

## 방전플라즈마 소결법을 이용한 ZnS-SiO<sub>2</sub> 복합재료의 제조와 기계적 특성

신대훈 · 김길수 · 이영중 · 조 훈<sup>a</sup> · 김영도\*

한양대학교 재료공학부, <sup>a</sup>한국생산기술연구원 나노소재팀

### Fabrication of ZnS-SiO<sub>2</sub> Composite and its Mechanical Properties

Dae Hoon Shin, Gil-Su Kim, Young Jung Lee, Hoon Cho<sup>a</sup> and Young Do Kim\*

Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

<sup>a</sup>Nano Material Team, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-800, Korea

(Received November 26, 2007; Accepted December 24, 2007)

**Abstract** ZnS-SiO<sub>2</sub> composite is normally used for sputtering target. In recent years, high sputtering power for higher deposition rate often causes crack formation of the target. Therefore the target material is required that the sintered target material should have high crack resistance, excellent strength and a homogeneous micro-structure with high sintered density. In this study, raw ZnS and ZnS-SiO<sub>2</sub> powders prepared by a 3-D mixer or high energy ball-milling were successfully densified by spark plasma sintering, the effective densification method of hard-to-sinter materials in a short time. After sintering, the fracture toughness was measured by the indentation fracture (IF) method. Due to the effect of crack deflection by the residual stress occurred by the second phase of fine SiO<sub>2</sub>, the hardness and fracture toughness reached to 3.031 GPa and 1.014 MPa · m<sup>1/2</sup>, respectively.

**Keywords :** ZnS-SiO<sub>2</sub>, Spark plasma sintering, High energy ball-milling, Fracture toughness

### 1. 서 론

상변태형 광기록매체는 기본적으로 텔루륨(Te) 또는 안티모니(Sb)의 합금인 기록층과 이를 보호하는 유전체층, 반사층의 기본구조로 구성되어 있다<sup>1)</sup>. 이러한 광기록매체는, rewritable compact disk(CD-RW)<sup>2)</sup>, random access memory digital video disk (DVD-RAM)<sup>3,4)</sup> 그리고 rewritable DVD(DVD-RW)<sup>5)</sup> 등으로 사용된다. 이 중, 유전체층은 기록층의 레이저 빔 흡수율을 높이고, 결정상과 비결정상 사이의 굴절율을 증폭시켜 재생신호의 크기를 증가시키는 동시에 기관의 열변형을 억제하는 역할을 한다<sup>6)</sup>. 일반적으로 유전체 층을 형성하는 재료로 ZnS 타겟을 많이 사용하고 있다.

현재 광기록매체의 수요증가에 따른 생산성 향상을 위해 고풍력 스퍼터의 사용이 일반화되었다. 하지만, 고풍력 스퍼터의 사용으로 인해 스퍼터 타겟에

지속적인 열적 · 기계적 충격이 가해지고, 이로 인해 균열이 발생하고 전파되어 결국 타겟의 수명을 단축시킨다. 때문에, 타겟은 높은 균열저항성과 우수한 강도 그리고 균일한 미세조직을 가져야 한다. 특히 타겟은 높은 밀도가 요구되는데 이는 소결체 내부에 존재하고 있는 기공이 스퍼터 공정 중 식각됨에 따라 기공 속에 포집 되어있던 불순물이 스퍼터의 진공환경에 악영향을 미치기 때문이다<sup>6)</sup>. 하지만, 일반적인 소결법으로는 높은 소결밀도의 확보와 결정립 제어가 어렵다<sup>7,8)</sup>.

따라서 본 연구에서는 ZnS의 수명연장과 우수한 기계적 특성을 가지는 고밀도 소결체의 제조를 목적으로 한다. 우선 기계적 특성 향상을 위해 이차상으로 SiO<sub>2</sub>를 첨가하고, 고에너지 볼 밀링을 수행하여 입자미세화와 높은 혼합도를 가진 복합분말을 제조하고자 하였다. 이러한 복합분말은 방전플라즈마 소결법을 이용하여 소결하였으며, 소결시편은 압침법을

\*Corresponding Author : [Tel : +82-2-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

이용하여 경도 및 파괴인성 값을 구하여 기계적 특성평가를 수행하였다.

### 2. 실험방법

복합분말의 제조를 위해 사용된 ZnS와 SiO<sub>2</sub> 원료분말에 대해 표 1에 나타내었다. 이 두 분말을 ZnS(80 mol%)와 SiO<sub>2</sub>(20 mol%)가 되도록 칭량하였다. 칭량된 분말은 3-D mixer(Turbula GmbH, Germany)를 사용하여 60 rpm에서 10시간 단순 혼합하였고, Attritor(Union Process Co. Ltd, USA)를 사용하여 1~20 시간 동안 고에너지 볼 밀링하였다. 볼 밀링한 복합분말은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)를 이용하여 비표면적 측정을 하였다. 이렇게 제조된 복합분말은 내경 20 mm의 카본몰드에 각각 4 g씩 장입하여 100°C/min의 승온속도로 700~1200°C의 범위까지 승온한 후 5분간 소결하였다. 이때 소결압력은 30~90 MPa 범위로 가압하였으며 진공분위기에서 소결하였다. 소결체는 표면을 연마한 후 먼저 황산과 증류수를 1:9의 비율로 희석한 용액을 사용하여 10~15초간 에칭한 후 질산과 증류수를 1:9로 희석한 용액에서 10~15초간 에칭하였다. 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

경도는 비커스경도기(HM-123, Akashi Corporation, Japan)를 사용하여 9.8 N의 하중으로 압입 후 10초간 유지하여 측정하였고, 압흔의 대각선 길이와 발생한 균열의 길이 그리고 경도값의 상관관계에 관한 Niihara equation(식 1)<sup>12,13)</sup>을 사용하여 파괴인성을 계산하였다.

$$K_{IC} = 0.203(c/a)^{-3/2} a^{1/2} Hv \tag{1}$$

여기서 a는 압흔의 대각선 길이의 1/2, c는 압흔의 중심에서 균열의 끝까지의 길이를 의미한다.

Table 1. Characteristics of raw powder

	ZnS	SiO <sub>2</sub>
Mean particle size	5 μm	10 μm
Particle shape	Spherical	Irregular
Purity	99.99%	98%
Vendor	CERAC Co., USA	STREM CHEMICALS Co., USA

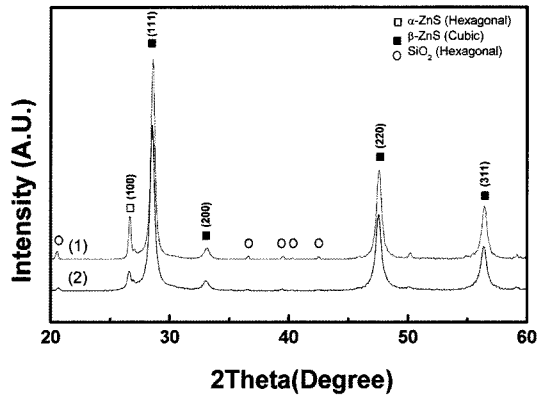


Fig. 1. XRD patterns of powders; (1) is simple mixed powder and (b) is 10h powder.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 단순혼합분말(1)과 10시간 볼밀링분말(2)에 대한 X선 회절분석(X-ray diffractometer, XRD) 결과이다. 이 결과에 따르면 단순혼합분말과 10시간 볼밀링분말 모두에서 결정방향지수 (111), (220), (311)의 피크를 확인 할 수 있으므로 혼합분말내의 ZnS의 결정구조가 단순입방정체인 β-ZnS임을 알 수 있다. 10시간 볼밀링분말의 경우 입자미세화의 결과에 의해 각각의 피크의 강도가 낮아지고 폭이 넓어짐을 확인 할 수 있으며 Hall-Williamson eq.<sup>16)</sup>을 사용하여 계산한 ZnS의 평균 결정립크기는 단순혼합분말의 경우 약 40 nm이고, 10시간 볼밀링분말은 약 20 nm로 계산되었다.

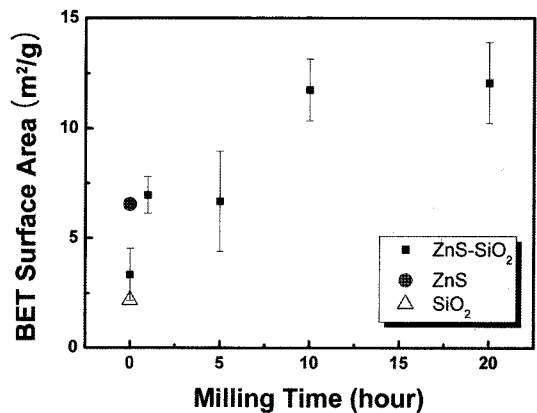


Fig. 2. BET surface Area of ZnS-SiO<sub>2</sub> powder with various ball-milling time.

XRD 피크를 이용한 결정립 크기계산에서 확인된 고에너지 볼밀링에 의한 결정립 미세화에 대해 밀링 시간 증가에 따른 영향을 정량적으로 관찰하기 위해 비표면적을 측정하여 그림 2에 나타내었다. 원료분말 ZnS와 SiO<sub>2</sub>의 비표면적은 각각 6.54 m<sup>2</sup>/g과 2.19 m<sup>2</sup>/g의 값을 가지며 단순혼합분말의 경우 3.35 m<sup>2</sup>/g로 측정되었다. 밀링시간이 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 보이며 10시간 이후 11.75 m<sup>2</sup>/g에서 정상상태에 이르는 것으로 관찰되었다.

일반적으로 ZnS 및 ZnS계 복합재료의 소결은 가압 성형법(Hot Pressing, HP)에 의해 이루어지고 있다<sup>14)</sup>. 2차 분산상인 SiO<sub>2</sub>가 모재와 반응하지 않는 불활성 상으로 소결물질의 유효 부피를 감소시키며 2차상 주위의 기지상에서 소결응력에 반대되는 응력장이 형성되어 치밀화를 억제하고 기지상을 이루는 물질의 확산을 방해하므로 물질의 이동이 어려워져서 완전히 치밀화된 소결체를 얻기가 매우 힘들다<sup>10)</sup>. 따라서, 본 연구에서는 높은 소결밀도를 얻기위해 방전플라즈마 소결법을 사용하였다. 비표면적측정결과 고에너지 볼밀링에 의한 입자미세화의 최적의 조건인 10시간 볼밀링분말과 소결체의 기계적특성을 비교하기 위한 단순혼합분말을 소결밀도 99% 이상의 복합재료로 제조하였으며, 각 혼합분말시편을 방전플라즈마 소결후 소결체의 기계적 특성을 그림그림 5에 나타내었다. 10시간 볼밀링분말의 경우 2차 분산상이 단순혼합분말 소결체보다 더 미세하고 균일하게 분포하고 있으므로 2차상에 의한 소결억제 형상이 더 크게 작용하여 더 높은 소결조건을 요구한다<sup>9)</sup>.

소결전후에 모재의 상변화를 관찰하기 위해 소결

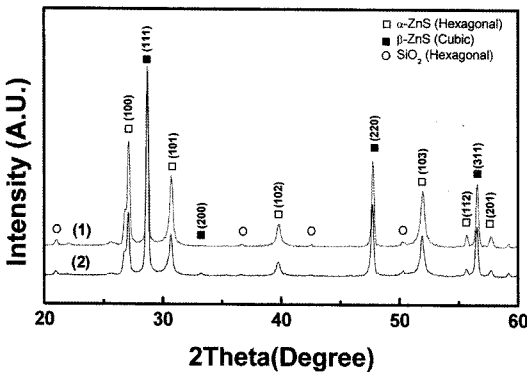
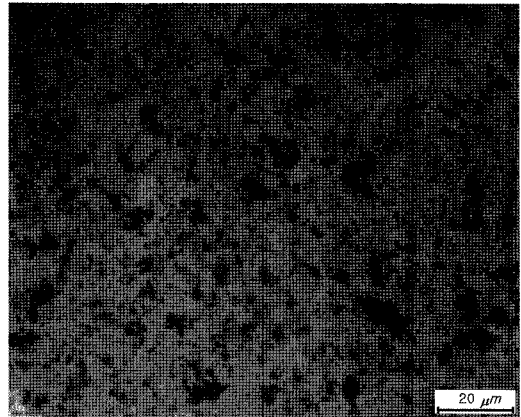
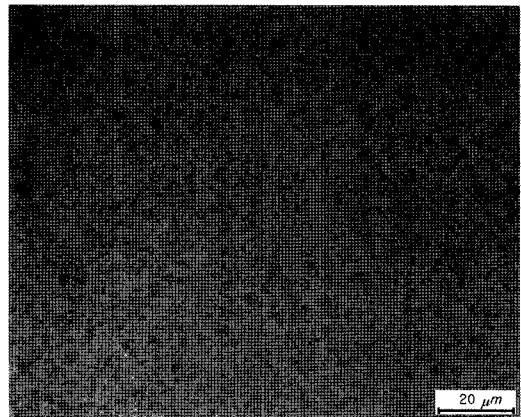


Fig. 3. XRD patterns of sintered bodies; (1) is simple mixed powder and (2) is 10h powder.



(a)



(b)

Fig. 4. Microstructure of sintered samples from (a) ZnS-SiO<sub>2</sub> powder mixed for 10 h and (b) ZnS-SiO<sub>2</sub> powder ball-milled for 10 h; The bright area is ZnS and the dark area is SiO<sub>2</sub>.

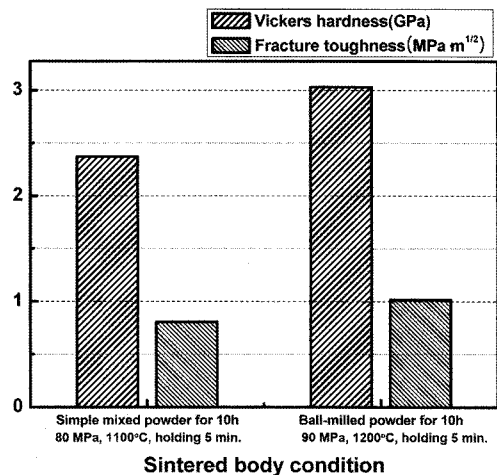
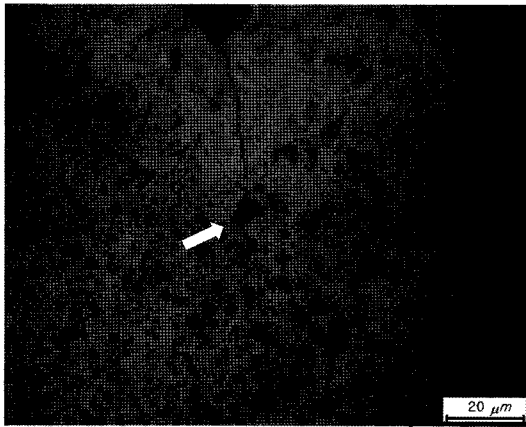


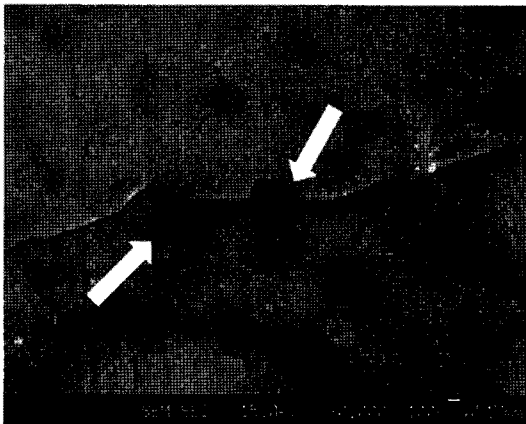
Fig. 5. Mechanical properties of sintered bodies.

체를 XRD 상분석하여 그림 3에 나타내었다. 그림 1의 결과와 비교해 입방정계의 결정구조를 가지는  $\beta$ -ZnS의 (111), (220), (311) 피크는 감소하였고, (100), (101), (102), (103) 피크는 상대적으로 증가하였다. 이는 육방정계의 결정구조를 가지는  $\alpha$ -ZnS에 해당하는 피크이므로 소결과정에서 상변태가 일어난 결과이다<sup>6)</sup>.

그림 4에서 (a)는 단순혼합분말 소결체, (b)는 10시간 볼밀링분말 소결체에 대한 미세조직 사진을 나타내었다. 단순혼합분말 소결체의  $\text{SiO}_2$ 는 상대적으로 조대하고 불균일한 분포를 보여주는 반면, 10시간 볼밀링분말의 소결체에서는 보다 미세하고 균일한 분



(a)



(b)

Fig. 6. OM (a) and FE-SEM (b) observations of the microstructure showing indentation crack propagations in sintered samples from (a) ZnS-SiO<sub>2</sub> powder mixed for 10h, and (b) ZnS-SiO<sub>2</sub> powder ball-milled for 10h.

포를 관찰할 수 있다. 이러한 미세조직의 차이가 소결체의 기계적특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 비커스 경도와 파괴인성을 측정하여 그림 5에 나타내었다. 비커스 경도시험을 통해 얻은 압흔의 대각선 지름과 균열의 길이 그리고 경도값으로 식 (1)을 통해 파괴인성값을 계산하였으며 그 결과 순수 ZnS의 파괴인성은 0.47 MPa·m<sup>1/2</sup><sup>15)</sup>, 단순혼합분말 소결체는 0.805 MPa·m<sup>1/2</sup> 그리고 10시간 볼밀링분말 소결체는 1.014 MPa·m<sup>1/2</sup>의 값을 얻었다. 그림 6에서 나타낸 바와 같이 2차 분산상을 첨가한 단순혼합분말 소결체(a)와 10시간 볼밀링한 소결체(b)에서 균열이 전파되는 도중  $\text{SiO}_2$ 에 의해 형성된 잔류응력의 영향으로  $\text{SiO}_2$ 주위를 돌아가는 현상을 보여주고 있다. 이는 분산상에 의한 균열의 편향현상으로 설명할 수 있다<sup>11)</sup>. 그림 4(b)과 같이  $\text{SiO}_2$ 가 보다 더 미세하고 균일하게 분포된 미세조직을 가지는 10시간 볼밀링분말 소결체의 경우 모재에 발생된 균열이 전파될 때  $\text{SiO}_2$ 에 의해 균열전파가 방해될 기회를 증대시켜 보다 효과적으로 균열전파를 억제하므로 복합재료의 기계적 특성을 향상시켜 그림 5에서의 결과와 같이 10시간 볼밀링분말 소결체가 단순혼합분말 소결체보다 높은 파괴인성을 갖게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 ZnS와  $\text{SiO}_2$ 원료분말을 사용하여 고에너지 볼밀링 공정을 통해 분말입자가 미세하고 균일하게 혼합된 ZnS(80% mol)- $\text{SiO}_2$ (20 mol%)복합분말을 제조 하였으며, 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 99% 이상의 진밀도를 가짐과 동시에 파괴인성이 증진된 복합재를 제조하였다. ZnS-SiO<sub>2</sub>의 복합재료는 균열편향현상에 의해 강화됨을 미세조직 관찰을 통해 확인하였고, 이는 고에너지 볼밀링에 의한 입자미세화와 혼합도 향상이 복합재료의 기계적 특성을 증진시킴을 경도값과 파괴인성측정을 통해 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2007년도 산업자원부의 재원으로 한국생산기술연구원의 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. M. Horie, T Ohno: Thin Solid Films, **278** (1996) 74-81.
2. Y. Kageyama, H. Iwasaki, M. Harigaya and Y. Ide: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 500.
3. M. Terao, A. Hirotsune, Y. Miyauchi, M. Miyamoto, T. Nishida and K. Andoh: Proc. SPIE, **3109** (1997) 60.
4. G. F. Zhou: Mater. Sci. Eng. A, **304-306** (2001) 73-80.
5. H. J. Borg and J. P. Duchateau: Proc. SPIE, **3109** (1997) 20.
6. T. Ueno and Y. Noguchi: U.S. Patent 6,656,260 (2003) 1-8.
7. W. Luan, L. Gao, H. Kawaoka, T. Sekino and K. Niihara: Ceram. Int., **30** (2004) 405-410.
8. P. P. Choi, J. S. Kim, O. T. H. Nguyen, D. H. Kwon, Y. S. Kwon and J. C. Kim: Mater. Sci. Eng. A, **449-451** (2007) 1119-1122.
9. W. H. Rhodes: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 19-22.
10. M. N. Rahaman and L.C. De Jonghe: J. Am. Ceram. Soc., **70(12)** (1987) c348-c351.
11. J. Selsing: J. Am. Ceram. Soc., **44(8)** (1961) 419.
12. K. Niihara and R. Morena: Fracture mechanics of solid, Penn. State College, (1981).
13. Y. Suzuki and K. Niihara: Intermetallics, **6** (1998) 7-13.
14. Y. D. Kim, K. Sonezaki, H. Maeda and A. Kato: J. Mat. Sci., **32** (1997) 5101-5106.
15. S. Donald, Farquhar, Rishi Raj, and S. Leigh Phoenix: J. Am. Ceram. Soc., **73(10)** (1990) 3074-80.
16. G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metal., **1** (1953) 22.