

그라스 화이버 첨가 코디에라이트의 미세구조특성

Microstructure characterization of glass fiber - doped cordierite

* * * * *
최효상, 김민기, 최성환, 한태희, 박성진, 황종선, 한병성

H. S. CHOI, M. K. KIM, S. H. CHOI, T. H. HAN,
S. J. PARK, J. S. HWANG, B. S. HAN

* : 전북대학교 대학원
** : 원자력 연구소 연구원
*** : 전북대학교 전기공학과 부교수, 공박

ABSTRACT

Cordierite glass ceramic has become an electronic substrate material for electronic circuits and the use of whiskers for improving strength and toughness is evident. Green sheets of mixtures containing 15% silicon nitride were sintered to greater than 99 % density.

The microstructure was analysed using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD).

The toughness and hardness were improved with increasing the whisker vol. % and sintering temperature. Especially, it is assumed that toughening increasing at the more high sintering temperature relevants to the glass phase increasing, as showed in the roughness of the fracture surfaces. It was directionally dependent of whisker direction during processing.

I 서 론

많은 데이터를 저장, 처리하기 위하여 단위칩 당 부품수가 크게 증가하면서 컴퓨터 IC 칩 산업에서 새로운 물질의 개발과 제조공정의 개발들이 더욱더 강하게 요구되고 있는 실정이다. 이러한

요구에 부응하기 위하여 최근 반도체산업에서 세라믹 패키징은 물론 특히 다층 파워 IC용 세라믹 기판등에 대한 기술 개발이 급속적으로 연구되고 있다.

그라스 세라믹은 쉽게 부서지며 특히 공유결합 세라믹의 경우 고온에 약한 특성때문에 그 응용면에서 한계성을 갖고 있었다. 그러나 그라스 복합 세라믹, 특히 화이버 보강 복합 세라믹^[1]이 세라믹 요소의 신뢰성은 물론 상온과 고온에서 단결정 세라믹보다 기계적 특성이 향상됨으로써 최근 크게 관심을 끌고 있다.^[2]

코디에라이트 시스템은 열 및 비유전율 특성이 우수하여 매우 매력적인 물질로 대두되고 있다. 특히 zirconia등^[3] 화이버 첨가에 의한 특성 향상에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 코디에라이트에 화이버를 첨가하여 기계적 특성을 향상시키는 방법에는 두가지가 있는데 첫째는 용해된 코디에라이트 용액속에 화이버를 첨가시켜 화이버가 용해되도록하고 계속적인 담금질을 통하여

과포화된 그라스를 만드는 그라스 세라믹 과정이다. 이 시료에 계속적인 열처리를 해주면 화이버는 기지안에서 새로운 형태를 형성한다.^[4,5] 둘째 방법은 다결정 코디에라이트 분말에 화이버 분말을 섞어서 소결과 열간압연을 통하여 그라스 상을 형성하고 높은 밀도의 코디에라이트 그라스 세라믹을 얻는 방법이 있다.^[6]

위 방법중 두번째 방법은 시료의 기계적 특성을 크게 향상시킬 수 있으나 지금까지 특성 향상에 대한 메카니즘이 규명되어 있지 않은 실정이다.^[7] 본 연구에서는 이 방법을 이용하여 225 코디에라이트 분말에 Si_3N_4 휘스커를 넣어 열간압연과 소결을 통하여 시료의 기계적 특성을 향상시키고 Si_3N_4 휘스커 보강 코디에라이트의 미세조직 특성변화에 대해 연구하였다.

II. 실험 방법

225 코디에라이트 (2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2) 가루 ($\phi : 3 \mu\text{m}$) 를 1400°C 의 온도로 녹인후 담금질을 하여 그라스 상을 갖게 하였다. 그라스 세라믹 pellet을 볼밀을 이용하여 직경이 μm 이하의 크기를 갖는 가루로 만들었다. 그라스 분말에 Si_3N_4 휘스커 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\geq 99\%$, ICD group ICO.)를 여러 vol. % (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30)가 되게 섞어 1000 PSI압력과 850°C 의 온도로 증기분위기에서 열간압연하여 시편을 제작하였다. 열처리 온도에 따른 그라스의 미세구조의 변화를 연구하기 위하여 이들 기판을 870 , 920 , 950 , 1020°C 의 온도로 3시간 동안 그림 1 과 같은 열처리 과정에 따라 열처리하여 주었다. 이러한 일련의 시료제작 과정은 참고문헌 8,9에 자세하게 설명되어 있다.

여러 vol. %의 휘스커양과 열처리 온도 변화에 따른 시료의 미세구조 변화상태 특히 휘스커와

코디에라이트 기지간의 접촉면에 대한 연구를 위하여 순수 Si_3N_4 휘스커와 휘스커가 섞여있는 화합물 시편의 XRD분말 패턴을 구하여 비교하였고 시료의 파면을 SEM (ISI, WB-6) 을 이용하여 관찰하였다.

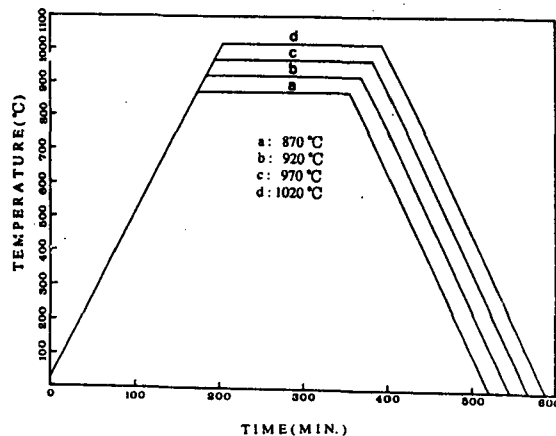


Fig. 1. Diagram of sintering process.

III. 결과 및 고찰

휘스커를 포함한 시료에서 코디에라이트 기지안에서 휘스커의 변화를 관찰하기 위한 기본자료를 얻기 위하여 공급처로부터 제공받은 순수 Si_3N_4 휘스커 분말을 XRD (그림 2) 분석을 하였다.

이들 휘스커들은 모두 β -상 6방 정계의 형태를 갖고 있었으며 그림 3에서 보듯 직경이 0.2 에서 $0.5 \mu\text{m}$, 길이가 $2.3 \sim 25 \mu\text{m}$ 의 원통형이었고 이들의 상 비율은 $10 \sim 50\%$ 정도였다. 코디에라이트 분말을 혼합하여 열간압연해서 결정립 상태가 매우 좋은 코디에라이트를 얻을 수 있었으며 99% 이상의 밀도를 갖는 좋은 결정을 형성하였다.

휘스커가 포함되어 있지 않은 시료들의 열처리 온도에 따른 결정 변화 특성을 관찰하기 위하

여 X-ray 분말 패턴(그림 4)을 구하였다. 이때 시료의 bulk영향을 최소화 하기 위하여 모든 시료들을 분말로 만들어 측정 하였다. 870°C로 열처리 한 시료의 X-ray 분말 패턴(그림 4, a)에서 225 코디에라이트는 대부분 그라스 형태로 변형되어 있으며 적은양의 머라이트 상도 발견할 수 있었다. 열처리 온도증가에 따른 분석에서 이들 피크들은 변화가 거의 없이 동일 하였다.

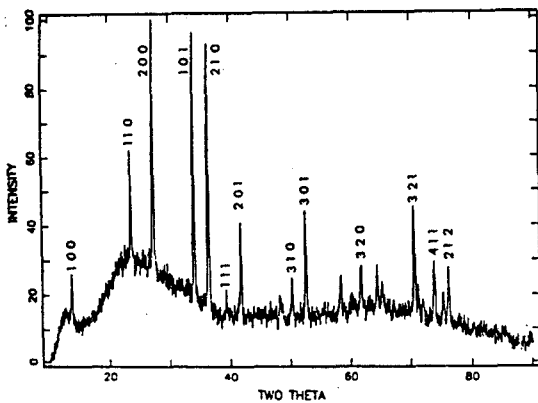


그림 2. Si₃N₄ 휘스커의 X선 회절 패턴
Fig. 2. X-ray powder pattern of Si₃N₄ whisker.



그림 3. Si₃N₄ 휘스커의 SEM사진
Fig. 3. SEM image of Si₃N₄ whisker.

열처리 온도변화에 따른 시료의 파편 표면의 SEM사진(그림 5)에서 870°C의 열처리의 경우 매우 큰(그림 5, a) 그라스 결정립 상등을 볼수 있었다

으며 열처리 온도가 증가하면서 이러한 결정립 형성이 더욱 더 커졌다. 이러한 현상은 열처리 온도가 증가 하면서 시료의 인성과 경도가 증가하여 기계적 강도가 같아지므로서 시료 파괴시 표면의 거칠기가 증가하는 원인이 된다고 사료된다.

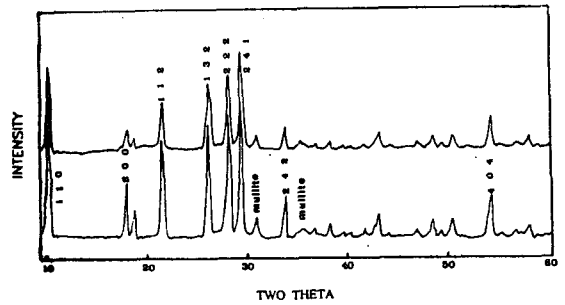


그림 4. 휘스커를 포함하지 않은 그라스 세라믹 분말의 X선 회절 패턴
(a) 870 °C (b) 1020 °C
Fig. 4. X - ray powder patterns of whisker free glass ceramics hot - pressing to (a) 870 °C (b) 1020 °C

휘스커 보강의 경우 X-ray분말 패턴은 휘스커가 없는 시료의 X-ray분석 결과에서와 마찬가지로 225 코디에라이트와 머라이트 피크들로 구성되어 있고 그외에 β-Si₃N₄의 피크(그림 6의 화살표 표시)가 나타났다. 특히 휘스커를 포함한 시료들을 열처리를 달리하여 측정해본 바 970°C의 경우와 마찬가지로였으며 이는 Si₃N₄ 휘스커가 열처리에 따라 225코디에라이트와 화학적으로 결합되어 변형되지 않았음을 의미한다.

서로 다른 양의 휘스커 보강에 따른 시료의 파편 표면의 SEM관찰(그림 7)에서 휘스커의 vol. % 양이 증가함에 따라 시료의 표면 거칠기가 증가하였으며 이는 열처리 온도 증가시와 마찬가지로 시료의 기계적 특성 즉 인성이나 경도가 증가하고 있음을 시사하여 준다. 특히 파편의 표면 형태에서 휘스커의 방향이 표면의 굴곡 형성에 영향

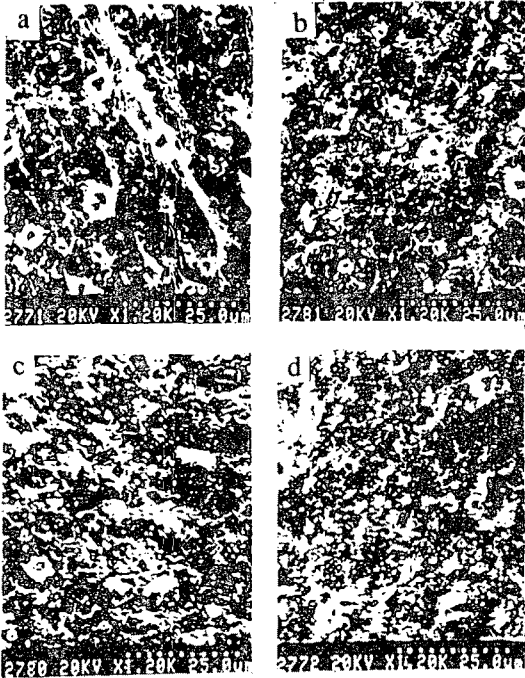


그림 5. 휘스커를 포함하지 않은 그라스 세라믹
파편의 열처리 온도에 따른 SEM 사진

(a) 870 °C (b) 920 °C (c) 970 °C (d) 1020 °C

Fig. 5. SEM images of fracture surface of whisker
free glass ceramic.

(a) 870 °C (b) 920 °C (c) 970 °C (d) 1020 °C

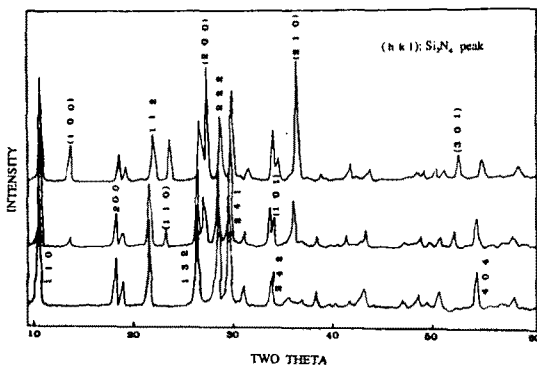


그림 6. 휘스커 보강에 따른 그라스 세라믹 분말
의 X선 회절 패턴(열처리 온도 970 °C)

(a) 0 vol. % (b) 15 vol. % (c) 30 vol. %

Fig. 6 X - ray powder patterns of glass ceramics
with whisker (sintering temp. : 970 °C).

(a) 0 vol. % (b) 15 vol. % (c) 30 vol. %

을 미치고 있음을 알 수 있는데 휘스커의 방향이
직각인 경우와 수평인 경우 표면의 물결 모양이
직각인 경우가 더욱 강하였다.

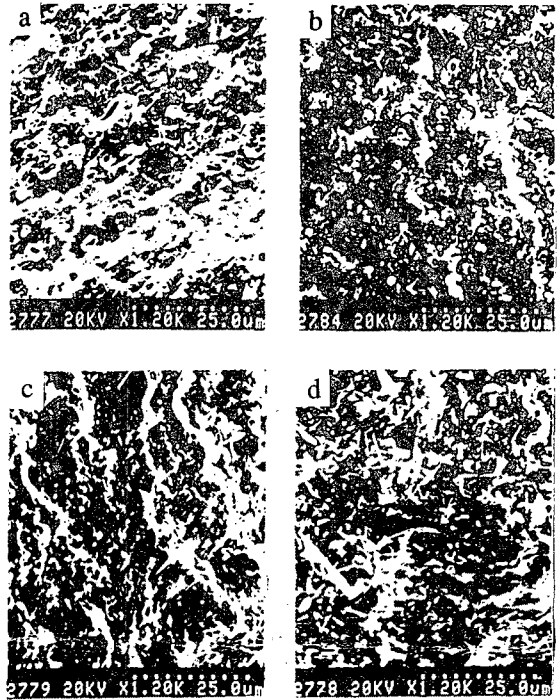


그림 7. 휘스커 보강에 따른 그라스 세라믹 파편
의 SEM 사진(열처리 온도 : 970 °C)

(a) 5vol. % (b) 15 vol. % (c) 25 vol. % (d) 30 vol. %

Fig. 7. SEM images of fracture surface of glass
ceramics with whisker (sintering temp. : 970 °C).

(a) 5vol. % (b) 15 vol. % (c) 25 vol. % (d) 30 vol. %

IV. 결 론

본 연구에서는 코디에라이트 분말에 Si_3N_4 휘
스커를 혼합하여 열간압연과 열처리를 통하여 밀
도 99%이상의 좋은 결정의 시료를 얻을 수 있었
다. 특히 열처리 증가에 따라 시료의 인성과 경도
는 증가 하였으며 이러한 기계적 특성 향상은 파
편 표면의 거칠기를 증가시키는 영향을 주기도
하였다.

225 코디에라이트에 Si_3N_4 휘스커를 보강하는 경우 열처리 증가시처럼 기계적 강도가 증가하였다. 특히 이 경우 휘스커양이 25 vol. %이상이 되는 경우 오히려 시료는 연해졌으며 파편의 표면 형태가 휘스커 방향과 관계가 있음을 알 수 있었다. 휘스커 보강전후 시료의 열처리 온도에 따른 X-ray분석에서 시료들은 대부분 225 코디에라이트 형태로 남아 있었으며 소량의 머라이트 상도 발견할 수 있었다.

whisker-reinforced glass ceramics", (will be pressed).

참 고 문 헌

1. Mah, N. L. Hecht, D. E. Mccullum, J. R. Hoenigman, H. M. KIM, A. P. Katz and H. A. Lipsitt, "Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)", *J. of Mat. sci.*, 19 (1984) 1191.
2. E. Chason and M.J. Aziz, "Effect of pressure on crystallization kinetics of cordierite glass", *J. of Non-cryst. sol.*, 130 (1991) 204.
3. B. H. Mussler and H. W. Shafer, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 1459.
4. Y. Cheng and D. P. Thompson, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 42 (1989).
5. M. Mccoy and A. H. Heuer, *Ibid.*, 71 (1988) 673.
6. K. Nieszery, K. L. Weisskopf, G. Petzow and W. Pannhorst, "High Technology Ceramics", edited by P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1987) p. 841.
7. I. Wadsworth, J. Wang and R. Stevens, "Zirconia toughened cordierite", *J. of Mat. Sci.*, 25 (1990) 3982.
8. B. S. Han, "Mechanical properties of Si_3N_4 whisker-reinforced glass ceramic", (will be pressed)
9. B. S. Han, "Microscopic characterization of Si_3N_4