

고부피분율 SiC분말 예비성형체의 제조공정과 기계적특성

전경윤 · 이호수 · 홍순형
한국과학기술원 재료공학과

Fabrication Process and Mechanical Properties of High Volume Fraction SiC Particle Preform

Kyung-Y. Jeon, Hyo-S. Lee and Soon-H. Hong

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

(Received November 26, 1999)

Abstract The fabrication process and mechanical properties of SiC particle preforms with high volume fraction ranged 50~71% were investigated to make metal matrix composites for possible applications as heat sinks in electronic packages. The SiC particle preforms with 50~71 vol% of reinforcement were fabricated by a new modified process named ball milling and pressing method. The SiC particle preforms were fabricated by ball milling of SiC particles with single sized of 48 μm in diameter or two different sizes of 8 μm and 48 μm in diameter, with colloidal SiO_2 as inorganic binder in distilled water, and the mixed slurries were cold pressed for consolidation into green compacts. The consolidated green compacts were dried and followed by calcination into final preform. The compressive strengths of calcined SiC particle preforms increased from 20 MPa to 155 MPa with increasing the content of inorganic binder, temperature and time for calcination. The increase of compressive strengths of SiC particle preforms is mainly due to the formation of cristobalite SiO_2 phases at the interfaces of SiC/SiC particles which bridge the interfaces of two neighboring SiC particles.

1. 서 론

최근의 전자공학의 지속적인 발전의 결과로서 소형화와 증대된 집적도, 높은 신호처리가 가능해졌으나 소자의 집적도가 커지고 신호처리의 속도가 빨라짐에 따라 소자로부터 발생하는 열밀도가 급격히 높아졌다. 이로 인하여 소자의 온도상승으로 발생할 수 있는 소자의 수명단축과 신뢰성의 감소, 소자와 전자패키징(electronic packaging)사이의 열팽창계수의 차이로 인하여 소자 및 접합부분의 손상가능성이 높아지게 되었다. 따라서 전자패키징용 소재로서 갖추어야 할 특성은 높은 열전도도, 반도체 칩과 유사한 열팽창계수, 낮은 밀도, 신뢰성 있는 기계적 및 열적특성, 저렴한 제조 및 가공비용으로 정리될 수 있다.^{1,2)} 그러나 기존의 전자패키징용 소재는 이런 모든 요구사항을 충족시킬 수 없었다. Al_2O_3 및 AlN 등의 세라믹계 소재의 경우 4~6 ppm/K의 열팽창계수, 250

W/mK수준의 열전도도 그리고 3.2~3.9 g/cm³의 밀도 등 전자패키징용 소재의 요구특성에 만족하지만 소재자체의 가격이 높고, 복잡한 형상으로서의 가공성이 나쁘고 기계적성질의 신뢰도가 낮은 단점이 있다. 그리고 Cu 및 Mo 등의 금속계 소재의 경우 5~17 ppm/K의 열팽창계수, 400 W/mK수준의 열전도도 그리고 8.9~10.2 g/cm³의 밀도로 비교적 높은 열팽창계수로 인하여 반도체 소자부품의 수명단축을 도래할 수 있고 높은 밀도로 인하여 휴대폰 등의 정보통신기기분야가 발전하고 있는 최근의 발전추세에 역행하는 특성을 나타내므로 앞으로의 전자패키징용 소재로서 적합하지 않다.

최근에는 강화재의 부피분율에 따라서 특성을 자유롭게 조절할 수 있는 설계특성의 장점을 가지고 있는 금속복합재료가 전자패키징용 소재로서 각광을 받고 있다. 이는 SiC와 Al과 같은 저가의 소재를 이용하여 저열팽창계수-고열전도도-저밀도의 특성을 지닌

소재를 개발할 수 있기 때문이다. 그러나 6 ppm/K수준의 열팽창계수 및 130 W/mK수준의 열전도도를 지닌 금속복합재료를 제조하기 위해서는 강화재 부피분율이 50~71 vol% 범위를 갖는 고부피분율 금속복합재료의 제조가 필수적이다. 이에 본 연구에서는 가압침침(pressure infiltration casting, PIC)법을 이용하여 SiCp/Al 금속복합재료를 제조하기 위한 SiC 분말 예비성형체를 볼밀링가압(ball milling and pressing) 방법으로 제조하였으며 제조공정변수에 따른 예비성형체의 압축특성을 평가하여 건전한 고부피분율 예비성형체의 제조공정을 제시하고자 하였다.³⁻⁸⁾

2. 실험방법

그림 1은 고부피분율 강화재 함유 50~71 vol% SiC 분말 예비성형체의 제조공정이다. 본 연구에서 사용된 강화재는 Showadenk사의 평균직경 8 μm 및 48 μm 의 α -type SiC분말과 무기바인더는 SiO₂ colloid를 사용하였다. SiC입자, 종류수, 무기바인더를 직경 5 mm의 Al₂O₃ ball로 12 h동안 혼합하여 slurry상태의 혼합체를 제조하였으며 0.5~3 MPa으로 가압하여 매액을 추출함으로써 성형체를 제조하였다. 성형체의 잔류된 수분의 증발을 제거하기 위하여 0~50 h로 자연건조를 수행하였고 100°C의 drying oven에서 0~27 h로 강제건조공정의 2step 건조공정을 수행하여 SiC 분말 예비성형체의 수분 감소량을 정량적으로 측정하였다. 소성공정은 6°Cmin⁻¹의 heating rate로 800~1200°C의 온도범위에서 2~6 h동안 수행하였다.

강화재부피분율이 70 vol% 이하의 SiC 분말 예비성형체는 48 μm 의 단일입자를 사용하였으며 70 vol%

이상의 SiC 분말 예비성형체는 3 μm /40 μm , 6.5 μm /40 μm , 10 μm /40 μm 및 8 μm /48 μm 으로 혼합하여 SiC 분말 예비성형체를 제조한 후 본 연구에 적합한 강화재 system을 선택하였다. 가압력, 무기바인더 첨가량 및 소성공정조건에 따른 예비성형체의 압축강도를 측정하기 위하여 직경 30 mm, 높이 15 mm의 시편을 제작하여 0.5 mm/min의 cross head speed로 압축강도를 평가하였다. 예비성형체의 미세조직은 OM 및 SEM를 사용하여 예비성형체의 표면관찰을 수행하였고 XRD 분석을 통하여 제조공정 중 첨가되는 무기바인더의 역할을 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. SiC 분말 예비성형체의 제조공정 및 제조장치

3.1.1. 혼합공정 및 가압공정

SiCp/Al 금속복합재료가 heat spreader, microprocessor lids등과 같은 전자패키징용 heat sink 부품으로 응용되기 위해서는 강화재의 부피분율이 50~71 vol%인 금속복합재료를 제조하여야 한다. 따라서 가압침침법으로 금속복합재료를 제조할 경우 강화재부피분율이 50~71 vol%인 SiC 분말 예비성형체를 제조하는 것이 가장 중요하다. 이에 본 실험에서는 70 vol%이하의 SiC 분말 예비성형체는 48 μm 의 단일입자를 사용하였고 70 vol%이상의 SiC 분말 예비성형체는 입자의 적층율을 향상시키기 위하여 입자크기가 3 μm , 6.5 μm , 8 μm , 10 μm , 40 μm 및 48 μm 의 크기가 서로 다른 두 종류의 SiC 분말을 이용하여 강화재 부피분율 70 vol% 이상의 SiC 분말 예비성형체를 제조하고자 하였다. 큰 입자와 작은 입자를 혼합

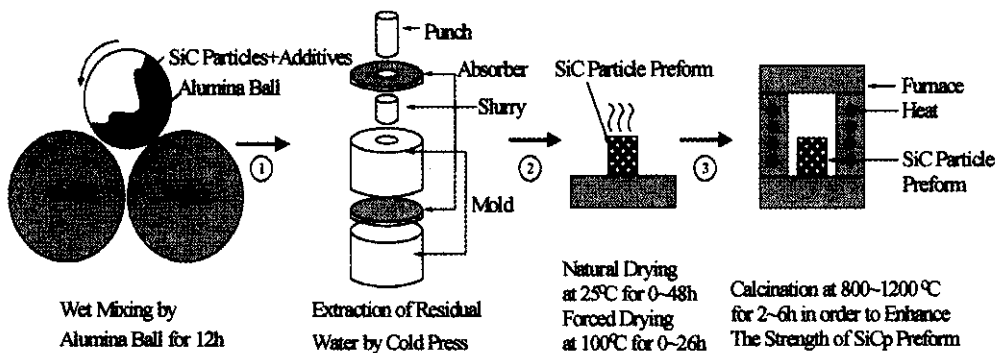


Fig. 1. Fabrication processes of SiC particle preforms by ball milling and pressing method.

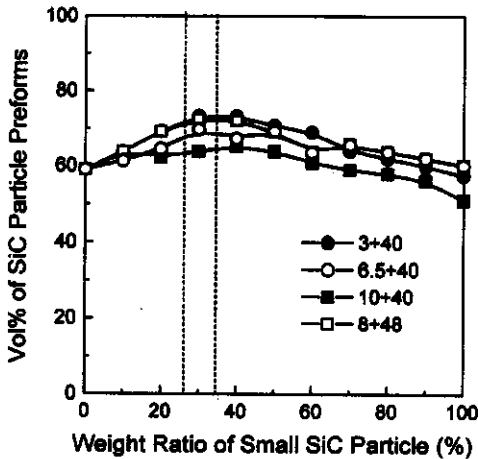


Fig. 2. Variation of volume fraction of SiC particle preform with increasing the content of small SiC particles. Optimum weight ratio of 8 μm and 48 μm SiC particles was 1:2 in order to increase the packing density of SiC particle preforms.

하여 적층시킬 경우 가장 조밀한 구조를 이루는 구조는 큰 입자들의 공극에 작은 입자가 균일하게 충전되는 형상이라고 할 수 있다. 그림 2에서와 같이 크기가 작은 입자를 분류하여 3 μm /40 μm , 6.5 μm /40 μm , 10 μm /40 μm 및 8 μm /48 μm 으로 혼합하여 강화재 부피분율을 측정하여 본 연구에 적합한 분말 혼한 system을 선택하였다. 또한 대부분의 SiC 입자의 혼합비는 작은 입자가 큰 입자의 무게에 약 33%으로 혼합하였을 때 최대의 부피분율이 획득되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 8 μm 와 48 μm 의 크기가 다른 두 종류의 SiC 분말을 1:2의 무게비로 혼합하여 71 vol%의 SiC 분말 예비성형체를 제조하였다. 3 μm 와 48 μm 의 SiC 분말을 혼합하였을 때에도 강화재 부피분율이 70 vol%이상이었으나 3 μm 와 같이 작은 SiC 분말은 서로 뭉쳐지는 특성으로 인하여 금속기지상의 완전한 함침을 저해할 수 있는 요인이 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 가압 함침법으로 사용하기에 적합한 SiC 분말 예비성형체를 제조하기 위하여 8 μm 와 48 μm 의 SiC 분말을 1:2의 무게비로 혼합하여 연구를 수행하였다. 그림 3은 SEM을 이용하여 SiC 분말 예비성형체의 미세조직을 나타낸 것으로 그림 3(a)~(c)는 각각 50~71 vol% SiC 분말 예비성형체의 미세조직을 나타내고 있다. 특히 그림 3(c)는 8 μm 와 48 μm 의 SiC 분말이

서로 균일하게 혼합되어 있는 것을 알 수 있다. 혼합공정에 의하여 무기바인더 (SiO_2)는 SiC 분말사이의 접촉부위에 SiO_2 입자의 응집물을 이루며 잔류하게 되고 적층된 SiO_2 입자의 응집물은 SiC 분말들과 결합하여 SiC 분말입자들을 고정시켜주는 역할을 하므로 SiC 분말예비성형체의 압축강도는 접촉부위에 잔류하는 SiO_2 의 양에 비례한다. 그러나 무기바인더 첨가량이 증가되면 그림 3(d)에 나타낸 바와 같이 SiC 분말사이의 접촉부위에 무기바인더 적층량이 증가하므로 가압함침공정 중에 금속기지상의 함침을 저해하는 요소로 작용할 수 있다. 그림 3(d)는 무기바인더가 3% 첨가된 예비성형체의 미세조직으로 그림 3(a)~(c)의 무기바인더가 첨가되지 않은 예비성형체에 비하여 SiC 분말주위에 SiO_2 가 다량 적층되어 있는 것을 알 수 있었다. 가압함침법으로 금속복합재료를 제조할 경우 가압력에 견디어 예비성형체가 파단되지 않을 정도의 최소한의 무기바인더 함량 선택이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 무기바인더를 0~4%으로 첨가하여 SiC 분말 예비성형체를 제조하였다. 그림 4에서와 같이 상부 및 하부에 흡수체를 설치한 몰드를 설계하여 SiC 분말, 무기바인더 및 증류수의 혼합물을 가압하여 예비성형체를 제조하였다.^{9,10} 상부 및 하부에 흡수체를 부착한 이유는 가압공정 중에 추출되는 무기바인더가 예비성형체의 표면에 잔류되지 않도록 함으로써 금속기지상의 함침이 원활하게 이루어지기 위함이다. 그림 5와 같이 흡수체를 부착하지 않음으로써 발생하는 예비성형체 표면에 잔류된 무기바인더는 금속기지상이 함침되는 경로를 방해함으로써 금속복합재료의 제조를 어렵게 한다. 본 연구에서는 가압력에 따른 SiC 분말 예비성형체의 부피분율을 측정하기 위하여 가압력을 0.5~3 MPa로 하여 그림 6에서와 같이 가압력에 따른 부피분율을 나타내었다. 48 μm 의 SiC 분말을 사용한 50~59 vol% SiC 분말 예비성형체의 경우 가압력이 1 MPa를 전후로 하여 제조할 수 있었으며 8 μm 및 48 μm 의 SiC 분말을 사용한 71 vol% SiC 분말 예비성형체는 가압력 증가에 따른 부피분율의 현저한 증가 없이 비교적 일정한 부피분율을 나타내었다.

3.1.2. 건조공정 및 소성공정

혼합공정 및 가압공정으로 제조된 SiC 분말 예비성형체는 잔류된 수분이 함유하고 있는 상태이기 때



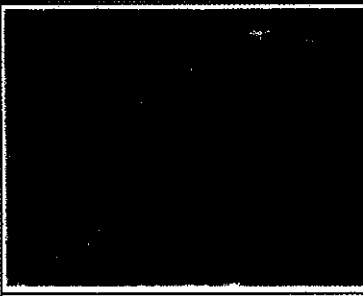
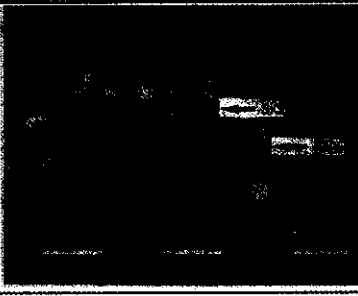
Properties	SiC particle preforms by ball milling and pressing method	
Microstructures		
	(a)	(b)
Inorganic binder (%)	0	0
Particle Size (μm)	48	48
Volume Fraction (vol%)	50	59
Microstructures		
	(c)	(d)
Inorganic binder (%)	0	3
Particle Size (μm)	8+48	48
Volume Fraction (vol%)	71	50

Fig. 3. SEM micrographs of SiC particle preforms fabricated by ball milling and pressing method. Agglomeration of SiO_2 between SiC particles due to the addition of inorganic binder can causes the inadequate infiltration of metal matrix. (a) 50 vol% SiC particle preform (b) 58 vol% SiC particle preform, (c) 71 vol% SiC particle preform, (d) Agglomeration of SiO_2 between SiC particles.

문에 금속기지상이 완전함침될 수 있는 건전한 예비성형체를 제조하기 위해서는 건조공정을 통하여 수분을 완전히 제거하여야 한다. 즉, 예비성형체에 수분이 존재할 경우 소성공정 중에 급격한 수분의 증발이 생겨 예비성형체의 내부에 microcrack이 생성될 가능성이 있고 충분한 건조과정을 거치지 않고 소성공정을 수행하였을 경우 공기중의 water vapor가 강화재의 산화에 심각한 영향을 끼친다고 보고되고 있으므로 충분한 건조과정은 건전한 예비성형체의 제조에 필수적인 공정이다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 건조공정을 대기 중에서 천천히 수분을 증발시키는 자연건조

(natural drying)와 100°C정도의 온도로 유지된 drying oven내에서 수분을 증발시키는 강제건조(forced drying)의 두 단계로 수행하여 가급적 천천히 SiC 분말 예비성형체 내부의 잔류된 수분을 증발시키도록 하였다. 이는 급격한 수분증발에 따른 SiC 분말 예비성형체의 파단을 방지하기 위한 것이다. 이에 본 실험에서는 건조시간에 따른 예비성형체의 무게를 측정함으로써 예비성형체내에서의 수분의 증발경향을 조사함으로써 건조조건을 확립하고자 하였다. 그림 7(a)에서와 같이 자연건조인 경우에는 가압력과는 상관없이 36h이후 예비성형체의 무게변화가 거의 없이 일

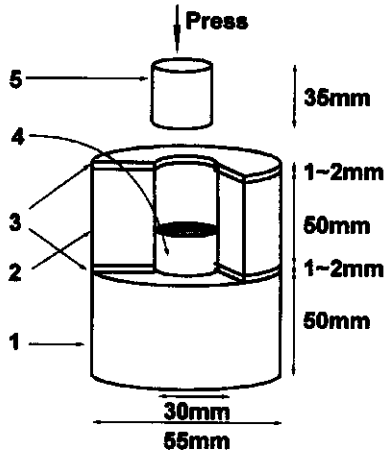


Fig. 4. Schematic drawing of the mold with absorber. (1: bottom die, 2: upper die, 3: absorber, 4: SiC particle preform and 5: punch).

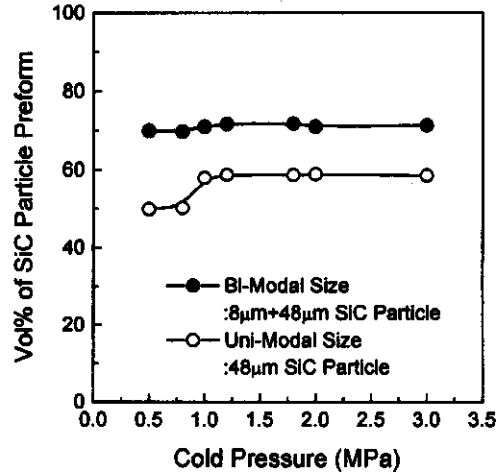


Fig. 6. Volume fraction of SiC particle preforms with varying the cold pressure.

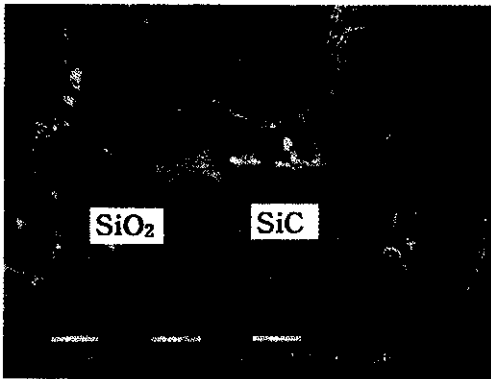


Fig. 5. Agglomeration of SiO₂ on the surface of SiC particle preform during fabricating process of SiC particle preform without the absorber.

정하였으며 강제조건인 경우에는 그림 7(b)에서와 같이 12 h 이후 가압력과는 상관없이 예비성형체의 무게 변화가 거의 없이 일정하였다. 따라서 본 연구에서는 자연조건인 경우 36 h로 충분한 건조시간을 설정하였으며, 강제조건인 경우에는 12 h로 건조시간을 설정하였다.

소성공정은 SiC 분말 예비성형체의 강도를 증가시키는 중요한 공정이다. 그림 8은 1100°C에서 4시간동안 소성한 후의 XRD결과이다. 본 연구에서 무기바인더로 사용한 Colloidal SiO₂는 상온에서 비정질이지만 1100°C~1200°C 온도범위에서 결정화 되어 cristobalite를 형성한다.^{11,12} 따라서 그림 8에서 보는 바와 같

이 소성한 후에 결정화된 SiO₂ peak을 볼 수 있다. 이러한 SiC 입자사이에 결정화된 Si-O-Si의 결합이 형성되므로 SiC 분말 예비성형체의 강도가 증가한다.

3.2. SiC 분말 예비성형체의 기계적특성

본 연구에서는 가압침침법에 필요한 SiC 분말 예비성형체를 제조하기 위하여 SiC 분말 예비성형체의 압축강도를 평가하였다.

강화재 부피분율 50~71 vol%의 SiC 분말 예비성형체에 무기바인더의 첨가량을 0~4% SiO₂로 변화시켜 제조한 예비성형체의 압축강도는 Fig. 9에서와 같이 증가하는 경향을 나타냈고 50 vol% SiC 분말 예비성형체의 압축강도는 10~30 MPa, 59 vol% SiC 분말 예비성형체의 압축강도는 13~60 MPa, 71 vol% SiC 분말 예비성형체의 압축강도는 20~139 MPa으로 평가되었다. 크기가 다른 두 가지 SiC 분말을 사용한 71 vol% SiC 분말 예비성형체의 압축강도가 50 vol% 및 59 vol% SiC 분말 예비성형체의 압축강도에 비하여 2배 이상 증가하였으며 이는 SiC 분말사이의 접촉면이 증가되어 압축강도가 높게 나타나는 것으로 판단된다. 무기바인더를 0~4%로 첨가함에 따라 71 vol% SiC 분말 예비성형체의 압축강도는 20~139 MPa으로 약 6배 이상 증가하였으며 이는 SiC 분말사이에서 잔류된 무기바인더가 소성공정을 통하여 SiC 분말사이를 고정시켜주는 역할을 하기 때문이며 특히, 두 가지의 크기가 다른 입자를 사용

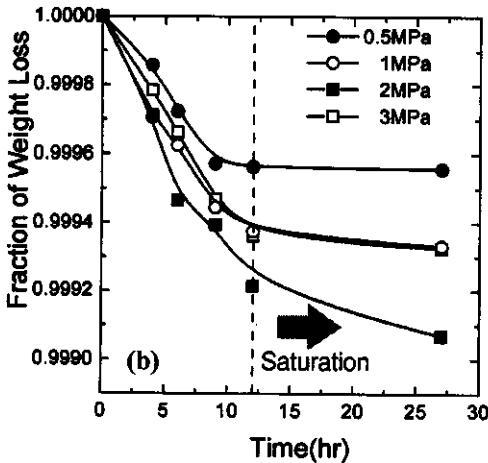
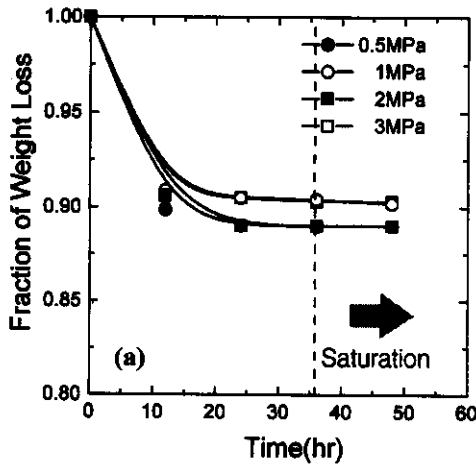


Fig. 7. Fraction of weight loss of the residual water in SiC particle preforms with varying the drying time. (a) Natural drying, (b) forced drying.

한 71 vol% SiC 분말 예비성형체의 경우 그 효과는 50 vol % 및 59 vol% SiC 분말 예비성형체에 비하여 증가된다. 즉, 50~59 vol% SiC 분말 예비성형체에 비하여 71 vol% SiC 분말 예비성형체에 대한 무기바인더 첨가영향이 컸으며 이는 71 vol% SiC 분말 예비성형체가 크기가 다른 두 가지 입자를 혼합하여 제조하였으므로 SiC 분말과 SiC 분말의 계면면적이 50~59 vol% SiC 분말 예비성형체에 비하여 크기 때문이다.

본 연구에서는 SiC 분말 예비성형체의 소성공정 영향을 분석하기 위하여 소성공정변수를 소성온도 800~1200°C 및 소성시간 2~6 h로 하여 수행하였다. 그림 10(a) 및 10(b)에서 보는 바와 같이 소성온도 1200

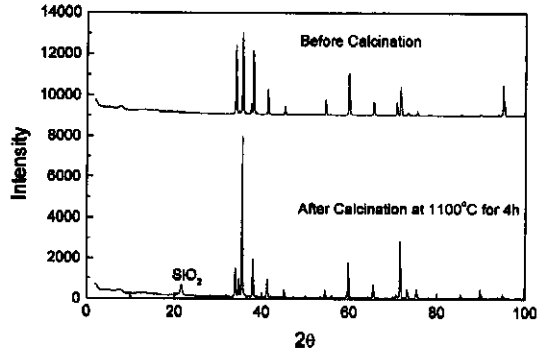


Fig. 8. XRD analyses of loose SiC particles and SiC particle preform mixed with 3% SiO₂ at 1100°C for 4 hours.

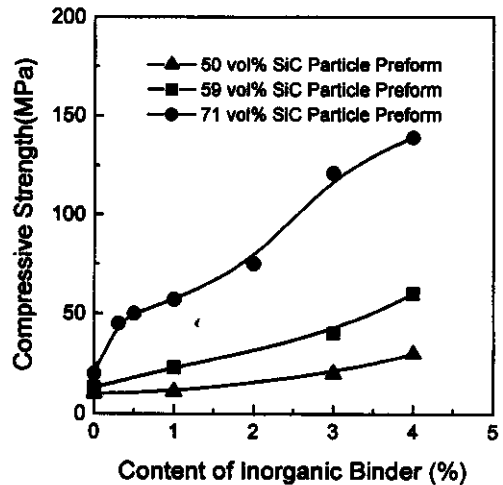


Fig. 9. Compressive strength of SiC particle preforms with the content of inorganic binder.

°에서는 예비성형체의 압축강도가 155 MPa의 최대로 증가하였으며 이는 800°C~1100°C의 소성온도조건보다 무기바인더의 결정화가 충분히 발생하였기 때문이다. 그러나 소성온도가 증가함에 따라 SiC 입자의 산화반응이 발생하는데 SiC 입자의 산화반응은 600°C에서부터 발생하기 시작하여 식 (1)에서와 같이 1100°C 이상에서부터 급격한 산화반응이 발생한다.



SiC 입자의 표면에 생성되는 산화피막은 금속기질이 함침될 때 함침경로를 방해하여 기공을 유발시키므로 금속복합재료의 열적특성 및 기계적특성의 감

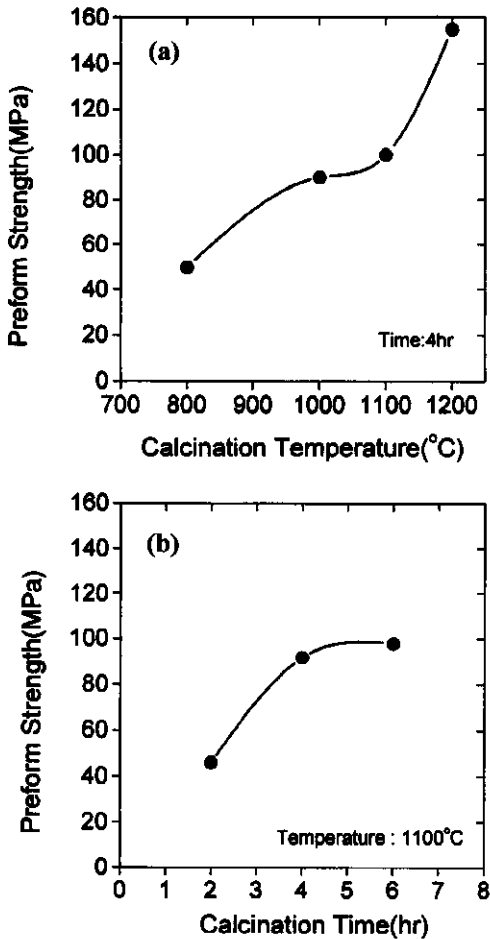


Fig. 10. Variation of compressive strengths of 71 vol% SiC particle preforms with calcination time and calcination temperature. (a) Compressive strengths of SiC particle preforms with calcination times at 1100°C, (b) compressive strengths of SiC particle preforms with calcination temperatures for 4 h.

소를 유발한다. 따라서 최적의 예비성형체 제조를 위한 소성온도를 1100°C로 확립하였다. 1100°C에서 2~6h동안 소성한 SiC 분말예비성형체의 압축강도는 4시간 이후 100 MPa의 비교적 일정한 압축강도를 보였으며 이는 무기바인더의 결정화가 충분히 발생한 것으로 판단된다.

4. 결 론

볼필링가압법을 이용한 예비성형체의 제조공정 및

무기바인더 첨가량과 기계적특성의 상관관계를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 볼필링가압법을 이용하여 50~71 vol% SiC 분말 예비성형체를 제조할 수 있었다. 70 vol% 이하의 SiC 분말 예비성형체는 48 μm 의 단일입자를 사용하였고 70 vol%이상의 SiC 분말 예비성형체는 입자의 적층율을 향상시키기 위하여 3 $\mu\text{m}/40 \mu\text{m}$, 6.5 $\mu\text{m}/40 \mu\text{m}$, 10 $\mu\text{m}/40 \mu\text{m}$ 및 8 $\mu\text{m}/48 \mu\text{m}$ 의 강화재 system을 혼합하여 강화재 부피분율을 측정된 결과 8 $\mu\text{m}/48 \mu\text{m}$ 의 강화재 system이 최대의 부피분율을 나타내었다.

2. 본 연구에서는 급격한 수분증발에 따른 SiC 분말 예비성형체의 파단을 방지하기 위하여 자연건조(natural drying)와 강제건조(forced drying)의 두 단계로 수행하여 미세 crack의 형성을 방지하였다. 자연건조인 경우 상온에서 36 h, 100°C의 drying oven에서 12 시간 강제건조한 경우 미세 crack이 없는 건전한 예비성형체 제조가 가능하였다.

3. 소성온도 800~1200°C으로 4시간동안 소성한 SiC 분말 예비성형체의 압축강도는 45~155 MPa으로 평가되었으며 소성온도 1100°C에서 소성시간 2~6 h로 소성한 SiC 분말 예비성형체의 압축강도는 42~100 MPa으로 평가되었다. 첨가된 무기바인더는 1100~1200°C의 소성하여 결정화된 cristobalite를 형성함으로써 SiC입자와 SiC 입자사이의 결합력을 증가시키므로 SiC 분말 예비성형체의 강도증가에 기여한다.

4. SiO₂ 무기바인더의 첨가량을 0~4% 증가시킴에 따른 예비성형체의 압축강도 평가결과 50~59 vol% SiC 분말 예비성형체보다 71 vol%의 경우 압축강도의 증가가 더 크게 나타났다. 그 이유는 크기가 다른 두 가지 입자를 혼합하여 제조한 71 vol% SiC 분말 예비성형체의 SiC/SiC 입자 사이의 계면 면적이 50~59 vol% SiC 분말 예비성형체의 SiC/SiC 입자 사이의 계면 면적보다 증가하였기 때문으로 분석되었다.

참 고 문 헌

1. Carl Zweben: JOM, July (1992) 15.
2. M. K. Premkumar, W. H. Hunt and R. R. Sawtell: JOM, July (1992) 24.
3. Jeng-Maw Chiou, D. D. L. Chung: J. Mater. Sci., 28 (1993) 1135.
4. Tralph K. Iler: *The Chemistry of Silica (Solubility, Polymerization, Colloid And Surface Properties and*

- Biochemistry*), A Wiley-Interscience Publication (1987).
5. 朴翊旻, 金富燮: Bulletin of the Korean Institute of Metal and Materials, **9** (1996) 112.
 6. 李浩仁: Bulletin of the Korean Institute of Metal and Materials, **9** (1996) 89.
 7. J. I. Song, Y. C. Yang and K. S. Han: J. Mater. Sci., **31** (1996) 2615.
 8. Glenn W. Schiefelbein: Modern Casting, September (1988) 44.
 9. 이효수, 전경윤, 홍순형, “고부피분율 SiC분말함유 예비성형체 제조장치 및 제조방법”, 특허출원번호 98-15198.
 10. Hyo S. Lee, Kyung Y. Jeon and Soon H. Hong: “Apparatus for Fabricating High Volume Fraction SiC Particulate Preform and Fabrication Process”, US Patent 09/300,122.
 11. Kyung Y. Jeon, Hyo S. Lee and Soon H. Hong: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **5**(3) (1998) 184.
 12. R. H. Smellie and V. K. Lamer: J. Colloid Interface Science., **23** (1958) 589