(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0124490
(43) 공개일자 2015년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/64 (2006.01) *C04B 35/14* (2006.01)
C04B 35/584 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0050614
(22) 출원일자 2014년04월28일
심사청구일자 2014년04월28일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김해두
경상남도 창원시 진해구 진해대로789번길 24 (석동, 진해석동한솔솔파크1단지) 105동 202호
박영조
경상남도 창원시 진해구 자은로64번길 40 삼성아파트 202동 507호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

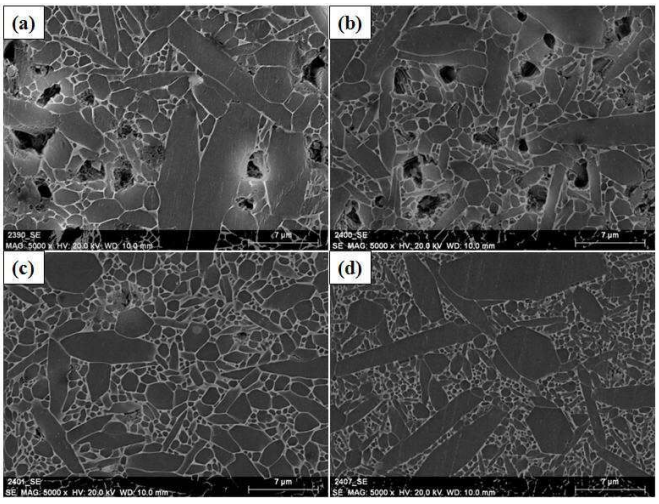
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **고열전도율을 갖는 반응소결질화규소의 제조 방법**

(57) 요 약

전력 디바이스 등의 방열 구조에 사용하기 적합한 고열전도율을 갖는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법이 제공된다. 본 발명은 Si 분말을 포함하는 원료 분말을 1 미크론 이하의 크기로 밀링하는 단계; 상기 밀링된 Si 분말 및 소결 조제를 혼합 및 성형하는 단계; 상기 성형체를 1350~1450°C에서 질화 처리하여 상기 성형체 내에 반응결합 질화규소를 형성하는 단계; 및 상기 반응결합 질화규소를 1850°C 이상의 온도에서 후소결하여반응소결질화규소소결체를 제조하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 높은 열전도율의 반응소결질화규소소결체를 제공할 수 있게 된다.

대 표 도 - 도10



(72) 발명자

김진명

경남 창원시 성산구 상남로 48, 5동 506호 (상남동, 대우아파트)

이재욱

서울 관악구 관악로6길 29, 202호 (봉천동, 세영빌라)

고재웅

경상남도 창원시 성산구 대암로 8 (남양동, 한림엘리시온아파트) 101동 601호

김하늘

경남 김해시 율하2로 198, 1107동 303호 (율하동, 율현마을율하e-편한세상)

명 세 서

청구범위

청구항 1

Si 분말을 포함하는 원료 분말을 1 미크론 이하의 크기로 밀링하는 단계;

상기 밀링된 Si 분말 및 소결 조제를 혼합 및 성형하는 단계;

상기 성형체를 1350~1450°C에서 질화 처리하여 상기 성형체 내에 반응결합 질화규소를 형성하는 단계; 및

상기 반응결합 질화규소를 1850°C 이상의 온도에서 후소결하여반응소결질화규소소결체를 제조하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응결합 질화규소 형성 단계는 1400 °C 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 밀링 단계에서 상기 원료 분말은 Si_3N_4 희석제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 원료 분말 중 Si_3N_4 희석제의 함량은 상기 Si 분말이 Si3N4로 완전 질화되었을 때의 전체 Si3N4 함량 중 10~30% 포함되는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 밀링 단계는 고에너지밀링에 의해 2시간 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 6

Si 분말, Si_3N_4 희석제 및 소결조제를 포함하는 원료 분말을 밀링하는 단계;

상기 밀링된 원료 분말을 성형하는 단계;

상기 성형체를 1350~1450°C에서 질화 처리하여 상기 성형체 내에 반응결합 질화규소를 형성하는 단계; 및

상기 반응결합 질화규소를후소결하여반응소결질화규소소결체를 제조하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 Si_3N_4 희석제의 함량은 상기 Si 분말이 Si3N4로 완전 질화되었을 때의 전체 Si3N4 함량 중 10~30% 포함하

는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 Si_3N_4 희석제는 평균 입도가 1 마이크로미터 미만인 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 Si 분말은 평균 입도가 1 마이크로미터 미만인 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고열전도율을 갖는 질화규소의 소결체의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전력 디바이스 등의 방열 구조에 사용하기 적합한 고열전도율을 갖는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전력 변환 및 전력 제어 기능을 제공하는 전력 디바이스가 다양한 산업 분야에서 요구되고 있다. 전력 디바이스는 상당한 열을 발생하기 때문에, 방열 기능이 주요한 이슈로 떠오르고 있으며, 고열전도도를 갖는 절연 세라믹 물질이 전기차, 레이저 발진기, 반도체 제조 디바이스의 반응기 및 정밀 기계 부품의 회로 기판과 같은 응용 분야에 히트 싱크로서 적합하다.

[0003] AlN (K > 200 W/mK)은 현시점에서 가장 매력적인 물질로서 고려된다. AlN은 Si3N4보다 열전도도가 높지만, 화학적 안정성과 기계적 특성이 약점으로 지적되고 있다. AlN은 물과 반응하여 분해되어 수산화 알루미늄과 암모니아 가스를 발생시킨다. 게다가 AlN은 높은 유전 손실을 나타내므로, 기가 헤르쯔 대역의 주파수에서 사용하기에 부적합하다.

[0004] 19990년대부터 AlN의 대체 물질로서 Si_3N_4에 대한 연구가 주목받고 있다. 일례로, 1900°C-12h-1MPa N_2의 조건에서 93mol% Si_3N_4-2mol% Y_2O_3-5mol% MgO 조성에 의해 96 W/mK의 열전도율을 갖는 질화규소가 제조되었다고 보고된 바 있고, 1900°C-4h-1MPa N_2 조건에서 97mol% Si_3N_4 - 0.5mol% Y_2O_3 - 0.5mol% Nd_2O_3 - 2mol% MgO 조성에서 열전도율 128 W/mK의 질화규소가 제조되었다고 보고된 바 있다.

[0005] 한편, 반응소결질화규소는 통상 소결의 질화규소에 비해 높은 비용 효율 및 낮은 산소 함량으로 인한 장점을 갖는다. 그러나, 고열전도율의 반응소결질화규소소결체를 제조하는 방법에 대해서는 연구가 부족한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 1. Hayashi H, Hirao K, Toriyama M, Kanzaki S. MgSiN2 addition as a means of increasing the thermal conductivity of b-silicon nitride. J Am Ceram Soc 2001;84:3060-2.

(비특허문헌 0002) 2. Okamoto Y, Hirosaki N, Ando M, Munakata F, Akimune Y. Effect of sintering additive composition on the thermal conductivity of silicon nitride. J Mater Res 1998;13: 3473-7.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 고열전도율을 갖는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 질화규소 희석제(diluents)를 사용하여 고열전도율의 반응소결질화규소의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, Si 분말을 포함하는 원료 분말을 1 미크론 이하의 크기로 밀링하는 단계; 상기 밀링된 Si 분말 및 소결 조제를 혼합 및 성형하는 단계; 상기 성형체를 1350~1450°C에서 질화처리하여 상기 성형체 내에 반응결합 질화규소를 형성하는 단계; 및 상기 반응결합 질화규소를1850°C 이상의 온도에서 후소결하여반응소결질화규소소결체를 제조하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본 발명에서 상기 반응결합 질화규소 형성 단계는 1400 °C 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 밀링 단계에서 상기 원료 분말은 Si_3N_4 희석제를 더 포함할 수 있다. 이 때 상기 원료 분말 중 Si_3N_4 희석제의 함량은 상기 Si 분말이 Si3N4로 완전 질화되었을 때의 전체 Si3N4 함량 중 10~30% 포함되는 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명에서 상기 밀링 단계는 고에너지밀링에 의해 2시간 이상 수행되는 것이 바람직하다.

[0013] 또한 본 발명은, Si 분말, Si_3N_4 희석제 및 소결조제를 포함하는 원료 분말을 밀링하는 단계; 상기 밀링된 원료분말을 성형하는 단계; 상기 성형체를 1350~1450°C에서 질화 처리하여 상기 성형체 내에 반응결합 질화규소를 형성하는 단계; 및 상기 반응결합 질화규소를후소결하여반응소결질화규소소결체를 제조하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명에서 상기 Si_3N_4 희석제의 함량은 상기 Si 분말이 Si3N4로 완전 질화되었을 때의 전체 Si3N4 함량 중 10~30% 포함되는 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 본 발명에서 상기 Si_3N_4 희석제는 평균 입도가 1 마이크로미터 미만인 것이 바람직하다.

[0016] 또한 본 발명에서 상기 Si 분말은 평균 입도가 1 마이크로미터 미만인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 통상의 질화규소소결법에 비해 비용 효율이 높은 반응소결질화규소의 제조를 통해 고열전도율의 질화규소소결체를 제조할 수 있게 된다.

[0018] 또한, 본 발명은 반응소결질화규소의 원료인 Si 분말의 입도를 조절함으로써 간편한 방법으로 높은 열전도율의 질화규소소결체를 제조할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 볼 밀링 후 혼합된 원료 분말의 입도 분포를 분석한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 반응결합 질화규소 시편의 질화 정도(R_N)를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 반응결합 질화규소의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 반응결합 질화규소의 미세 구조를 촬영한 전자현미경 사진이다.

도 5의 (a) 및 (b)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 RBSN 시편을 후소결하여 제조된 반응소결(SRBSN) 시편의 밀도 및 열전도도를 나타낸 그래프이다.

도 6의 (a) 내지 (d)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 RBSN 시편(Si10SN0, Si9SN1, Si8SN2 및 Si7SN3)을 후소결하여 제조된 반응소결(SRBSN) 시편의 미세 구조를 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 RBSN 시편의 질화율을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 RBSN 시편의 기공 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다.

도 9의 (a) 및 (b)는 본 발명의 다른 실시예에 따라 RBSN을 후소결한 후의 밀도 및 열전도율을 도시한 그래프이다.

도 10의 (a) 내지 (d)는 본 발명의 다른 실시예에 따라 Si 분말을 밀링 한 후 후소결된 SRBSN 시편의 미세 구조를 촬영한 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상술한다.

[0021] 본 발명은 Si 분말의 질화 및 후소결에 의하여 높은 열전도도를 갖는 반응소결질화규소의 제조방법을 제공한다.

[0022] 질화규소의 열전도도는 소결체 내의 입자 크기 및 입계(grain boundary)의 수, 산소 함량(oxygent content) 및 기공율에 의해 영향을 받는다.

[0023] 소결체 내의 입계, 산소와 같은 불순물 및 기공은 열확산의 장벽으로 작용하여 열전도도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.

[0024] 본 발명은 소결체의입계, 산소 함량 및 기공율을 제어하여 높은 열전도도를 갖는 반응소결질화규소소결체의 제조 방법을 제공한다.

[0025] 본 발명에서 출발원료에서 반응결합원으로서의 Si 분말이 1 미크론 이하의 평균 입도를 갖도록 제어된다. 이것은 Si 분말의 장시간 고에너지밀링에 의해 수행될 수 있다. Si 분말은 별도로 밀링될 수 있다. 또한 Si 분말은 질화규소의 제조를 위한 다른 소결 조제와 함께 밀링될 수도 있다. 또한, 본 발명에서 Si 분말의 입도 제어를 위해 Si_3N_4 희석제를 사용할 수 있다. 통상 Si의 반응소결시에는 폭발적인 발열반응이 발생하며, Si_3N_4 희석제는 이를 제어하는 역할을 한다. 그러나, 본 발명에서 Si_3N_4 희석제는 발열 반응의 제어 이전에 Si 분말의 분쇄를 보조하는 역할을 수행한다. 본 발명에서 Si_3N_4 희석제는 반응소결 및 후소결시 기공 형성의 억제를 위해 평균 입경이 1 미크론 미만으로 유지되는 것이 바람직하다.

[0026] <실시예 1>

[0027] 스웨덴의 베스타세라믹스사(Vesta Ceramics)의 Si 분말(Sicomill 등급 4, d_{50}=8mm), 우베(Ube)사의 Si_3N_4 분말(등급 E-10, d_{50}=0.3mm), 스탁사(H. C. Stark)의 Y_2O_3 분말(등급 C, , Goslar, Germany)과 고순도화학(Kojundo Chemical)사의 MgO분말을 출발 원료로 사용하였다. 소결 첨가제로는 2mol% Y_2O_3와 5mol% MgO로 고정하였고, Si_3N_4 희석제의 함량을 달리하였다. 원료 분말의 Si이 완전히 질화되어 형성된 반응결합 Si_3N_4(RBSN)와 Si_3N_4 희석제의 중량비를 10:0, 9:1, 8:2, 7:3으로 달리하였다. 표 1은 이상과 같이 배합된 원료 분말의 배합 조성표이다.

표 1

[0028]

시편	Si (wt%)	Si_3N_4 (wt%)	Y_2O_3 (wt%)	MgO (wt%)
Si10SN0	92.31	-	5.32	2.37
Si9SN1	78.27	14.48	5.01	2.24
Si8SN2	65.77	27.38	4.74	2.11
Si7SN3	54.57	38.94	4.49	2.00

[0029] 배합된 원료들을 Si_3N_4 볼을 사용하여 24시간 동안 밀링하였다. 밀링된 혼합 분말을 회전 증발기에서 건조하고, 시브를 이용하여 혼합 분말의 크기가 150 마이크로미터 미만이 되도록 선별하였다. 선별된 혼합 분말을 정수압 성형하여 직경이 약 14 밀리미터인 펠릿을 제조하였다. 성형 후 질소 가스를 유입하면서 수평 튜브로에서질화하였다. 질화 단계의 열처리 스케쥴은 열처리 온도 및 시간을 달리하여 수행하였다. 즉, 1350℃에서 4 시간 유지, 1400℃에서 1 - 4 시간 유지, 1450℃에서 3 시간 동안 유지하여 질화하였다. 질화된 시편 즉 반응결합 Si_3N_4의 질화 전후의 중량 변화로부터 질화율을 계산하였다.

[0030] 질화된 시편(RBSNs)을 그라파이트 용기 내에서 PP1 (99BN-1MgO) 또는 PP2 (50Si_3N_4-50BN) 패킹 분말에 묻고 그라파이트소결로에서후소결하였다. 후소결은 1900℃의 온도 및 0.9 MPa의 질소 압력하에서 6시간 동안 진행하여 반응소결질화규소 시편(SRBSNs)을 제조하였다.

[0031] 본 실시예에서 분말의 입도 분포는 벡크만쿨터(Beckman Coulter)의 LS-13320 레이저 입도 분석기를 이용하여 측정하였고, 회절 패턴은 리가쿠사의 D/Max 2200을 이용하여 분석하였다.

[0032] 반응결합 질화규소의 기공 분포는 마이크로메트릭스(Micromeritics)사의 오토포어 IV 9510(Autopore IV 9510)를 이용하여 측정하였다. 상온에서의 열전도도는 마이크로플래쉬(MicroFlash) LFA437을 이용하여 측정된 열확산도(thermal diffusivity)와 측정된 밀도 및 알려진 열용량(c_p = 0.68 J/gK)을 이용하여 계산하였다. 원료 물질과 제조된 반응결합 질화규소의 산소 함량은 레코(LECO)사의 O/N 분석기(Model 631-800-100)을 이용하여 측정하였다.

[0033] 아래 표 2 및 도 1은 볼 밀링 후 혼합된 원료 분말의 입도 분포를 분석한 것이다.

표 2

[0034]

Specimen	Median diameter (mm)	Maximum diameter (mm)
Si10SN0	6.58	24.95
Si9SN1	4.08	14.26
Si8SN2	4.00	11.83
Si7SN3	1.95	6.16

[0035] 표 2 및 도 1을 참조하면, Si_3N_4 희석제의 첨가량에 비례하여 입도 분포 곡선의 피크가 왼쪽으로 시프트함을 알 수 있다. 이것은 경도가 높은 Si_3N_4 희석제에 의하여 상대적으로 연질인 Si 분말이 분쇄되었기 때문으로 이해된다.

[0036] 도 2에 반응결합 질화규소 시편의 질화 정도(R_N)을 나타내었다. 1450°C에서 3 h의 질화 처리에 의하여 90%를 초과하는 질화율이 얻어졌다. 1400°C 이하의 온도에서는 조성에 따라 상이한 질화율이 얻어졌는데, 작은 입도를 갖는 시편의 경우 보다 높은 질화율이 얻어짐을 알 수 있다.

[0037] 도 3은 질화된 반응결합 질화규소의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0038] 도 3의 (a)는 1400°C에서 3시간 질화된 시편의 XRD 패턴이고, 도 3의 (b)는 1450°C에서 질화된 시편의 XRD 패턴이다. Si_3N_4 희석제의 함량이 증가함에 따라 잔류 실리콘의 피크 높이가 감소하는 경향을 나타내는데, 이 경향은 도 2의 Si 분말의 질화율과 부합하는 결과이다. 도 3에서 "○"는 알파상 Si_3N_4를 나타내고, "□"는 베타상 Si_3N_4이다.

[0039] 도 4는 1400°C에서 3시간 질화 처리한 RBSN 시편의 미세 구조를 촬영한 전자현미경 사진이다. RBSN은 낮은 밀도(68~69%)를 가지고 있으며, 많은 개기공이 관찰되고 있다. Si10SN0, Si9SN1, Si8SN2 및 Si7SN3 시편에 대하여 수은 기공 측정기로 측정한 기공 채널의 크기는 각각 0.32, 0.18, 0.18 및 0.19 ㎜였다. 수은 기공 측정기는 가장 좁은 채널의 크기를 측정하는 점을 고려하더라도, 희석제의 함량이 증가함에 따라 기공 크기는 상당히 감소함을 알 수 있다.

[0040] 도 5의 (a) 및 (b)는 각각 1400°C에서 3시간 질화 처리된 RBSN 시편을 후소결하여 제조된 반응소결(SRBSN) 시편의 밀도 및 열전도도를 나타낸 그래프이다.

[0041] Si10SN0 시편의 밀도는 90% 미만이고, 다른 시편의 밀도는 90%를 초과함을 알 수 있다. 도 5의 (b)에서 열전도도는 시편의 조성보다는 밀도 수준에 주로 의존함을 알 수 있다.

[0042] Si_3N_4 희석제에 기인하는 총 산소량은 다음의 두 가지 요인에 영향을 받을 수 있다. 첫번째는 원료 물질에 포함된 산소 함량에 따른 영향이고, 두번째는밀링 과정에서의 Si 입자 크기 감소와 표면적의 증가에 따라 표면 산화막 증가에 따른 영향이다. 혼합 상태(as-mixed)와 RBSN에서의 총 산소량에 대한 측정값과 이론적 계산값을 표 3

에 대비하였다. 원료 분말인 Si과 Si_3N_4 희석제의 산소 레벨은 각각 0.27 및 1.24 wt%였다.

표 3

[0043]

시편	as-mixed		RBSN	
	Calculation (wt%)	Measurement (wt%)	Calculation (wt%)	Measurement (wt%)
Si10SN0	2.32	2.04	1.44	1.89
Si9SN1	2.34	2.35	1.54	1.64
Si8SN2	2.36	2.32	1.65	1.94
Si7SN3	2.38	2.41	1.75	2.09

[0044] Si10SN0부터 Si7SN3까지 산소 함량은 점차적으로 증가하고 있다. 그러나, 분쇄 과정에서 분쇄된 Si 분말에 추가적인 산소의 도입이 이루어지는 것으로 보이지는 않는다. 일반적으로, Si_3N_4 결정 구조에 도입된 산소는 결함으로 작용하여 SRBSN의 열전도도에 부정적 영향을 미치는 것으로 추측된다. 그러나, 본 실시예에서 원료 분말이나 밀링 과정에서 도입된 산소 함량은 열전도도에 결정적인 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 이것은 산소가 소결 과정에서 Si_3N_4 결정 구조로 도입되는 것이 아니라 결정 구조 외부로 배척되기 때문으로 이해된다.

[0045] 도 6의 (a) 내지 (d)는 각각 1400°C에서 3시간 질화 처리된 RBSN 시편(Si10SN0, Si9SN1, Si8SN2 및 Si7SN3)을 후소결하여 제조된 반응소결(SRBSN) 시편의 미세 구조를 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

[0046] SRBSN 시편의 기공 형성 메커니즘은 두 가지 요인에 의해 영향을 받는다. 첫번째는 RBSN에 존재하는 기공 중 제거되지 않은 잔류 기공이고, 두번째는 RBSN에서 잔류하는 실리콘의 용융 및 이동에 의해 형성된 기공이다. 전자의 영향은 도 6을 도 4의 사진과 대비함으로써 알 수 있고, 후자는 도 3의 (a)에서 나타낸 잔류 실리콘의 함량의 차이로부터 알 수 있다.

[0047] 도 6으로부터 희석제의 함량이 증가하면 입자의 성장이 억제된다는 점을 알 수 있다.

[0048] 입계(grain boundary)는 열전도를 방해하는 요인으로, 입자 크기가 작아져 입계의 수가 증가하면 열전도도의 감소가 발생하는 것으로 알려져 있다. 본 실시예에서 각 SRBSN 시편 즉 Si10SN0, Si9SN1, Si8SN2 및 Si7SN3에 대하여 측정된 열확산도는 각각 0.33, 0.32, 0.33 및 0.31 cm^2/sec였다. 이와 같은, 열확산도의 감소 경향은 산소 함량의 증가와 입자 크기의 감소(입계 수의 증가)에 기인하는 것이다.

[0049] 그러나, Si_3N_4 희석제의 함량 증가에 따라 열확산도가 감소 경향을 나타내는 것과는 달리, 결과적인 열전도도는 $K=\alpha \cdot \rho \cdot C_p$의 수식에 따라 밀도 증가에 의해 지배되고 있다. 즉, 열확산도의 미미한 변화에 비하여, 각 시편 Si10SN0, Si9SN1, Si8SN2 및 Si7SN3의 밀도는 2.71, 3.03, 2.97 및 3.05 g/cm^3 로 큰 차이를 나타내고 있다.

[0050] 이상의 실시예를 통해 원료 분말에 첨가된 Si_3N_4 희석제는 밀링 과정에서 Si 분말의 입도를 제한하는 역할을 수행함을 알 수 있다. Si 분말의 입도 감소는 입계의 증가에도 불구하고 SRBSN을 치밀화시킴으로써 결과적으로 열전도도를 증가시키게 된다. 즉, Si_3N_4 희석제의 사용에 의해 RBSN에서 입자 크기의 감소와 그로 인한 더 미세한 기공 크기에 의해 SRBSN에서 보다 높은 밀도가 얻어질 수 있다.

[0051] <실시예 2>

[0052] 열전도도에 미치는 Si 원료 분말의 입도의 영향을 알아보기 위하여 Si 원료 분말을 분쇄하였다. 즉 Si 원료 분말을 지르코니아 볼과 지르코니아라이닝을 갖는 밀에서 밀링 시간(0h, 1h, 2h 및 12h)을 달리하여 밀링하여 다양한 크기의 Si 원료 분말을 제조하였다.

[0053] Si 분말을 RPM300의 고에너지밀링에 의하여 서브 마이크로미터 크기로 분쇄하였다. 분쇄된 Si 분말의 크기를 표 4에 나타내었다

표 4

[0054]

Milling Time (h)	Median diameter (㎜)	Maximum diameter (㎜)
0 (as-received)	8.0	36.24
1	3.07	11.83
2	1.04	2.92
12	0.55	2.92

[0055] 전술한 Si 분말에 소결 조제를 첨가하여 Si10SN0 조성으로 혼합 및 밀링한 후 질화 처리 및 후소결하였다. 실시예 2에서 각 공정은 Si_3N_4 희석제를 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하였다.

[0056] 도 7은 1400°C 및 1400°C에서 3 시간 질화 처리 후의 계산된 질화율을 나타낸 그래프이다.

[0057] 질화 정도는 밀링 시간의 증가에 따라 증가하였고, 1450°C에서 3시간 질화 처리한 경우 Si 분말 크기에 무관하게 90% 이상의 질화율이 얻어졌다.

[0058] XRD 분석 결과 1400°C에서 질화된 시편 중 12시간 밀링을 거친 시편의 경우 잔류 실리콘 피크가 검출되지 않았고, 0시간, 1시간 및 2시간 밀링한 시편에서는 미량의 잔류 실리콘 피크가 검출되었다.

[0059] 도 8은 1400°C에서 3시간 질화 처리한 시편의 기공 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다.

[0060] 도 8로부터 기공의 크기는 밀링 시간에 따라 감소함을 알 수 있다. 개기공 채널의 크기는 밀링 시간에 따라 각각 0.32, 0.11, 0.08 및 0.07 ㎜로 측정되었다. 실시예 1의 Si_3N_4 희석제를 사용한 경우와 비교하면 밀링에 의해 RBSN의 미세 구조가 더욱 개선됨을 알 수 있다.

[0061] 도 9의 (a) 및 (b)는 각각 RBSN을 후소결한 후의 밀도 및 열전도율을 도시한 그래프이다.

[0062] 도 9의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 최소한 2시간의 Si 분말을 밀링함으로써 상대밀도가 98% 이상인 SRBSN을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 후소결 후 98% 이상의 상대밀도를 얻기 위해서는 Si 분말의 크기는 ≤ 1㎛ 이어야 함을 알 수 있다. 1450°C에서 질화 처리된 시편의 경우 1400°C에서 질화 처리된 시편보다 β-Si_3N_4 상이 증가하였다.

[0063] 도 9의 (b)에 나타난 바와 같이, β-Si_3N_4 상이 증가한 1450°C에서 질화 처리된 시편은 1400°C에서 질화 처리된 시편의 열전도율에 비해 동등 이하의 열전도율을 나타냄을 알 수 있다.

[0064] 또한, 밀링 시간에 비례하여 산소 함량은 증가하는데, 그럼에도 불구하고 본 실시예에서는밀링 시간을 길게 한 경우에 열전도율이 오히려 높아짐을 알 수 있다. 측정된 열확산도는 1400°C 질화 시편의 경우 각각 0.37, 0.35, 0.32 및 0.34 cm^2/sec였고, 1450°C 질화 시편의 경우 0.36, 0.35, 0.35 및 0.31 cm^2/sec였다.

[0065] 밀링 시간이 증가함에 따라 열확산도가 약간 감소하는 것은 산소 함량의 증가와 입자 크기의 감소에 기인하는 것으로 이해된다. 아래 표 5는 Si 분말의 산소 함량을 나타낸 표이다.

표 5

[0066]

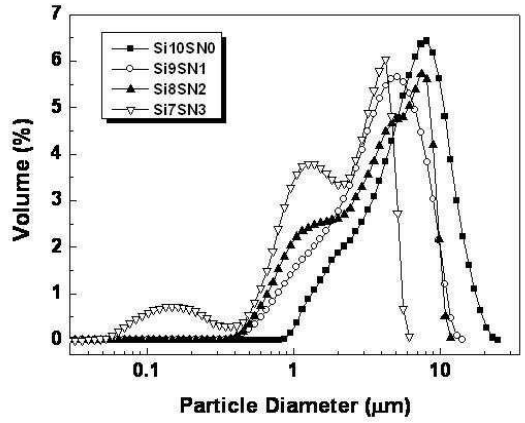
Milling Time (h)	Oxygen content in the Si particle (wt%)	Oxygen content in RBSNs (wt%)
0 (as-received)	0.27	1.73
1	0.32	1.85
2	0.74	1.96
12	0.88	2.20

[0067] 도 10의 (a) 내지 (d)는 각각 Si 분말을 0시간, 1시간, 2시간 및 12시간 밀링 한 후 후소결된 SRBSN 시편의 미

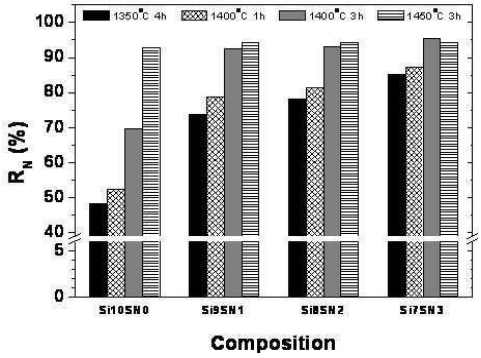
세 구조를 촬영한 전자현미경 사진이다.

도면

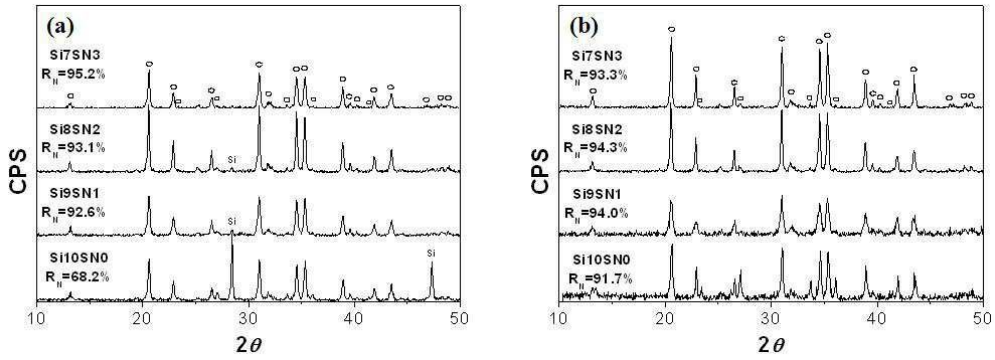
도면1



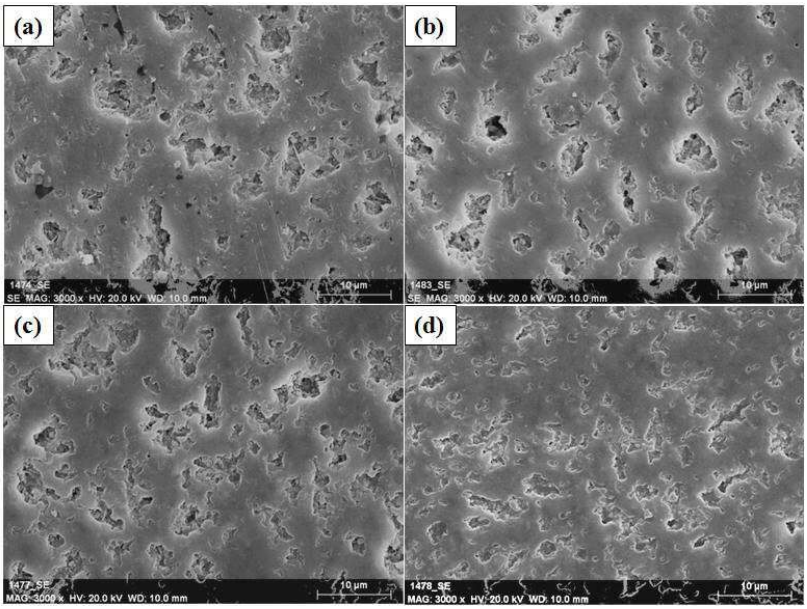
도면2



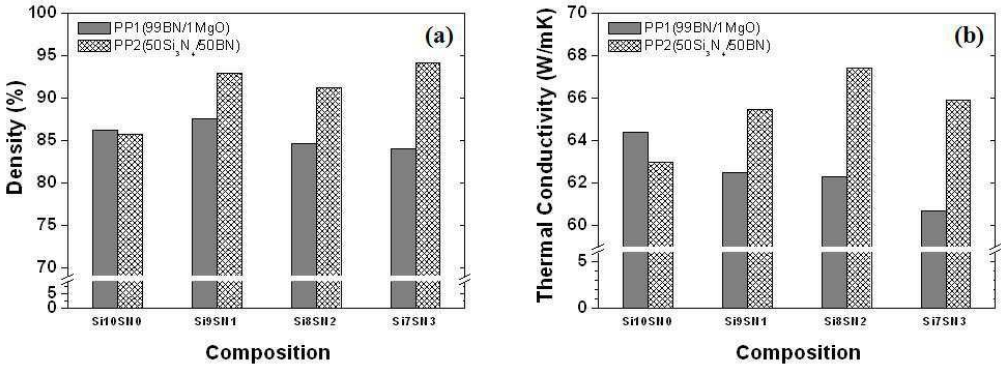
도면3



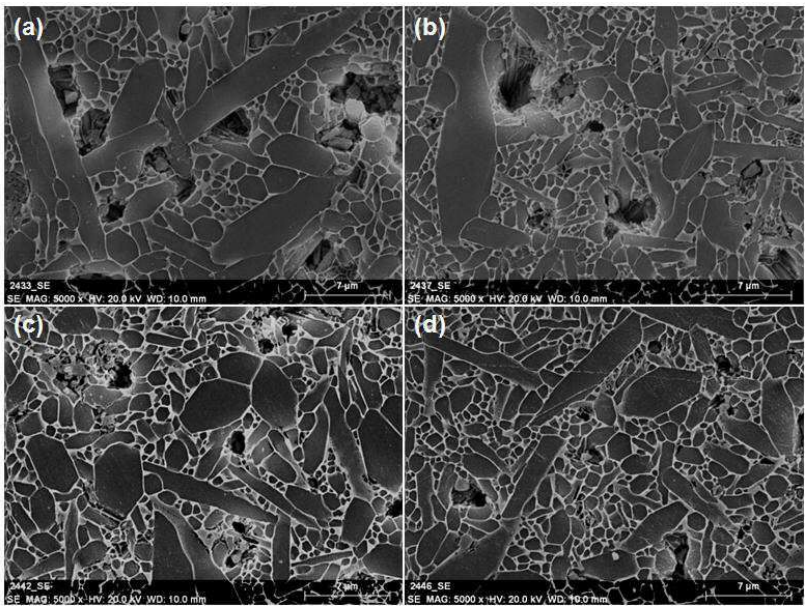
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)

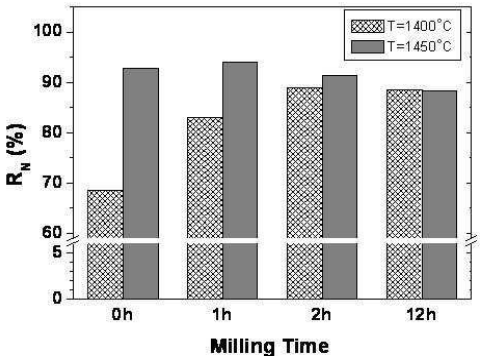
도면5


PP1(99BN/1MgO)
PP2(50Si3N4/50BN)
(a)
Density (%)
Composition
Si10SN0
Si9SN1
Si8SN2
Si7SN3
(b)
Thermal Conductivity (W/mK)

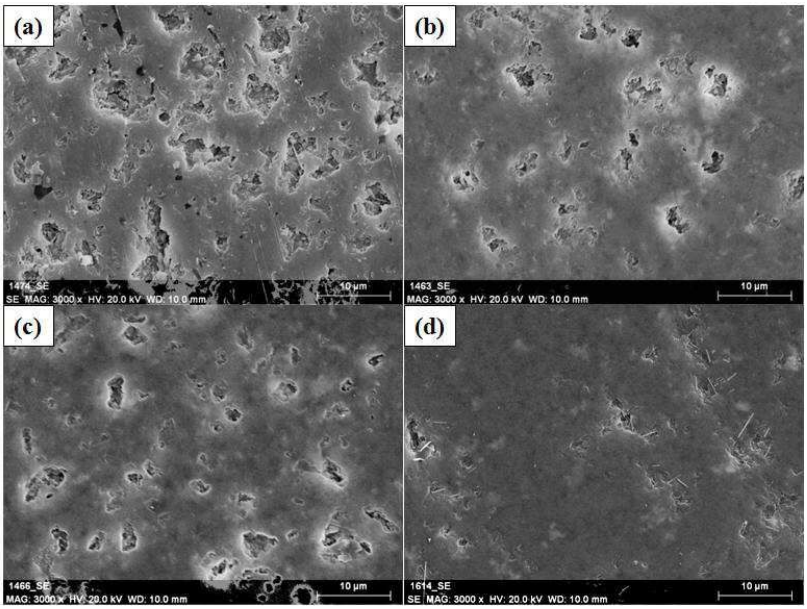
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)

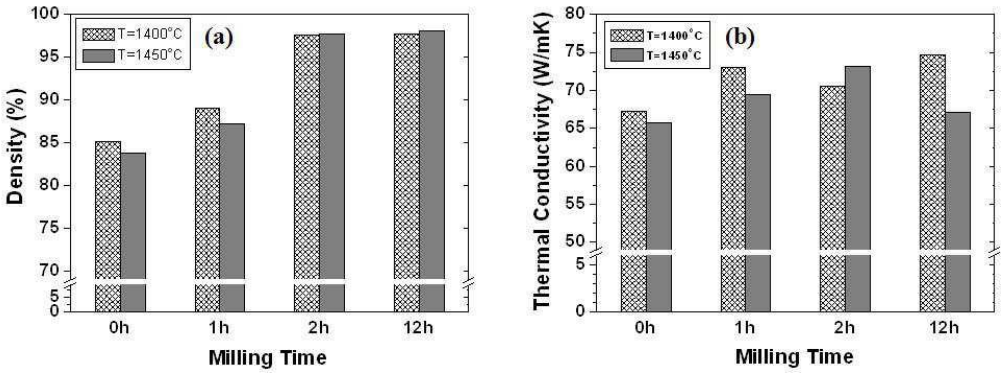
도면7


T=1400°C
T=1450°C
100
90
80
70
60
5
0
R_N (%)
0h
1h
2h
12h
Milling Time

도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
1474_SE
SE MAG: 3000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
10 μm
1463_SE
MAG: 3000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
10 μm
1466_SE
MAG: 3000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
10 μm
1614_SE
SE MAG: 3000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
10 μm

도면9


T=1400°C
T=1450°C
(a)
Density (%)
100
95
90
85
80
75
70
5
0
0h
1h
2h
12h
Milling Time
(b)
Thermal Conductivity (W/mK)
80
75
70
65
60
55
50
5
0
Milling Time

도면10

