FIB 기술을 이용한 SiC_f/SiC 복합체내 휘스커 혼합 기지상의 투과전자현미경 관찰

FIB-assisted TEM observation of whisker-grown matrix in SiC_f/SiC composite

박경환, 조해동, 김원주, 강석민, 류우석, 박지연[3)]
한국원자력연구소 원자력재료기술개발부
박경진, 양준모, 김정우
나노펩종합센터, 한국과학기술원

1. 서론

일반적으로 단미 (monolith) 세라믹스 소재는 취성파괴를 하기 때문에 높은 신뢰성을 요구하는 구조재로로는 장섬유로 강화된 세라믹스 복합체 (SiC_f/SiC)가 주요 고려대상이다. 장섬유 강화 SiC 복합체를 효과적으로 제조할 수 있는 대표적인 공정이 화학침착(chemical vapor infiltration, CVI) 공정이다[1]. CVI 공정은 출발원료를 고온에서 기상화하여 장섬유로 짜여진 공간 (기지상)을 채우므로 복합체의 밀도를 증가시켜 고밀한 복합체를 만드는 방법으로 Si와 C의 비율이 1: 1로 화학조성비가 가장 우수한 복합체를 제조할 수 있다. 하지만 CVI 공정은 침착시간이 느리고 잔류기공이 남는 단점을 갖게 된다 [2]. 이러한 단점을 보완하기 위하여 WA(whisker growth assisted)-CVI 공정이 제시 되었다 [3]. WA-CVI 공정에서는 복합체의 기지상을 채우기 전에 휘스커를 섬유나 섬유번들 주변에 성장을 시켜, 이 휘스커를 이용한 큰 공간의 분할에 의한 기지상 채움 효율의 증가와 휘스커를 새로운 화학침착 자리로 이용하여 침착시간의 단축을 통한 효과적인 기지상 채움 공정을 완성할 수 있다. 그러나 WA-CVI 공정에 의해 완성된 복합체에는 강화를 위한 직경이 10 μm 전후인 섬유, 기지 상, 기지 상에 위치하는 수십 nanometer 직경의 휘스커, 섬유와 기지상간의 인성증진을 위해 섬유에 코팅된 두께가 100~300 nm인 계면층이 존재하는 복잡한 구조를 지니게 된다. 따라서 원하는 부분을 선택하여 미세구조를 관찰하는 하는 것이 매우 어렵다.

이렇게 미세하고, 복잡한 미세구조를 지닌 WA-CVI로 준비된 SiC_f/SiC 복합체의 미세구조를 효과적으로 관찰하는 방법의 하나로 focused ion beam (FIB) 을 이용한 시편의 준비와 투과전자현미경을 이용한 미세구조를 관찰을 수행하였다. 본 연구에서

1) corresponding author, jypark@kaeri.re.kr

는 FIB를 이용한 시편준비 과정에 대한 소개와 주사전자현미경 및 투과전자현미경을 통하여 얻어진 미세구조 분석을 통하여 WA-CVI 공정을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

미세구조 관찰 시편은 SiC 섬유로 직조된 Tyranno-SA (Ube Ind., Japan) 직물을 적층하고, 메탄을 원료로 하여 950℃, 110 torr에서 열분해 탄소를 섬유와 기지상의 계면층으로 증착하여 프리폼을 만든 뒤, 프리폼에 SiC의 원료가스로 MTS (CH_3SiCl_3), 운반가스와 희석가스로 수소를 사용하여 WA-CVI (Whisker growing Assisted CVI) 공정을 이용해 복합체를 제조하였다. 자세한 WA-CVI 공정은 이미 발표된 문헌에 나타내었다 [3]. 이렇게 준비된 시편을 절단하고 한 쪽면을 연마하여 FIB로 가공할 시편을 준비하였다. 가공에 이용된 FIB 장치는 KAIST 나노펩 종합센터가 보유한 네덜란드 FEI 사가 제작한 NOVA 200 이었다. NOVA 200은 SEM column과 FIB column이 모두 설치되어 있으며, Dual beam을 이용하여 FIB 가공 과정 중, SEM 이미지를 동시에 확인 할 수 있다. FIB 가공은 Ga^+이온을 이용하며, 가속전압은 500V~30 KV 범위에서 이용할 수 있다. 가공된 시편은 200 KV TEM (Jeol)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

WA-CVI 공정으로 SiC_f/SiC 복합체를 제조할 때 치밀화 효율을 높이기 위하여 휘스커 성장과 기지상 채움 공정을 반복한다. Fig. 1은 섬유와 섬유사이에 성장한 휘스커의 관찰이 용이하도록 1차로 휘스커를 성장하고 부분적으로 기지상을 일부 채운 뒤 다시 2차로 휘스커를 성장시킨 복합체 시편의 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조이다. 그림에서 볼 수 있듯이 2차 성장공정을 통하여 휘스커들(화살표로 표시)이 잘 성장되어 있음을 알 수 있으며, 원에 나타난 긴 일차원 구조의 입자들은 1차 휘스커 성장공정에 자란 휘스커들 위에 기지상 채움 공정에 기지 상이 증착된 입자들이다. 따라서 기지상 채움 시간을 적절히 조절하면 효과적으로 섬유나 섬유번들로 형성되어 있는 빈 공간을 채울 수 있게 된다. 이렇게 하여 치밀화된 SiC_f/SiC 복합체의 미세구조를 투과전자현미경으로 관찰하기 위하여 FIB를

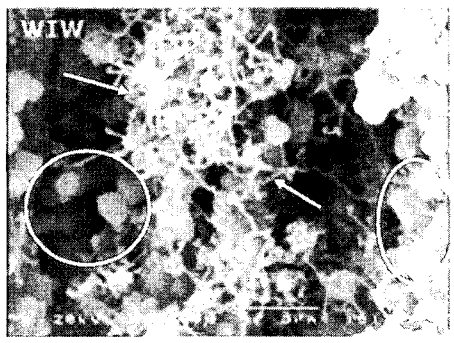

Fig. 1. Scanning electron micrograph of SiC whisker (arrow marks) in SiC_f/SiC composite.

이용하여 시편을 가공하였다. 앞의 서론에서 언급하였듯이 WA-CVI 공정으로 제조한 복합체는 미세하고 다양한 모양을 지닌 SiC 입자들로 구성되어 있다. 따라서 특정부분에 대한 미세구조 관찰을 위해서는 일반적인 ion beam을 이용한 thinning 방법으로는 시편을 정교하게 준비할 수 없다.

Fig. 2는 치밀화된 SiC_f/SiC 복합체를 FIB로 가공하는 동안 각 단계별로 관찰한 시편의 미세구조이다. 섬유와 섬유사이에 채워진 기지상의 미세구조를 관찰하기 위하여 섬유가 나란히 배열된 부분에서 두 섬유가 걸치도록 가공 위치를 선정하고, 시편의 안전한 가공과 취급을 위하여 Pt으로 가공할 부분을 증착시킨다 (Fig. 1(a)). 30 KV의 Ga+ 빔을 관찰하려는 시료의 주변을 양쪽에 조사하여 그림 (b)와 같이 가공한다. 관찰하려는 시료의 두께가 5μm이하가 되면 1차 가공을 멈추고 그림 (c)와 같이 텅스텐 침을 이용하여 관찰하려는 시료만 시편으로부터 적출한다. 이때 시료의 양단과 밑단은 빔을 조사하여 절단하고 텅스텐 침의 끝단에 Pt 증착을 하여 코팅된 Pt와 접착시킨다. 적출된 시료는 Cu mesh에 그림 (d)와 같이 부착시킨다. Cu mesh와 시료는 Pt를 증착하여

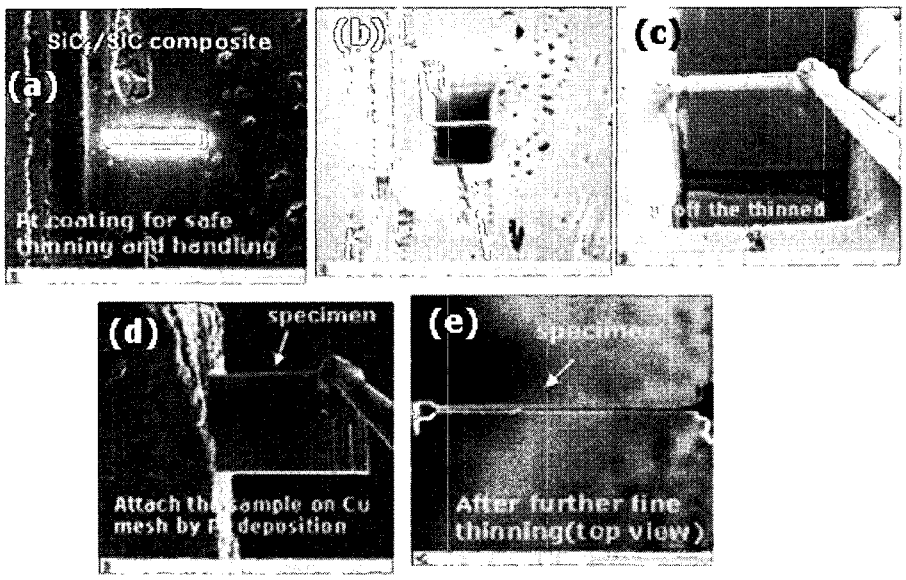

Fig. 2. Thinning procedure of SiC_f/SiC composite usin FIB.

고정시킨다. 고정된 시료는 시료의 두께가 0.1 μm 이하가 될 때까지 2차 미세가공을 수행하여 투과전자현미경 관찰을 위한 시료준비를 완료한다 (Fig. 1 (e)).

Fig. 3은 FIB 가공을 완료한 SiC_f/SiC 복합체 투과전자현미경 관찰 시료의 단면모습이다. 그림에서 볼 수 있듯이 원래 목적한 섬유와 섬유간의 기지 상을 관찰할 수 있도록

세 개가 섬유들과 그 사이에 위치한 기지상이 포함된 시료가 의도대로 잘 준비되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 투과 전자현미경으로 관찰한 Fig. 3에 나타낸 시료의 미세구조 사진이다. 미세한 결정입자들로 이루어진 섬유와 약 300 nm의 계면상 그리고 여러 곳의 구심점을 중심으로 방사상으로 성장한 기지상을 관찰할 수 있다. WA-CVI 법이 아닌 일반적인 CVI 법으로 기지상이 채워지면 섬유를 둘러싸고 있는 계면상을 중심으로 방사상으로 성장하여 적당한 위치에서 서로 만나는 기지상을 관찰할 수 있는 반면, WA-CVI 공정에서는 방사상 성장의 구심점이 여러 곳에 위치함을 알 수 있으며, 이 구심점들은 Fig. 1에서 관찰되었던 휘스커로 생각된다.

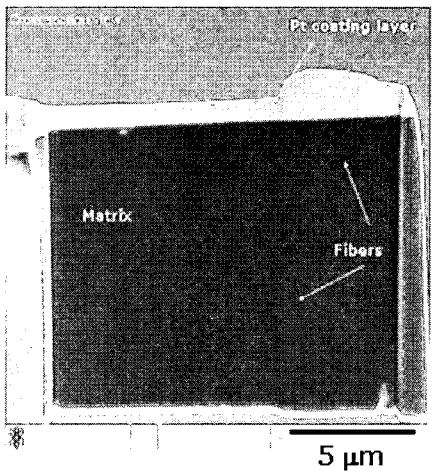

Fig. 3. Cross section of thinned specimen prepared by FIB.

Fig. 4. Transmission electron micrograph of SiC_f/SiC composite showing the matrix phase between fibers.

Summary

10 μm 직경의 섬유, 100~300 nm의 계면층과 50 nm 직경의 휘스커 및 방사상으로 성장한 기지 상으로 구성된 복잡한 SiC_f/SiC 복합체의 의도한 미세구조 관찰을 위해서는 일반적인 ion beam thinning으로는 준비하기 어려운 투과전자현미경 관찰 시료를 FIB를 이용하여 가공하면 쉽게 준비할 수 있었다. 이렇게 준비된 시료로부터 여러 곳의 구심점을 갖고 방사상으로 성장한 기지상을 관찰할 수 있었다.

References

[1] Comprehensive composite materials, edited by A. Kelly and C. Zweben, published by Elsevier (2000).

[2] T. M. Besmann, B. W. Sheldon, R. A. Lowden, and D. P. Stinton, *Science*, 253, (1991) p.1104.

[3] B.J.Oh, Y.J.Lee, D.Jchoi, G.W.Hong, J.Y.Park, and W.J,Kim, J. Am. Ceram. Soc., 84 [1], (2001) p.245