



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0109515
(43) 공개일자 2017년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/068 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 21/0687 (2013.01)
B01J 6/001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0120528(분할)

(22) 출원일자 2017년09월19일

심사청구일자 2017년09월19일

(62) 원출원 특허 10-2015-0165787

원출원일자 2015년11월25일

심사청구일자 2015년11월25일

(71) 출원인

국방과학연구소

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)

(72) 발명자

이승준

대전광역시 서구 월평동로 83

박귀일

경상북도 구미시 수출대로3길 130

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

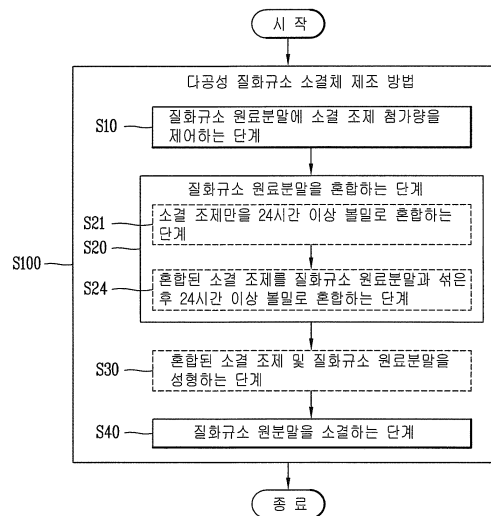
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 다공성 질화규소 소결체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 질화규소 원료분말에 기공 형성을 위한 소결 조제의 첨가량을 제어하는 단계; 상기 질화규소 원료분말의 균일한 기공 형성을 가능하게 하도록 상기 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계; 및 상기 질화규소 원료분말을 불활성 분위기에서 소결하는 단계를 포함하는 다공성 질화규소 소결체의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조되는 다공성 질화규소 소결체를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2006/40 (2013.01)
(72) 발명자
서일성
대전광역시 유성구 엑스포로 448

백승수
대전광역시 유성구 엑스포로 448

명세서

청구범위

청구항 1

질화규소 원료분말에 기공 형성을 위한 소결 조제의 첨가량을 제어하는 단계;

상기 질화규소 원료분말의 균일한 기공 형성을 가능하게 하도록 상기 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계;

상기 혼합된 소결 조제 및 질화규소 원료분말을 성형하는 단계; 및

상기 질화규소 원료분말을 불활성 분위기에서 소결하는 단계를 포함하고,

상기 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계는,

상기 질화규소 원료분말 및 소결 조제를 혼합하여 슬러리 제조시, 균일한 물성을 가지는 소결체 제조를 위하여 소결 조제만을 24 시간 이상 불밀로 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 소결 조제를 상기 질화규소 원료분말과 섞은 후 24시간 이상 불밀로 혼합하는 단계를 포함하며,

상기 소결 조제의 함량은, 상기 질화규소 원료분말 및 소결 조제의 총합의 1 wt.% 이상 10 wt.% 이하이며,

상기 소결 조제는, Y_2O_3 와 SiO_2 의 혼합 분말로 이루어지거나, Y_2O_3 와 Al_2O_3 의 혼합분말로 이루어지며,

상기 질화규소 원료분말을 소결하는 단계에서, 열처리 온도는 1700 °C 이상 1800 °C 이하이고, 최고 온도에 도달하기까지의 승온 속도는 0.5 °C/min 이상 2.0 °C/min 이하인 것을 특징으로 하는 다공성 질화규소 소결체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 슬러리의 분산제는, 아크릴계 수지, 폴리카르복실산 염, 유기 고분자 계면활성제 중 적어도 하나이고,

바인더로서는, 폴리 비닐 부틸 수지, 폴리 비닐 알코올 수지, 폴리에스테르계 수지, 스테아르산 수지 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 질화규소 소결체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 혼합 원료를 성형하는 단계에서,

성형하는 방법은, 습식 성형법, 일축성형법 및 냉간정수압성형법 중 하나의 성형 방식이고,

상기 습식 성형법은, 슬립캐스팅, 가압슬립캐스팅 및 젤캐스팅 중 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 질화규소 소결체 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 다공성 질화규소 소결체.

청구항 5

제4항에 있어서,

질화규소 결정 입자의 90 vol.% 이상이 β 형 질화규소 결정 입자인 다공성 질화규소 소결체.

청구항 6

제4항에 있어서,

기공도는 1.8~42.7 % 이며, 유전율은 3.7~7.6이고, 굴곡강도는 150 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 질화규소 소결체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소결 조제의 균일 분산 및 상기 소결 조제 첨가량 제어를 통해 기공 및 굴곡 강도가 제어된 다공성 질화규소 소결체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세라믹 물질은 금속에 비하여 내열성과 경도가 높으며 비중이 낮고, 화학적 안정성이 우수하여 기계 구조용 재료로 적합한 특성을 지니고 있다. 그러나, 세라믹 물질이 지니고 있는 고유의 취성으로 인하여 다양한 분야에 적용하기에는 많은 제약이 있었다. 그럼에도 불구하고 질화규소(Silicon Nitride, Si_3N_4)나 탄화규소(Silicon Carbide, SiC)와 같은 비산화물계의 세라믹 물질은 강도가 높고, 내열충격성이 좋기 때문에 구조 세라믹스로 각광을 받게 되었다.

[0003] 이 중 질화규소는 여러 가지 특성들이 다른 세라믹 소재들에 비해 서로 균형을 이루고 있고, 출발원료, 소결첨가제 및 제조공정을 변화시킴으로써 용도에 따라 다양한 특성을 갖는 세라믹스를 제조하는 것이 가능하기 때문에 각광을 받고 있다.

[0004] 질화규소는 자연적으로 발견되지 않는 화합물로서, 금속인 규소(Si)와 비금속인 질소(N)간의 화학적 반응에 의해 인공적으로 합성되며, 1859년 Deville과 Wohler에 의해 최초로 보고되었다.

[0005] 질화규소 세라믹 소재는 높은 공유결합 안정성을 바탕으로 하여 1950년에 내화재료로의 초기 응용이 시도되었으며, 용융금속에 대한 탁월한 안정성을 바탕으로 하여 열전대의 보호관으로 적용되었다. 1960년대에는 고온 구조재료로의 적용에 대한 시도들이 이어졌고, 열충격 저항성이 요구되는 가스터빈이나 피스톤 등의 엔진부품에 적용하려는 연구가 활발하게 이어지며, 질화규소에 대한 전반적인 이해도가 급격하게 높아지는 시기가 되었다.

[0006] 전술한 바와 같이 질화규소의 우수한 기계적 물성 및 열충격 저항특성으로 고온 구조재료 뿐만 아니라 다공성 질화규소 소결체 제조를 통해 여과용 필터, 촉매 담체, 단열재, 바이오 소재, 디젤 차량의 미세 먼지를 걸러내는 필터 등으로 상용되기에 유망한 소재이다. 기공도 제어를 통해 유전 물성 제어가 가능하며, 전술한 바와 같이 필터 등의 응용 이외에 고속, 고온 환경에서 운용하는 전파 송수신용 디바이스를 보호하는 전파 투과 창(window)으로도 활용이 가능하다.

[0007] 고속, 고온 환경하에서 내구성을 기본적으로 갖추며 동시에 디바이스 간의 원활한 전파 송수신을 위해 마이크로파 대역의 전파가 전파 투과 창을 투과할 때의 신호 손실이 최소화되어야 한다. 이를 위해서는 안테나 창 소재의 유전 물성 제어가 가장 중요한 설계인자 중 하나이다.

[0008] 그러나, 기존 질화규소계 소재에 대한 연구는 미세구조 치밀화를 통한 고강도, 고열전도도, 고온 재료 등의 구조재료로 활용하기 위한 연구가 대부분이었다. 즉, 고강도, 고열전도도, 고온 강도 등의 향상을 위해 많은 양의 소결 조제를 사용하여 가압 소결(Hot pressing), 가스압소결(Gas Pressure Sintering) 등의 고온, 고압 장비를 활용하여 미세구조를 치밀화시키는 연구가 집중되어왔으며, 상대적으로 다공성 질화규소계 소재를 제조하는 방법에 대한 연구는 부족한 실정이다.

[0009] 세라믹스를 다공체로 제조하는 기술의 예로서, 한국 공개특허 제 10-2015-004512호는 세라믹 성형체에 Polyacrylonitrile, PMMA(Poly methyl methacrylate), 카본블랙, 전분(starch) 및 폴리스티렌 등의 기공 형성제를 첨가하여 세라믹 성형체를 제조하는 방법을 제공하고 있는데, 이 방법에 따르면 혼합분말 성형체를 1200 °C 이상의 온도로 열처리하여 다공체 세라믹을 제조하고 있다.

[0010] 질화규소계 세라믹스로 다공체를 제조하는 기술로, 상기 기술과 유사하게 X. M. Li(J. Mater. Sci. Technol(28(12), 11551-1156)) 등은 질화규소 성형체에 기공 형성제로 phenolic resin을 첨가하여 1700 °C 이상의 온도로 열처리하여 다공체 세라믹을 제조 하고 있다.

[0011] 또, 한국특허 등록번호 10-1372464호는 규소 분말, 분산제, 바인더 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조 후 슬러리를 동결 주조(freeze-casting) 장치를 활용하여 동결 주조 후, 승화 및 열처리를 통해 다공성 질화규소 세라

믹을 제조 하고 있다.

[0012] 한편, 한국특허 등록번호 10-0994376에는 규소(Si)와 소결조제를 사용하여 성형체를 질소분위기에서 예비소결을 통해 규소를 질화하여 질화규소를 제조하고, 상기 질화규소를 본 소결을 통해 소결하여 다공성 질화규소 세라믹을 제조하고 있다.

[0013] 그러나, 상기 방법처럼 기공 형성제를 활용하여 제조된 다공성 질화규소 세라믹은 슬러리 건조시 질화규소 분말과 기공 형성제 간의 밀도 차에 의해 균일한 혼합이 어려워 균일한 기공 분포를 보장할 수 없다. 또한, 기공 형성제를 활용하여 제조된 다공성 질화규소 세라믹은 일관성 있는 공정의 제어가 어려우며, 대형화 공정에 적합하지 않을 수 있다. 한편, 기공 형성제를 제거하기 위해 탈지 공정이라는 열처리 공정을 거쳐야되므로 생산성 측면에서 불리한 면으로 작용한다.

[0014] 규소를 이용하여 다공성 질화규소를 제조하는 경우 상기 기술한 바와 같이 예비 소결 및 본 소결의 2단계 열처리가 필요로 하며 이 역시 긴 공정시간이 요구되며 생산성 측면에서 불리한 면으로 작용한다. 다공체 또한 자체적으로 구조적인 강도를 요구하지만 상기 기술된 규소를 이용한 다공성 질화규소 세라믹은 15 MPa의 굴곡 강도를 나타낸다고 보고하였으며, 필터 등으로 사용시 기계적 안정성을 보장할 수가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 기존의 다공성 질화규소 세라믹 제조 공정에 비해 공정이 간단하며, 균일한 기공 분포를 지니며, 우수한 고온 특성 및 기계적 특성을 갖는 다공성 질화규소 세라믹 소결체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 일 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 다공성 질화규소 소결체의 제조 방법은, 질화규소 원료분말에 기공 형성을 위한 소결 조제의 첨가량을 제어하는 단계; 상기 질화규소 원료분말의 균일한 기공 형성을 가능하게 하도록 상기 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계; 및 상기 질화규소 원료분말을 불활성 분위기에서 소결하는 단계를 포함한다.

[0017] 본 발명과 관련된 일 예에 의하면, 상기 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계는, 상기 질화규소 원료분말 및 소결 조제를 혼합하여 슬러리 제조시, 균일한 물성을 가지는 소결체 제조를 위하여 소결 조제만을 24 시간 이상 불밀로 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 소결 조제를 상기 질화규소 원료분말과 섞은 후 24시간 이상 불밀로 혼합하는 단계를 포함하고, 다공성 질화규소 소결체 제조 방법은, 상기 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계 및 상기 소결하는 단계 사이에서, 상기 혼합된 소결 조제 및 질화규소 원료분말을 성형하는 단계를 더 포함한다.

[0018] 상기 슬러리의 분산제는, 아크릴계 수지, 폴리카르복실산 염, 유기 고분자 계면활성제 중 적어도 하나 이고, 바인더로서는, 폴리 비닐 부틸 수지, 폴리 비닐 알코올 수지, 폴리에스테르계 수지, 스테아르산 수지 중 적어도 하나일 수 있다.

[0019] 상기 혼합 원료를 성형하는 단계에서, 성형하는 방법은, 습식 성형법, 일축성형법 및 냉간정수압성형법 중 하나의 성형 방식이고, 상기 습식 성형법은, 슬립캐스팅, 가압슬립캐스팅 및 젤캐스팅 중 하나일 수 있다.

[0020] 본 발명과 관련된 다른 일 예에 의하면, 상기 질화규소 원료분말을 소결하는 단계에서, 열처리 온도는 1700 ℃ 이상 1800 ℃이하이고, 최고 온도에 도달하기까지의 승온 속도는 0.5 ℃/min이상이고, 2.0 ℃/min이하일 수 있다.

[0021] 본 발명과 관련된 또 다른 일 예에 의하면, 상기 소결 조제는 Al, Mg, Si, 란탄계 금속(Y, La, Ce, Sm, Er, Yb, Lu)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 단일 분말 또는 2종 이상의 혼합 분말이다.

[0022] 상기 소결 조제는 Al, Mg, Si, 란탄계 금속(Y, La, Ce, Sm, Er, Yb, Lu) 중 적어도 하나의 성분이 포함된 산화물, 염화물, 질산염 및 초산염 중 하나의 화합물이다.

[0023] 본 발명과 관련된 또 다른 일 예에 의하면, 상기 소결 조제 함량은 상기 질화규소 원료분말 및 소결 조제의 총합의 1 wt.% 이상 10 wt.% 이하이다.

[0024] 다른 문제를 해결하기 위해, 다공성 질화규소 소결체는 상기의 제조 방법들에 의하여 제조된다.

[0026] *본 발명과 관련된 일 예에 의하면, 질화규소 결정 입자의 90 vol.% 이상이 β 형 질화규소 결정 입자이다.

[0027] 본 발명과 관련된 다른 일 예에 의하면, 기공도는 1.8~42.7 % 이며, 유전율은 3.7~7.6이고, 굴곡강도는 150 MPa 이상이다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 소결 조제 첨가량 제어를 통하여 질화규소 소결체의 기공도를 1.8~42.7 %, 유전율을 3.7~7.6까지 조절이 가능하며, 소결체의 굴곡강도가 150 MPa 이상인 우수한 기계적 물성을 나타내는 다공성 질화규소 소결체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0029] 또한, 기존의 다공성 질화규소 세라믹 제조 공정과 달리 기공형성제 제거를 위한 탈지 공정 또는 후소결 공정이 필요하지않는 1차 열처리 공정에 의해 다공성 질화규소 소결체 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0030] 이에 의해, 기계적 물성 및 기공 함량이 제어된 신뢰성 높은 질화규소 세라믹 소결체의 제조 방법을 제공함으로써, 여과용 필터, 촉매 담체, 단열재, 바이오 소재 및 디젤 차량의 미세 먼지를 걸러내는 필터 등의 소재로 손쉽게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 다공성 질화규소 세라믹 소결체의 제조방법을 나타낸 순서도.

도 2는 본 발명에 의해 얻어진 다공성 질화규소 소결체의 사진.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 다공성 질화규소 세라믹을 상분석하여 나타낸 그래프(A01: 소결조제 첨가량 1 wt.%, A04: 소결조제 첨가량: 4 wt.%, A08: 소결조제 첨가량 8 wt.%, A10: 소결조제 첨가량 10 wt.%).

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 조성을 1750 °C에서 소결하고 이의 파단면을 관찰한 사진. (a) 첨가제 1 wt.%, (b) 첨가제 2 wt.%, (c) 첨가제 4 wt.%, (d) 첨가제 8 wt.%.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의하여 소결 조제 첨가량을 1~10 wt.% 첨가한 조성의 소결 조제 첨가량에 따른 3점 굴곡강도 그래프.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의하여 소결 조제 첨가량을 1~10 wt.% 첨가한 조성의 기공도에 따른 3점 굴곡강도 그래프.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의하여 소결 조제 첨가량을 1~8 wt.% 첨가한 조성의 마이크로파 영역에서의 유전 상수를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 동일하거나 유사한 구성요소에 는 동일·유사한 도면 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "부"는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시 예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시 예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0034] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 또는 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되

어야 할 것이다.

- [0035] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0036] 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0037] 도 1은 본 발명의 다공성 질화규소 세라믹 소결체의 제조방법(S100)을 나타낸 순서도이다.
- [0038] 도 1을 참조하면, 본 발명의 다공성 질화규소 소결체의 제조 방법(S100)은 소결 조제의 첨가량을 제어하는 단계(S10), 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계(S20) 및 질화규소 원료분말을 소결하는 단계(S40)를 포함한다.
- [0039] 다공성 질화규소 소결체의 제조를 위해, 질화규소 원료분말에 소결 조제를 첨가하게 된다.
- [0040] 소결 조제의 첨가량을 제어하는 단계(S10)는 일정 함량의 소결 조제의 첨가량을 제어하는데, 이는 질화규소 원료분말에 기공을 형성시킨다.
- [0041] 일례로, 소결 조제 함량은 질화규소 원료분말 및 소결 조제의 총합의 1 wt.% 이상 10 wt.% 이하일 수 있다.
- [0042] 또한, 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계(S20)는 질화규소 원료분말의 균일한 기공 형성을 가능하게 한다.
- [0043] 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계(S20)는 소결 조제만을 24시간 이상 볼밀로 혼합하는 단계(S21) 및 혼합된 소결 조제를 질화규소 원료분말과 섞은 후 24시간 이상 볼밀로 혼합하는 단계(S24)를 포함할 수 있다.
- [0044] 소결 조제만을 24시간 이상 볼밀(ball mill)로 혼합하는 단계(S21)는, 질화규소 원료분말 및 소결 조제를 혼합하여 슬러리 제조시에, 균일한 물성의 소결체의 제조를 위해서 소결 조제만을 24시간 이상 볼밀로 혼합하는 단계(S21)이다.
- [0045] 그 후에, 혼합된 소결 조제를 질화규소 원료분말과 섞은 후 24시간 이상 볼밀로 혼합하게 된다(S24).
- [0046] 질화규소 원료분말 및 소결 조제를 혼합하는 슬러리 제조시에, 슬러리의 분산제는, 아크릴계 수지(acrylic resin), 폴리카복실산 염(polycarboxylic acid salt), 유기 고분자 계면활성제(organic polymer surface active agent) 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0047] 질화규소 원료분말 및 소결 조제를 혼합하는 슬러리 제조시에, 바인더로서는, 폴리 비닐 부틸 수지(polyvinyl butyl resin), 폴리 비닐 알코올 수지(polyvinyl alcohol resin), 폴리에스테르계 수지(polyester resin), 스테아르산 수지(stearic acid resin) 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0048] 한편, 질화규소 원료분말을 소결하는 단계(S40)는 질화규소 원료분말을 불활성 분위기에서 소결하는 단계(S40)이다.
- [0049] 질화규소 원료분말을 소결하는 단계(S40)에서 열처리 온도는 1700 ℃ 이상 1800 ℃ 이하이고, 최고 온도에 도달하기까지의 승온 속도는 0.5 ℃/min 이상이고, 2.0 ℃/min 이하일 수 있다.
- [0050] 다공성 질화규소 소결체의 제조 방법(S100)은, 질화규소 원료분말을 혼합하는 단계(S20) 및 상기 소결하는 단계(S40) 사이에 혼합된 소결 조제 및 질화규소 원료분말을 성형하는 단계(S30)를 더 포함할 수 있다.
- [0051] 혼합된 소결 조제 및 질화규소 원료분말을 성형하는 단계(S30)에서, 성형하는 방법은, 습식 성형법, 일축성형법 및 냉간정수압성형법 중 하나의 성형 방식으로 이루어질 수 있다.
- [0052] 상기 습식 성형법은, 슬립캐스팅, 가압슬립캐스팅 및 젤캐스팅 중 하나일 수 있다.
- [0053] 도 2는 본 발명에 의해 얻어진 다공성 질화규소 소결체의 사진이다.
- [0054] 본 발명의 다공성 질화규소 소결체의 제조 방법에 의해 제조되는 다공성 질화규소 소결체는, 질화규소 결정 입자의 90 vol.% 이상이 β형 질화규소 결정 입자일 수 있다.
- [0055] 또한, 다공성 질화규소 소결체의 제조 방법에 의해 제조되는 다공성 질화규소 소결체의 기공도는 1.8~42.7 %이며, 유전율이 3.7~7.6이고, 굴곡강도는 150 MPa 이상일 수 있다.
- [0056] 이하에서는, 다공성 질화규소 소결체의 제조 방법 및 다공성 질화규소 소결체와 관련된 실시예 1 및 2에 대하여

서술하기로 한다.

[실시예 1: Y_2O_3 , SiO_2 계 소결 조제 첨가에 의한 강도 및 기공도 제어]

본 실험에서 소결 조제로는 Y_2O_3 (H.C Stark, 순도: 99.99%, 평균 입경: $0.7 \mu m$), SiO_2 (Evonik, 순도: 99.8%, 입경: $>0.06 \mu m$) 분말을 사용하였다. 소결 조제의 균일한 혼합을 위해 먼저 상기 소결조제를 날진(Nalgene) 병에 무수에탄올과 함께 질화규소 볼을 이용하여 24시간 동안 볼밀링(ball milling)을 해주었다. 상기 슬러리를 질화규소(UBE E10, α 상 함량 $>95 \%$, 평균입경: $0.5 \mu m$) 원료 분말과 혼합하고, 폴리비닐 알콜계 바인더 및 아크릴계 수지 분산제를 첨가하여 24시간 동안 볼밀링을 하였다. 교반된 슬러리는 $90^\circ C$, 8000 rpm의 조건하에서 건조 및 과립화를 실시하였다. 표 1에 샘플 이름, 원료 분말 및 소결 조제 첨가량 비율을 나타내었다.

표 1

	Si_3N_4	Y_2O_3	SiO_2	소결조제 첨가량 ($Y_2O_3+SiO_2$) wt.%
A10	90	7.14	2.86	10
A08	92	5.71	2.29	8
A06	94	4.29	1.71	6
A04	96	2.86	1.14	4
A02	98	1.43	0.57	2
A01	99	0.71	0.29	1

상기 표 1에 나타난 바와 같이 소결 조제 첨가량을 질화규소 원료분말 및 소결 조제의 총합의 1~10 wt.% 첨가를 하였다. 상기 분말을 금형에 장입하고 120 MPa에서 정수압 성형을 실시하였다. 상기 성형체를 별도의 탈지 공정 및 예비 소결 공정 없이 $1^\circ C/min$ 의 승온 속도로 질소 분위기하에서 $1750^\circ C$ 에서 4 시간 소결을 실시하였다. 소결시 상기 성형체를 질화규소 및 질화붕소 분위기 분말로 패키징하여 질소 분위기를 유지시켰다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 다공성 질화규소 세라믹을 상분석하여 나타난 그래프이다. 또한, 도 3은 소결체의 소결 후 XRD 상분석을 실시한 결과이다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 조성을 $1750^\circ C$ 에서 소결하고 이의 파단면을 관찰한 사진으로 (a) 첨가제 1 wt.%, (b) 첨가제 2 wt.%, (c) 첨가제 4 wt.%, (d) 첨가제 8 wt.%를 각각 나타낸다.

도 3을 참조하면, 1~10 wt.% 모두에서 2차상의 생성 없이 원료 분말인 α 상의 질화규소가 100 % β 상의 질화규소로 상변화가 일어난 것을 확인할 수 있다.

1 wt.% 정도의 소결 첨가에도 충분한 상변화가 일어났으며, 도 4 (a)에서와 같이 기계적 강도가 우수하며 장경비가 큰 β 상의 질화규소가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 최소 1 wt.% 이상에서의 소결 조제 첨가량에서는 침상형 미세구조가 유지되는 범위에서 기공율을 제어할 수 있다는 것을 본 실시예에서 확인할 수 있었다.

도 4는 소결 1, 2, 3 및 8 wt.% 소결 조제를 첨가한 소결체의 파단면을 주사전자현미경(SEM)을 통하여 분석하였다. 소결 조제 첨가량이 8에서 1 wt.%로 감소함에 따라 기공도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 상기 기술한 바와 같이 소결 조제 첨가량에 따라 침상형의 종횡비는 큰 변화 없이 기공도만 변화하는 것을 확인할 수 있다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의하여 소결 조제 첨가량을 1~10 wt.% 첨가한 조성의 소결 조제 첨가량에 따른 3점 굴곡강도 그래프이고, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의하여 소결 조제 첨가량을 1~10 wt.% 첨가한 조성의 기공도에 따른 3점 굴곡강도 그래프이다. 한편, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의하여 소결 조제 첨가량을 1~8 wt.% 첨가한 조성의 마이크로파 영역에서의 유전 상수를 나타낸 그래프이다.

도 6을 참조하면, 소결조제 첨가량이 감소함에 따라 기공도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 소결 조제 첨가량

을 1~10 wt.% 변화시킴에 따라 3점 굴곡 강도가 150 MPa에서 614 MPa까지 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이때 기공도는 도 6에서와 같이 42.7 %에서 1.8 %까지 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 도 7에서와 같이 마이크로파 영역에서 소결 첨가제 양에 따라 유전 상수가 3.7에서 7.6까지 변화하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 실시예를 통하여 Y_2O_3 , SiO_2 계 소결 조제를 사용하여 우수한 굴곡 강도(>150 MPa)를 가지며, 소결체의 기공도(1.8~42.7%) 및 유전 상수(3.7~7.6)가 제어 가능한 다공성 고강도 질화규소 소결체 및 그 제조 방법을 검증할 수 있었다.

[0068] [실시예 2: 2wt.% 소결 조제 첨가량에서의 소결체 물성 균일성 검증]

[0069] 소결조제 첨가량이 적은 영역에서의 소결체 균일성 검증을 위해 상기 실시예 1의 A02 특정 조성을 바탕으로 도 2와 같이 지름 약 200 mm 정도의 소결체를 도 1과 같은 공정을 통해 제조하였다. 질화규소는 일반적으로 소결조제에 의한 액상 소결을 통하여 입자 재배열, 용해-확산-재석출 과정을 통하여 치밀화가 진행된다.

[0070] 본 실시예 2는 소결조제 첨가량이 적은 영역에서도 상기와 같은 메커니즘에 의해 소결 공정이 진행되는지 그리고 소결조제 첨가량이 적어도 소결체 전 영역에서도 균일한 물성을 유지할 수 있는지에 대한 검증 차원이다. 적은 소결 조제 첨가량에서도 소결 조제의 균일한 분산을 위해서 ‘청구항 2’에서와 같이 Y_2O_3 , SiO_2 의 소결 조제만 무수 에탄올과 질화규소 분을 이용하여 24시간의 볼밀링을 실시하였다. 상기 지름 200 mm급 소결체에서 굴곡 강도 시험편 10개, 기공도 확인용 시험편 및 유전 물성 측정용 시험편을 각 10개씩 채취를 하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

테스트차수	굴곡강도 (MPa)	밀도 (g/cm ³)	기공도 (%)
1	205.7	2.22	31.11
2	207.9	2.20	31.56
3	226.4	2.22	31.07
4	218.9	2.19	32.04
5	247.3	2.22	31.11
6	223.8	2.22	31.20
7	273.2	2.20	31.70
8	201.0	2.17	32.50
9	225.6	2.18	32.33
10	232.8	2.22	31.05
평균	226.2±21.5	2.20±0.02	31.57±0.55

[0071]

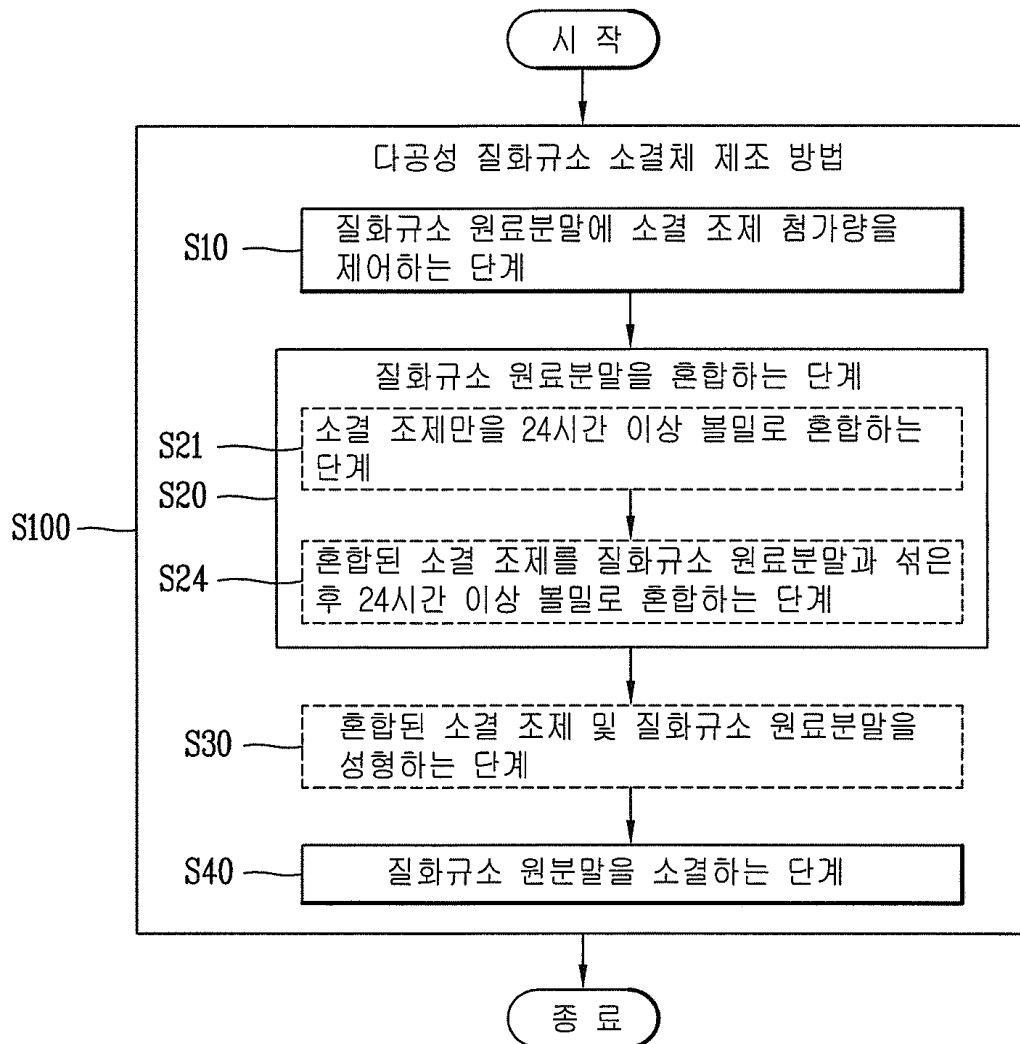
[0072] 상기 표 2에서 확인할 수 있듯이, 소결체 전영역에 걸쳐 굴곡강도, 밀도, 기공도 및 유전 상수가 균일함을 확인할 수 있었다. 실시예 2를 통해서 본 특허에서 제안한 기술이 적은 양의 소결 조제 첨가시에도 지름 200 mm급 소결체 전영역에서 균일한 물성을 나타냄을 검증할 수 있었다. 본 기술의 활용을 통해 기계적 물성 및 기공도가 균일하며, 대형화에도 적용이 가능하며, 강도 및 기공도가 제어된 다공성 질화규소계 소결체 제조 관련 상용화에도 적용이 가능한 기술임을 판단할 수 있었다.

[0073] 이상에서 설명한 다공성 질화규소 소결체(100) 및 이의 제조 방법(S100)은 위에서 설명된 실시예들의 구성과 방법에 한정되는 것이 아니라, 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

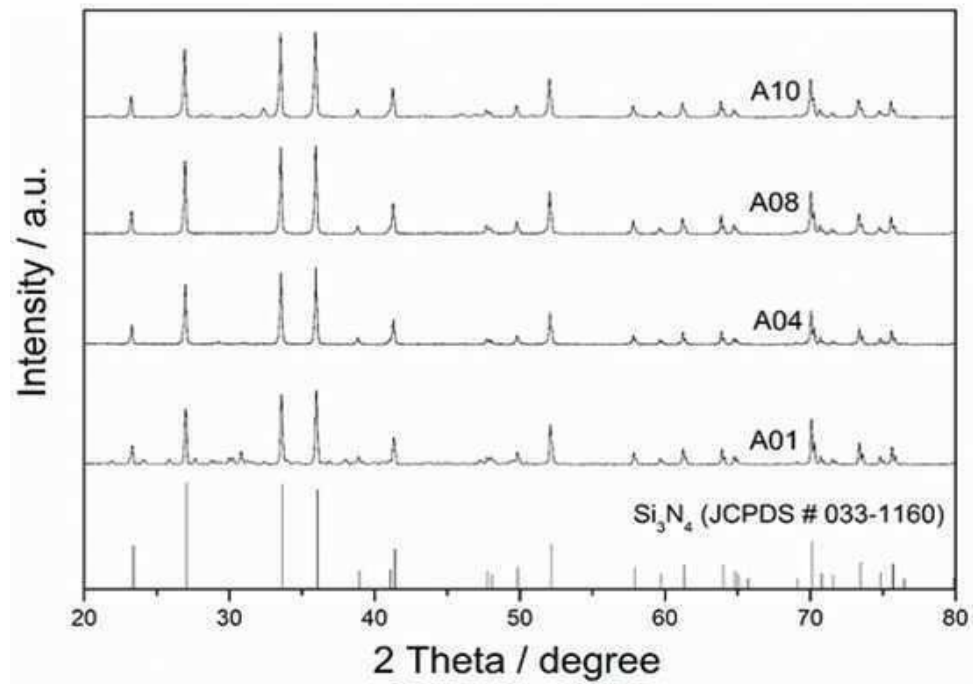
[0074] 본 발명은 본 발명의 정신 및 필수적 특징을 벗어나지 않는 범위에서 다른 특정한 형태로 구체화될 수 있음은 당업자에게 자명하다. 따라서, 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

도면

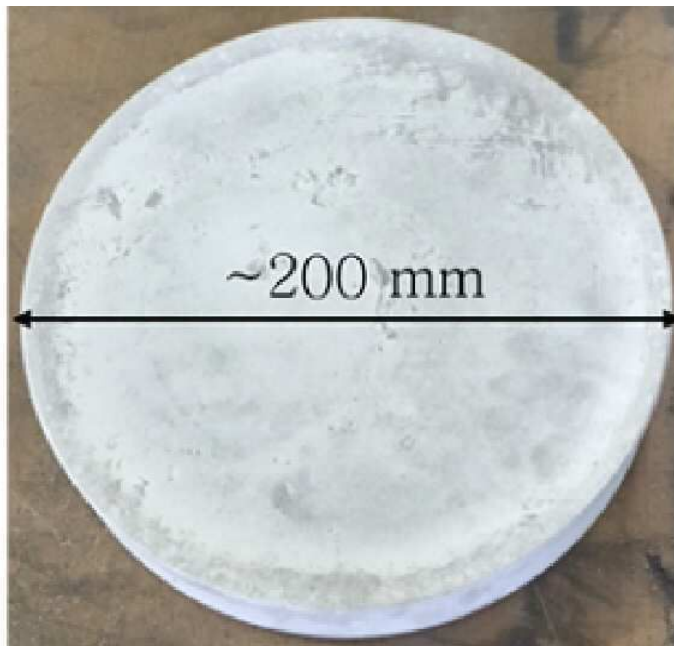
도면1



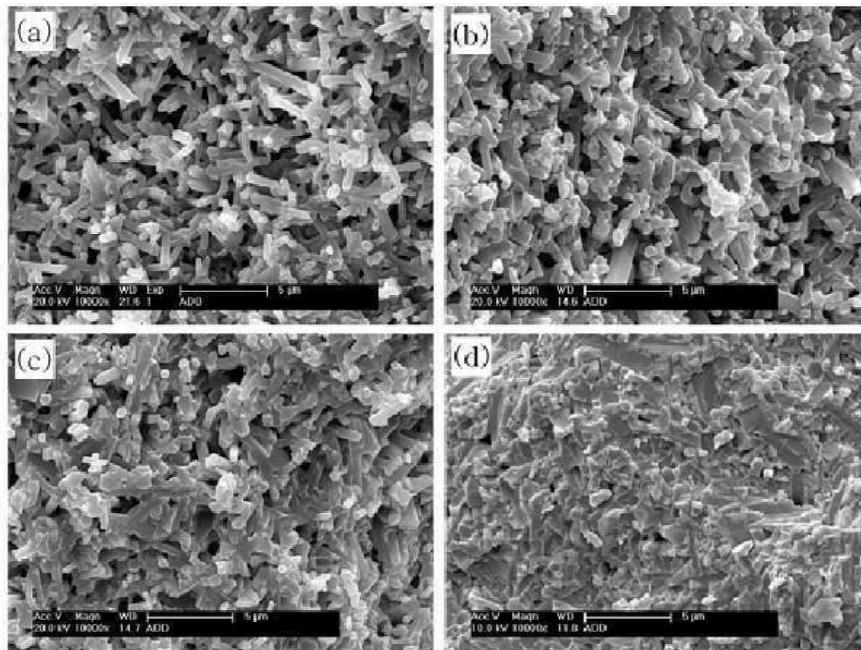
도면2



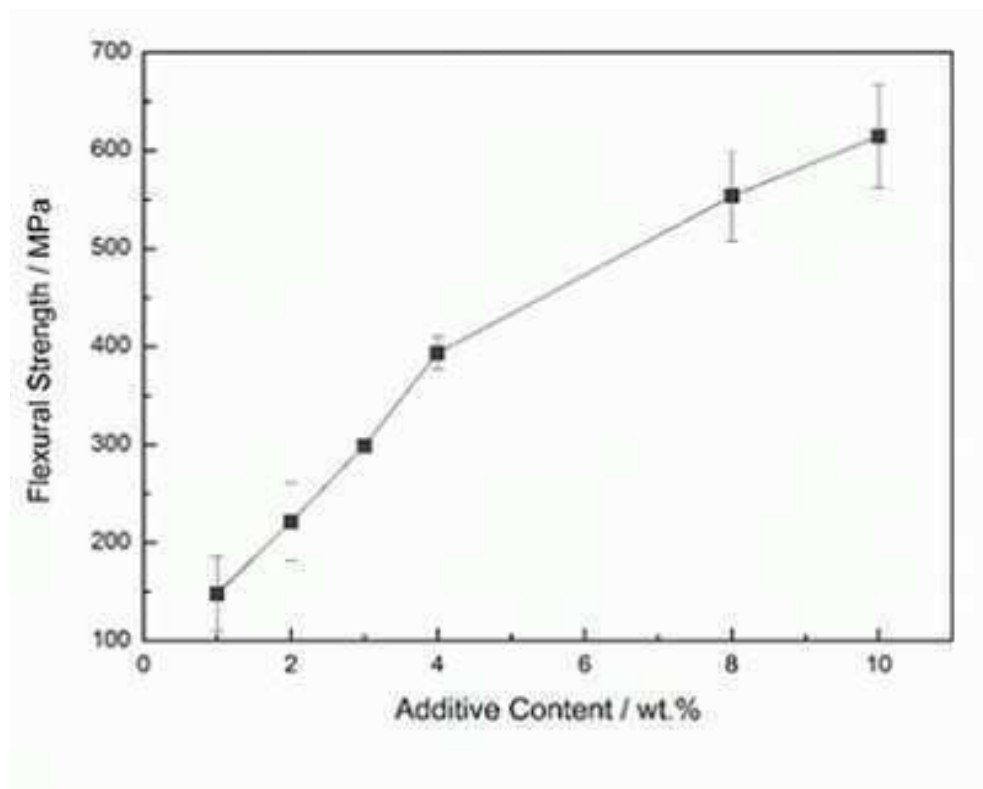
도면3



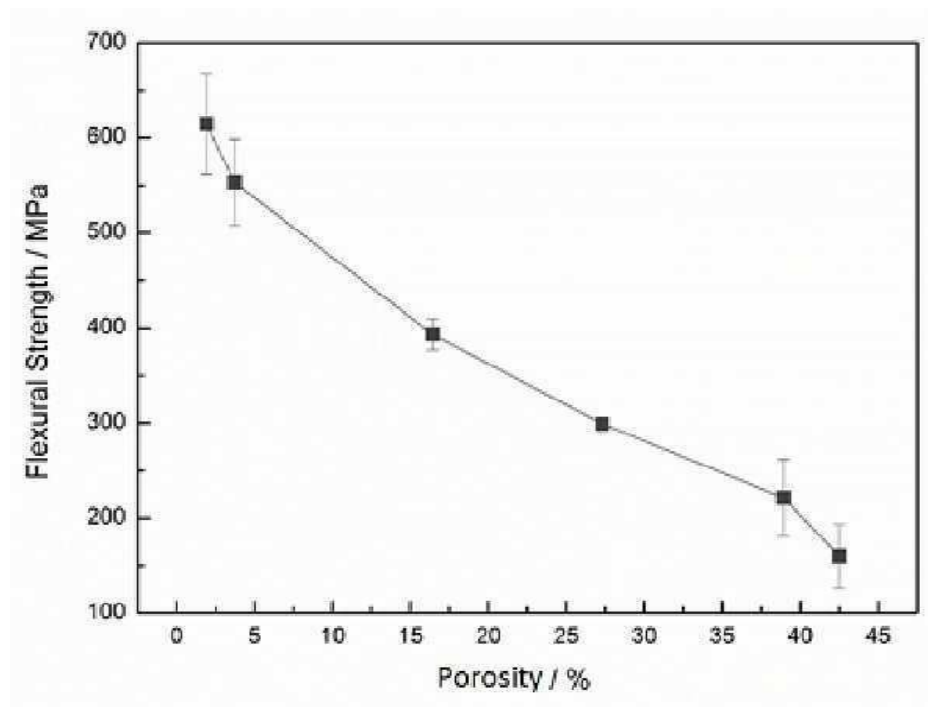
도면4



도면5



도면6



도면7

