

Si₃N₄ 휘스커 첨가량에 따른 코디에라이트 Glass-ceramics 복합체의 미세구조

논문
7-1-1

A study on the microstructure of cordierite glass-ceramics composites containing Si₃N₄ whisker

한 병 성* . 최 효 상*
(Han Byoung-Sung, Choi Hyo-Sang)

Abstract

Cordierite based glass ceramics has become an electronic substrate material for electronic circuits and the use of whiskers for improving strength and toughness is evident. Pure cordierite containing 15 vol.% silicon nitride were sintered by hot-pressing and it has above 99% density.

Especially, it is assumed that toughening increasing at the more high sintering temperature relevant to the glass phase increasing, as shown in the roughness of the fracture surfaces. It was directionally dependent of whisker direction during processing.

Key Words(중요용어): Whisker(휘스커), Cordierite(코디에라이트), Hot-pressing(열간압연).

1. 서 론

많은 데이터를 저장, 처리하기 위하여 단위칩 당 부품수가 크게 증가하면서 컴퓨터 IC 칩 산업에서 새로운 기판 물질의 개발과 제조공정의 개발등이 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 세라믹스는 쉽게 부서지며 특히 공유결합 세라믹의 경우 고온에서 낮은 파괴인성때문에 그 응용면에서 한계성을 갖고 있다. 그러나 그라스 세라믹스, 특히 화이버 보강 합성 세라믹¹⁾이 신뢰성은 물론 상온과 고온에서 monolithic engineering 세라믹보다 기계적 특성이 우수함으로 최근 크게 관심을 끌고 있다.²⁾

코디에라이트 시스템은 열 및 비유전율 특성이 우수하여 매우 매력적인 물질로 대두되고 있다. 특히 zirconia³⁾ 화이버 첨가에 의한 특성 향상에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 코디에라이트에 화이버

를 첨가하여 기계적 특성을 향상시키는 방법에는 두가지가 있는데 첫째는 용해된 코디에라이트 용액속에 화이버를 첨가시켜 화이버가 용해 되도록 하고 계속적인 담금질을 통하여 과포화된 그라스를 만드는 그라스 세라믹스 제조과정이다. 이 시료에 계속적인 열처리를 해주면 화이버는 기지안에서 새로운 구조를 형성한다.⁴⁾ 둘째 방법은 코디에라이트 분말에 화이버 분말을 섞어서 열처리와 열간압연을 통하여 그라스 상을 형성, 밀도가 높은 코디에라이트 그라스 세라믹스를 얻는 방법이 있다.⁶⁾

위 방법중 두번째 방법은 시료의 기계적 특성을 크게 향상시킬 수 있으나 지금까지 특성 형상에 대한 메카니즘이 규명되어 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 이 방법을 이용하여 225 코디에라이트 분말에 Si₃N₄ 휘스커를 넣어 열간압연과 열처리를 통하여 시료의 기계적 특성을 향상시키었고 특히 Si₃N₄ 휘스커 보강 코디에라이트의 미세조직 특성변화에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

225 코디에라이트(2MgO, 2Al₂O₃, 5SiO₂) 분말(φ:3 μm, ICD group ICO.)을 1400℃의 온도로 녹인후 급냉을 하여 그라스 상을 갖게 하였다. 또한 불밀을 이용

* : 전북대학교 전기공학과
접수일자: 1993년 6월 21일
심사완료: 1993년 10월 29일

하여 직경이 수 μm 이하의 크기를 갖는 분말로 만들었다. 이 분말에 Si₃N₄ 휘스커(β -Si₃N₄, $\geq 1\%$, ICD group ICO.)를 여러 vol.%(0, 5, 10, 15, 20, 25, 30)가 되게 섞어 1000 Psi 압력과 850 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열간압연하여 기판을 제작하였다. 열처리 온도에 따른 그라스의 미세구조 변화를 연구하기 위하여 이들 기판을 870, 920, 970, 1020 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 3시간 동안 그림 1과 같은 과정으로 열처리하여 주었다. 이러한 일련의 시료제작 과정은 참고문헌 8, 9에서 자세하게 설명한 바 있다.

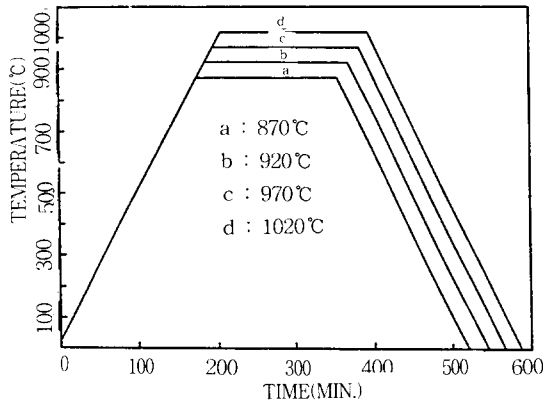


그림 1 열처리 과정

Fig. 1 Diagram of sintering process.

여러 vol.%의 휘스커량과 열처리 온도변화에 따른 시료의 미세구조변화, 특히 휘스커와 코디에라이트 기지간의 접합면에 대한 연구를 위하여 순수 Si₃N₄ 휘스커와 휘스커가 섞여있는 시료를 분말로 만들어 XRD 패턴을 구하여 비교하였고 시료의 표면 표면을 SEM(ISI, WB-6)을 이용하여 관찰하였다. 열처리 온도변화에 따른 그라스 상 형상과 화이버/기지간의 접합층 형성을 TEM을 이용하여 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

휘스커를 포함한 시료에서 코디에라이트 기지안에서 휘스커의 변화를 관찰하기 위한 기본자료를 얻기 위하여 공급처로부터 제공받은 순수 Si₃N₄ 휘스커 분말을 XRD(그림 2)분석을 하였다.

이들 휘스커들은 모두다 β 상의 hexagonal 형태를 갖고 있었으며 그림 3에서 보듯 직경이 0.2에서 0.5 μm , 길이가 2.3~2.5 μm 의 원통형이었고 이들의 aspect ratio는 10~50 정도였다. 코디에라이트 분말을 혼합, 열간압연해서 결정립 상태가 매우 좋고 99% 이상의 밀도를 갖는 코디에라이트를 얻을 수 있었다.

휘스커가 포함되어 있지 않은 시료들의 열처리 온도에 따른 결정 변화 특성을 관찰하기 위하여 X-ray

파우더 패턴(그림4)을 구하였다. 이때 결정상수의 영향을 최소화 하기 위하여 모든 시료들을 분말로 만들어

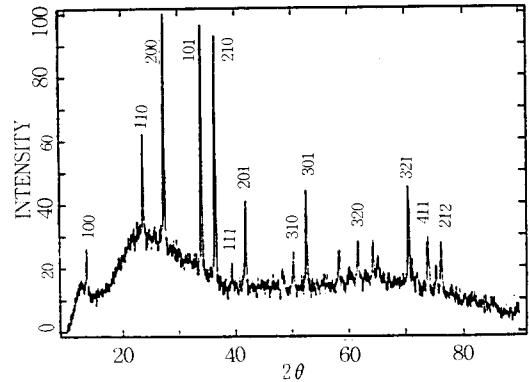


그림 2 Si₃N₄ 휘스커의 X선 회절 패턴

Fig. 2 X-ray powder pattern of Si₃N₄ whisker



그림 3 Si₃N₄ 휘스커의 SEM 사진

Fig. 3 SEM image of Si₃N₄ whisker.

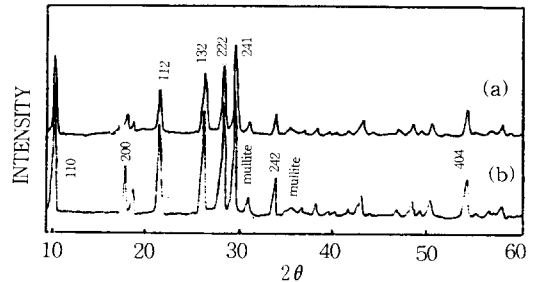


그림 4 휘스커를 포함하지 않은 그라스 세라믹스 분말의 X선 회절 패턴

Fig. 4 X-ray powder patterns of whisker free glass ceramics hot-pressing to (a) 870 $^{\circ}\text{C}$ (b) 1020 $^{\circ}\text{C}$

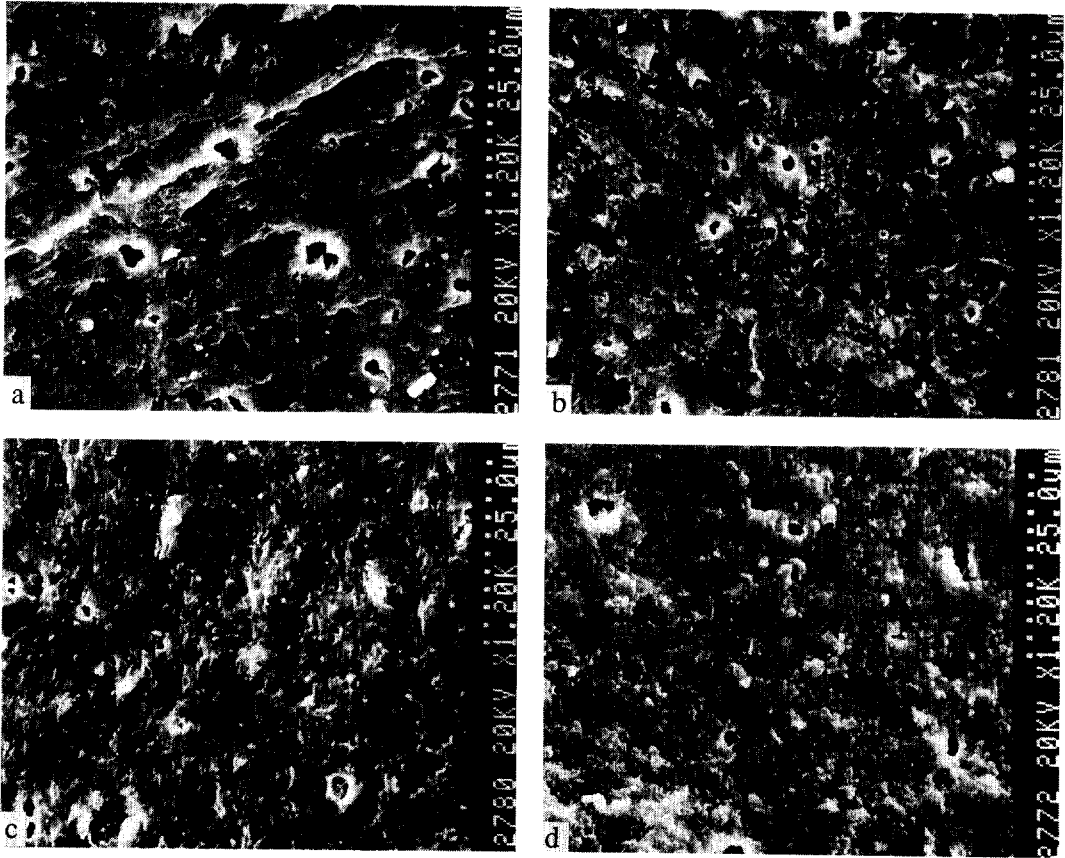


그림 5 휘스커를 포함하지 않은 그라스 세라믹스 파편의 열처리 온도에 따른 SEM 사진

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

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

측정 하였다. 870°C로 열처리한 시료의 X-ray 파우더 패턴(그림4,a)에서 225 코디에라이트는 대부분 그라스 상의 형태로 변형되어 있으며 적은양의 머라이트 상도 발견할 수 있었다. 열처리 온도증가에 따른 분석에서 이들 피크들은 변화가 거의 없이 동일 하였다.

열처리 온도변화에 따른 시료표면의 SEM 이미지(그림5)에서 870°C로 열처리한 경우 매우 큰(그림5,a) 그라스 상을 볼 수 있었으며 열처리 온도가 증가하면서 이러한 결정립의 크기가 더욱 더 커졌다. 이러한 현상은 열처리 온도가 증가하면서 시료의 인성과 강도가 증가하여 기계적 강도가 좋아짐으로서 시료 파괴시 표면의 거칠기가 증가하는 원인이 된다고 사료된다.

휘스커 보강의 경우 X-ray 파우더 패턴은 휘스커가 없는 시료의 X-ray 분석 결과에서와 마찬가지로 225 코디에라이트와 머라이트 피크들로 구성되어 있고 그 외에 β -Si₃N₄의 피크(그림6의 괄호 표시)로 나타났다. 특히 휘스커를 포함한 시료를 열처리를 달리하여 측정해본 바 변화가 없었는데 이는 Si₃N₄ 휘스커가 열처리

에 따라 225 코디에라이트와 화학적으로 결합, 변형되지 않았음을 의미한다.

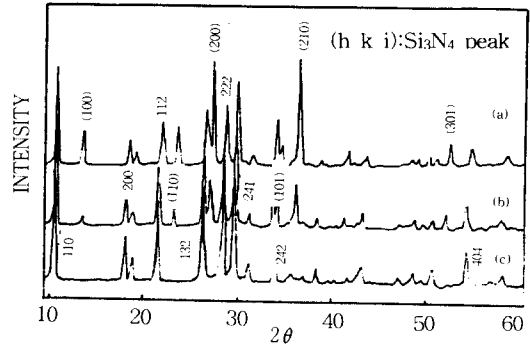


그림 6 휘스커 보강에 따른 그라스 세라믹 분말의 X선 회절 패턴(열처리온도:970°C)

Fig. 6 X-ray powder patterns of glass ceramics with whisker(sintering temp.:970°C)
(a) 0 vol.% (b) 15 vol.% (c) 30 vol.%

서로 다른 양의 휘스커 보강에 따른 시료의 파면의 SEM관찰(그림7)에서 휘스커의 vol.%량이 증가함에 따라 시료의 표면 거칠기가 증가 하였으며 이는 열처리 온도 증가시와 마찬가지로 시료의 기계적 특성 즉 인성과 강도가 증가하고 있음을 시사하여 준다. 특히 파면 형태에서 휘스커의 방향이 표면의 굴곡 형성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있는데 휘스커 방향이 직각인 경우가 수평인 경우보다 표면의 물결 모양이 더욱 강하였다.

870℃의 온도로 3시간동안 열처리한 휘스커가 포함되어 있지 않은 시료의 TEM 관찰 결과 이들 시료는 코디에라이트상과 그라스 상(그림 8, g로 표시된 부분)으로 구성되어 있었다. 이들 그라스 상들은 열처리 온도가 증가하면서 더욱 더 커졌으며 반대로 무정형 코디에라이트의 크기는 감소하였다.

휘스커를 포함한 시료에서는 이들 두 상은 물론 Si₃N₄ 휘스커들이 관찰되었고 특히 이들 휘스커의 단면 사진(그림 9,b)에서도 표면이 손상되어 원형이 아닌

을 알 수 있었다. 이러한 표면 손상은 휘스커 표면에 잔물결과 같은 새로운 표면 형태를 형성시키었으며(그림 9,c) 이 표면 손상은 Si₃N₄와 코디에라이트 기기간에 열간압연과 열처리를 통하여 상호반응과 함께 강한 응력에 의한 것으로 이러한 반응은 두 물질간에 접합층을 형성시키는 원인이 된것으로 생각된다. 920℃로 열처리한 시료에서 휘스커와 기기간에 55 nm정도의 접합층(그림 9,d)이 형성되었으며 TEM을 이용하여 화학분석을 행한 결과 이들 접합층에서 상호 화학 반응은 발견할 수 없었다. 시료제작 과정중 특히 열간압력은 이들 접합층에서 기공을 제거시키었으며 좋은 결합 상태를 얻을 수 있게 하였다. 한편 이러한 좋은 결합이 휘스커의 load-transfer 효과를 증진시켜 주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 코디에라이트 분말에 Si₃N₄ 휘스커를 혼합하여 열간압연과 열처리를 통하여 밀도 99%이상

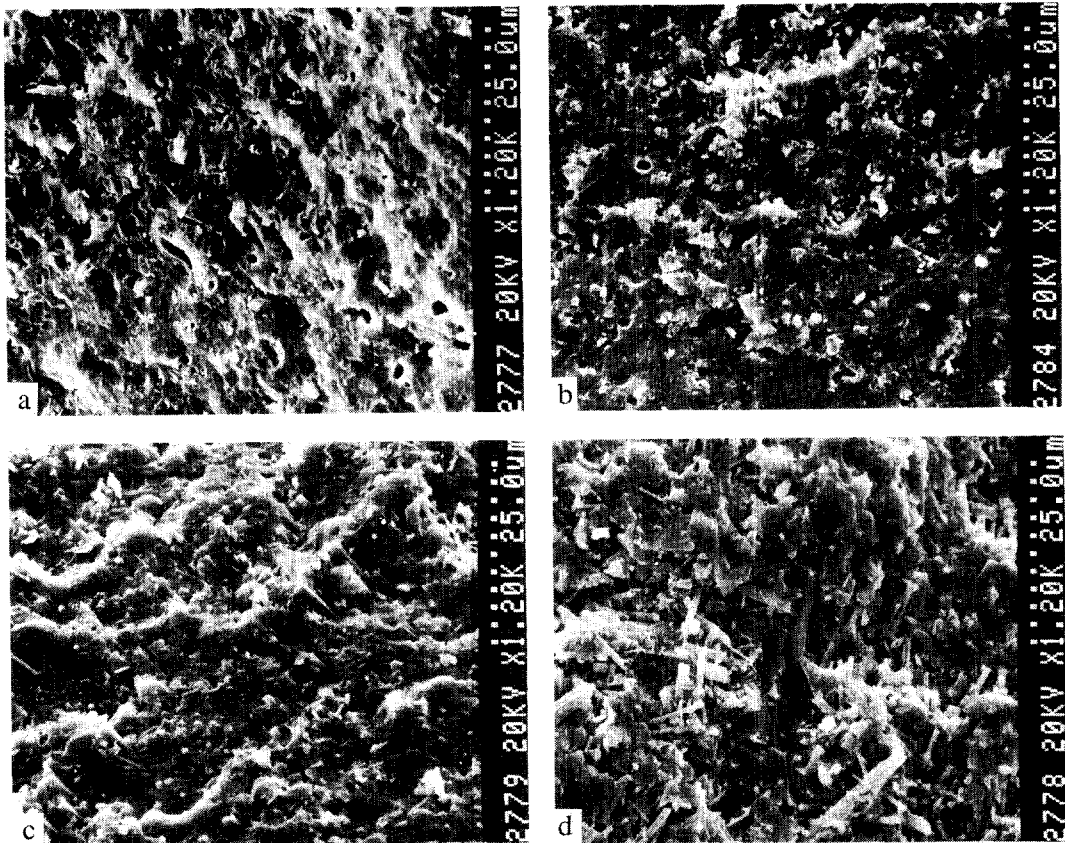


그림 7 휘스커 보강에 따른 그라스 세라믹스 파면의 SEM사진(열처리 온도: 970℃)

Fig. 7 SEM images of fracture surface of glass ceramics with whisker(sintering temp.:97℃)

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

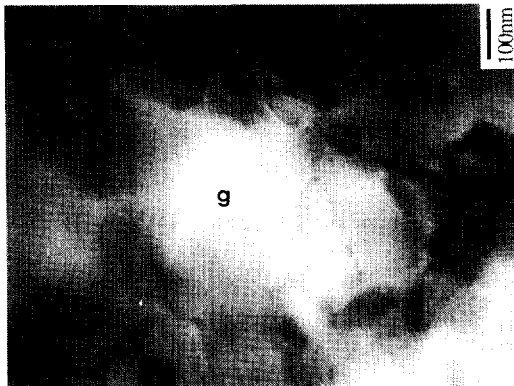


그림 8 글라스 세라믹스의 TEM사진
Fig. 8 TEM image of glass ceramics.

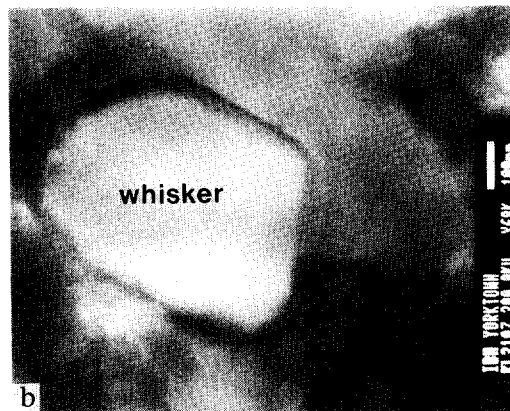
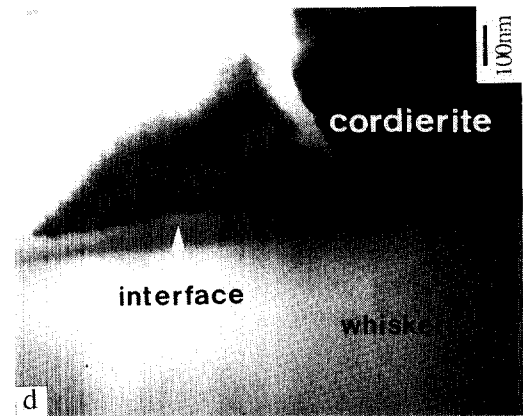
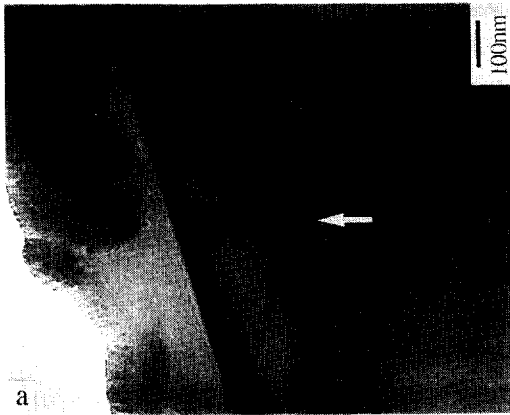
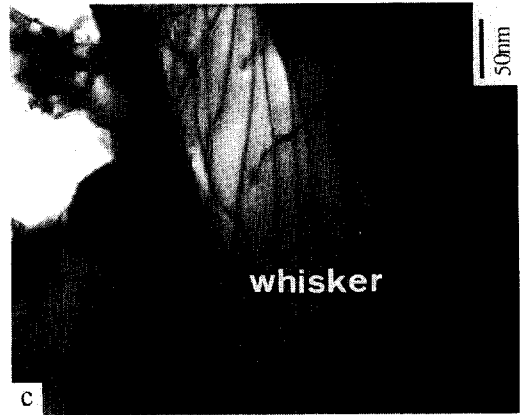


그림 9 휘스커가 포함된 글라스 세라믹스의 TEM사진
(a) 휘스커 변형 (b) 휘스커
(c) 휘스커 단면 (d) 매트릭스/휘스커 접합면

Fig. 9 TEM images of glass ceramics with whisker.
(a) whisker deformation
(b) whisker
(c) whisker cross section
(d) interface of matrix/whisker

하였다. 특히 휘스커량이 25 vol.% 이상이 되는 경우 오히려 시료는 연해졌으며⁸⁾ 파면 형태가 휘스커 방향과 관계가 있음을 알 수 있었다. 휘스커 보강 전, 후 시료의 열처리 온도에 따른 X-ray 분석에서 시료들은 대부분 225 코디에라이트 형태로 남아 있었으며 소량의 머라이트 상도 발견할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Mah, N.L. Hecht, D.E. McCullum, J.R. Hoeningman, H.M. Kim, A.P. Katz and H.A. Lipsitt, "Thermal stability of SiC fibres(Nicalon)", J. of Mat. sci.,

의 좋은 결정의 시료를 얻을 수 있었다. 특히 열처리 증가에 따라 시료의 인성과 강도는 증가 하였으며 이러한 기계적 특성 향상은 파면의 거칠기를 증가시키는 영향을 주기도 하였다.

225 코디에라이트에 Si₃N₄ 휘스커를 보강하는 경우 열처리 온도의 증가와 마찬가지로 기계적 강도가 증가

- 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, M.K. Kim and J.C. Oh, "Mechanical properties of Si₃N₄ whisker reinforced glass ceramic", J. of K.I.E. E.M.E., Vol.5, No.2(1992) 182.
 9. 한병성, 최성환, "Si₃N₄ 휘스커 보강 글라스 세라믹의 미세구조 특성", 대한전기학회 논문지 42권, 9호(1993) 45.

저자소개



한병성

1951년 12월 22일생. 1975년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 전북대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 프랑스 루이파스퇴르 대학(공박). 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립과학연구소)연구원. 1989년 현재 전북대 공대

전기공학과 부교수.



최효상

1967년 2월 21일생. 1989년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 현재 전북대 대학원 전기공학과 석사과정. 주 관심분야는 반도체 및 초전도체임.