)를 각각 HIP 처리하여 촬영한 사진을 도 8의 (f) 내지 (j)에 도시하였다.

[0086] 도 8의 (f) 내지 (j)를 참조하면, 각 시편은 HIP 처리 전에 비해 투명한 양상을 나타냄을 알 수 있다. 나아가, 도 7의 (b) 및 (c)에 나타난 크랙은 HIP 처리 후에 관찰되지 않음을 알 수 있다. 즉, 열간가압소결에 의해 발생된 크랙과 같은 결함이 HIP 처리에 의하여 치유된 것을 알 수 있다.

[0087] 도 8과 관련한 크랙의 발생은 스페이서로 사용된 Ta 호일의 변형에 따른 결함에 기인하는 것으로 추정된다. 따로 촬영하지는 않았지만, 실시예 1에서 제조된 투광성 이트리아 시편들 즉 가소결을 거치지 않은 시편의 경우에도 마찬가지로 크랙이 발생하였다.

[0088] 도 9는 본 실시예에서의 크랙 발생 원인을 모식적으로 설명하기 위한 도면이다.

[0089] 먼저, (a)에 일련의 도면에 도시된 바와 같이, 열간가압소결에서 시편 가압면 작용하는 압축력에 의해 시편이 수축하면 시편의 측면에 Ta 호일의 변형이 발생한다. 변형된 Ta 호일은 상대적으로 약한 성형체 또는 가소결체 내부에 크랙 생성의 원인을 제공하며 생성된 크랙의 전파에 의해 시편이 부러질 수 있게 된다.

[0090] 그러나, 도 9의 (b)와 같이 가소결체 온도가 높은 경우 가소결체는 상대적으로 높은 밀도와 높은 강도를 가지게 되며 가소결체 내부로의 호일 변형은 억제될 수 있다. 예컨대 1300℃ 및 1350℃에서 가소결된 도 7의 (b) 시편의 경우 발생된 크랙은 시편의 전파로까지는 이어지지 않게 된다.

[0091] 아래 표 2는 각 가소결 온도에서 가소결된 시편의 상대밀도를 측정하여 그 결과를 나타낸 표이다.

표 2

[0092]

가소결 온도(℃)	상대밀도(%)
성형체	~44
1250℃	45.9
1300℃	46.7
1350℃	47.8
1400℃	49.5

[0093] 표 2에서 상대밀도는 가소결체의 밀도(질량/부피)를 이트리아의 이론 밀도로 나눈 백분율이다. 따라서, 바람직하게는 본 발명의 실시예에서 상기 이트리아 가소결체는 46% 이상의 상대 밀도, 더욱 바람직하게는 47% 이상의 상대밀도를 갖는 것이 바람직하다.

[0094] 도 10은 본 발명의 실시예의 시편에 대한 직선 투과율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0095] 도 10의 (a)는 가소결 후 열간가압소결을 거친 시편의 투과율을 나타낸 그래프이다. 도 10의 (a)을 참조하면, 가소결을 거친 시편에 비해 가소결을 거치지 않은 시편에서 높은 투과율을 나타내며, 가소결을 거친 경우 가소결 온도의 증가에 따라 시편의 투과율은 감소함을 알 수 있다.

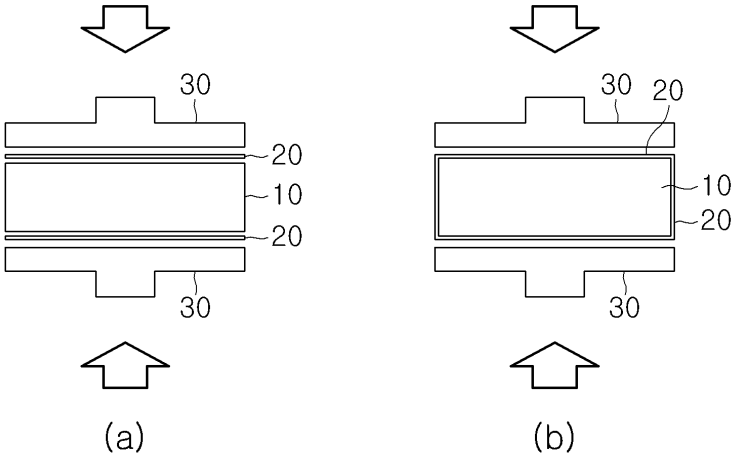
[0096] 한편, 도 10의 (b)에 나타난 바와 같이, HIP 처리를 거치는 경우 가시광선 및 근적외선 영역에 걸쳐 가소결을 거치지 않는 시편이 가장 낮은 투과율을 나타내었다. 반면, 가소결을 거치 시편의 경우 가소결 온도가 증가함에 따라 투과율이 증가함을 알 수 있다. 가소결을 거친 시편의 경우 1100 nm에서 80% 이상의 투과율을 나타내는데, 1450℃에서 가소결되고 이후 HIP 처리된 시편은 400nm에서 78.0%, 1100nm에서 83.2%의 투과율을 나타내었다. 부가적으로, 가소결을 거치지 않은 시편은 좀 더 짧은 파장에 대한 차단 특성을 보이고 UV 영역(250~380 nm)에서 높은 투과율을 나타내고 있다.

산업상 이용가능성

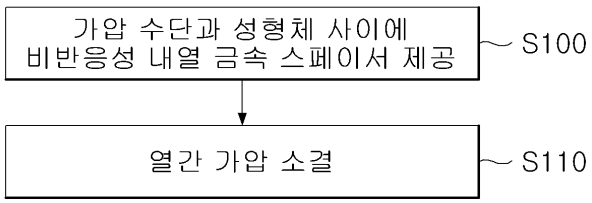
[0097] 본 발명은 투명 윈도우, 투명 돔 및 레이저 호스트 재료 등의 광학 부품과 반도체 제조 장치에 적용 가능하다.

도면

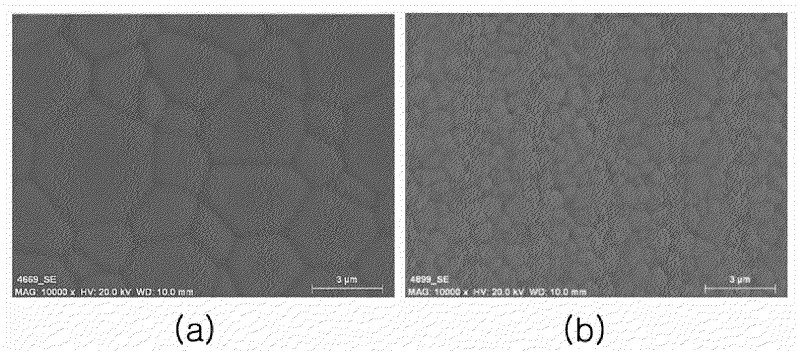
도면1



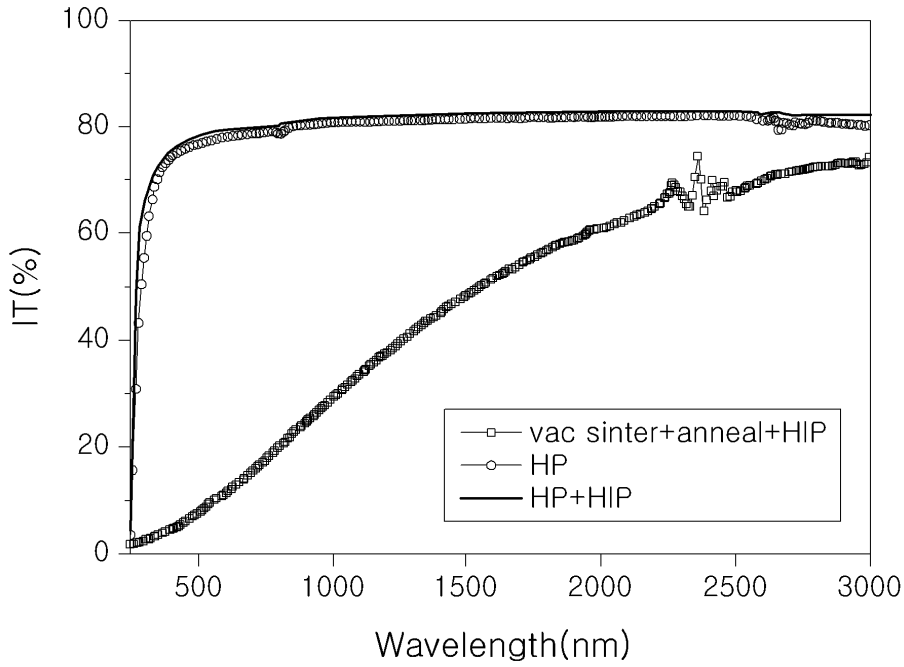
도면2


가압 수단과 성형체 사이에
비반응성 내열 금속 스페이서 제공
S100
열간 가압 소결
S110

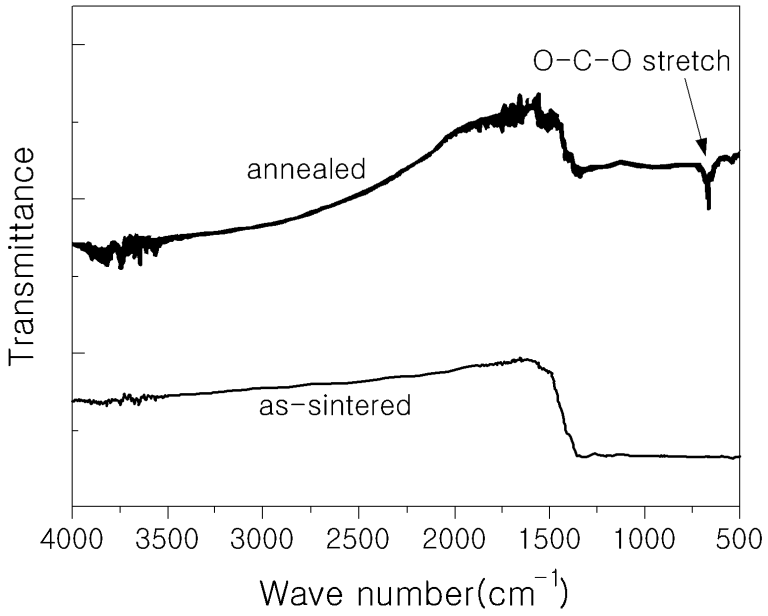
도면3


(a)
(b)

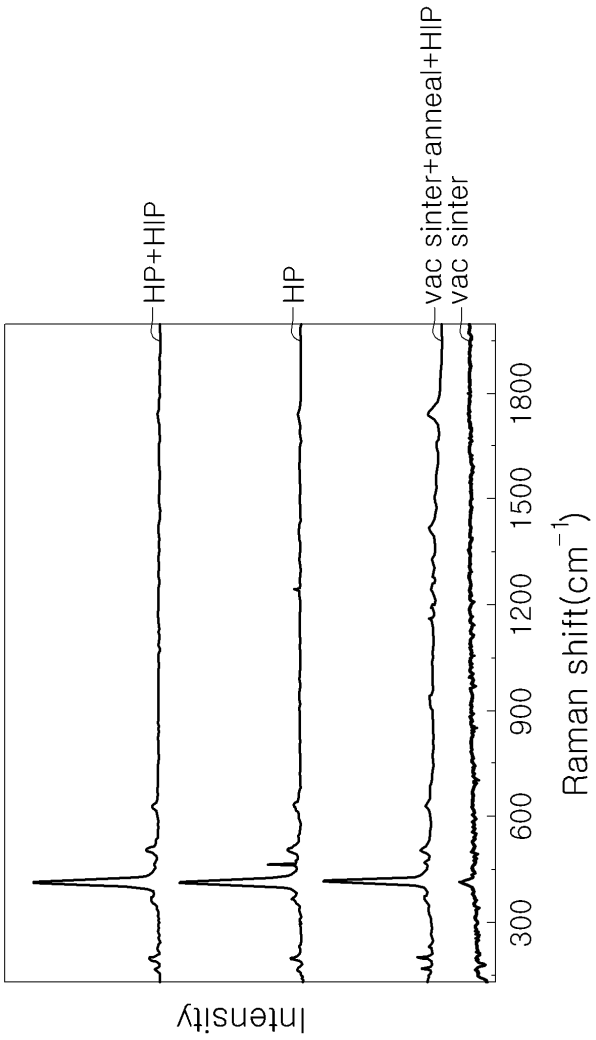
도면4


100
80
60
40
20
0
IT(%)
500
1000
1500
2000
2500
3000
Wavelength(nm)
vac sinter+anneal+HIP
HP
HP+HIP

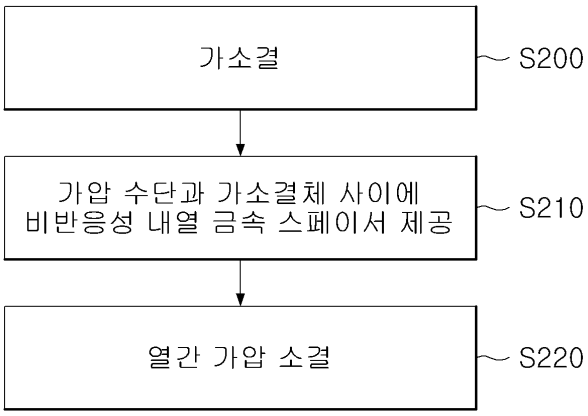
도면5


O-C-O stretch
annealed
as-sintered
Transmittance
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave number(cm^{-1})

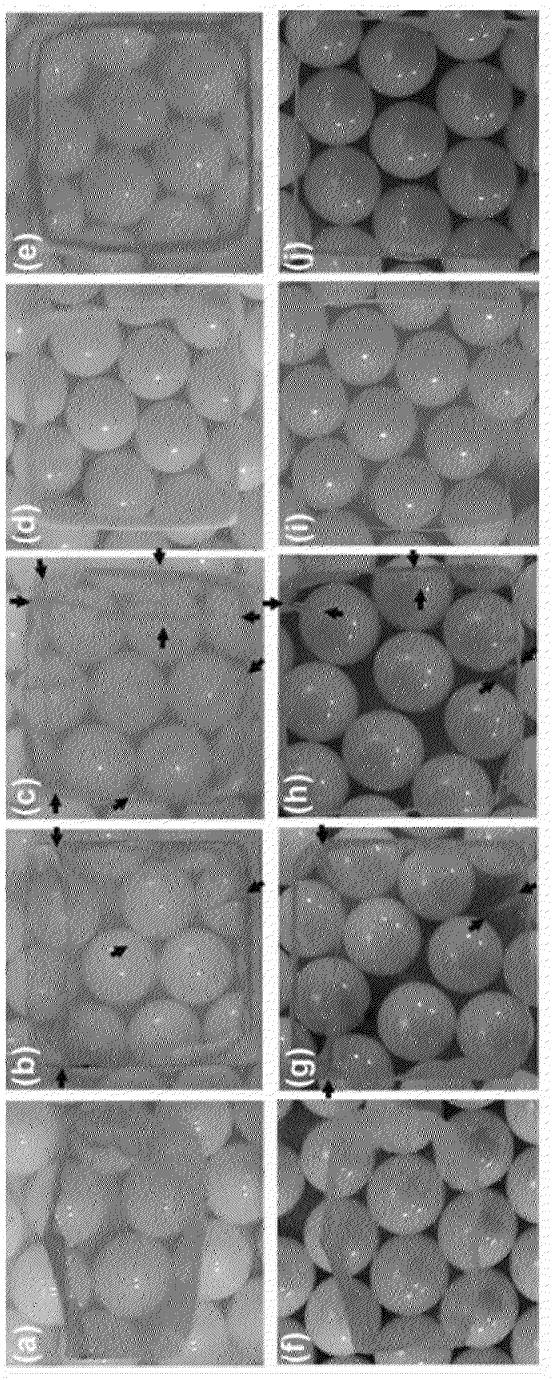
도면6


HP+HIP
HP
vac sinter+anneal+HIP
vac sinter
300
600
900
1200
1500
1800
Raman shift(cm^{-1})
Intensity

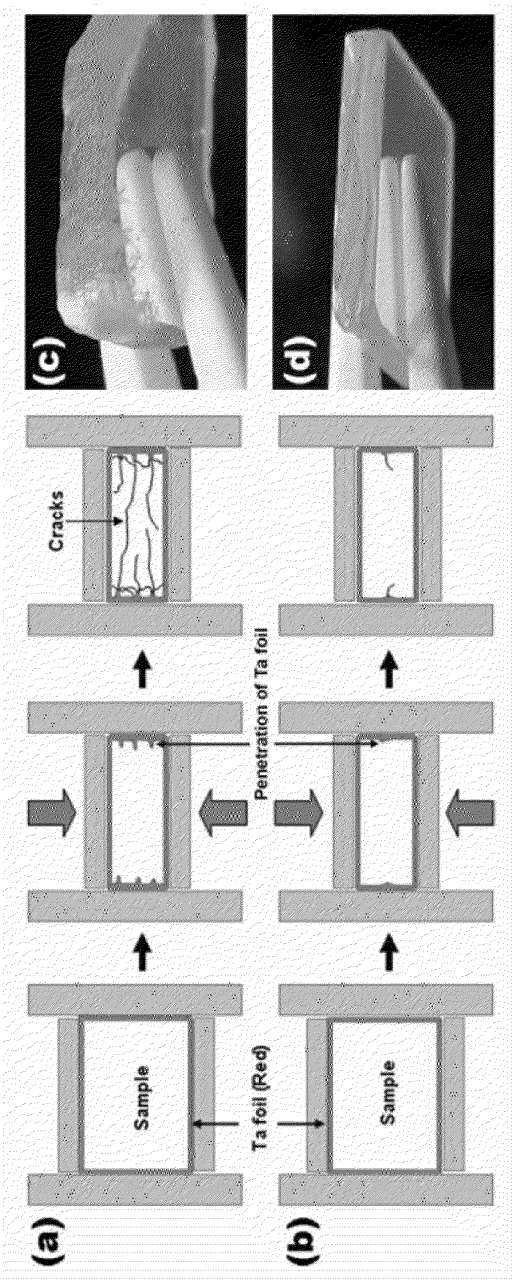
도면7



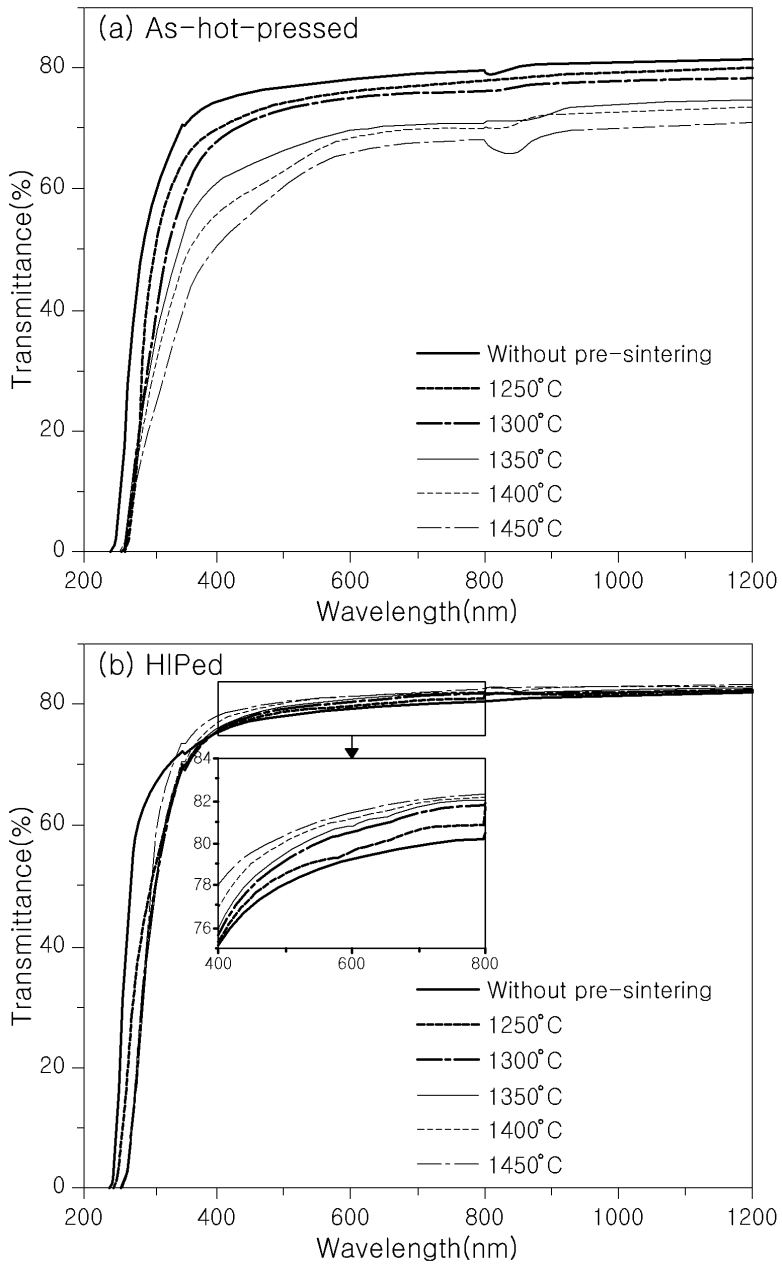
도면8



도면9


(c)
(d)
Cracks
Penetration of Ta foil
Sample
Ta foil (Red)
Sample
(a)
(b)

도면10


(a) As-hot-pressed
Transmittance(%)
Wavelength(nm)
Without pre-sintering
1250°C
1300°C
1350°C
1400°C
1450°C
(b) HIPed
Transmittance(%)
Wavelength(nm)
Without pre-sintering
1250°C
1300°C
1350°C
1400°C
1450°C