

기관재료로서의 몰라이트-코디어라이트 복합재료에 관한 특성

김경용·김윤호·정형진·김석수*·김병호*

한국과학기술 연구원 세라믹스 연구부

*고려대학교 재료공학과

(1989년 12월 26일 접수)

Studies of the Mullite-Cordierite Composites as a Substrate Material

Kyung Yong Kim, Roon Ho Kim, Hyung Jin Jeong, Suk Soo Kim* and Byung Ho Kim*

Division of Ceramics, KIST

*Dept of Materials Science and Engineering Korea University

(Received December 26, 1989)

요 약

알루미나의 출발물질로 피마이트를, 실리카의 출발물질로 fumed 실리카를, 그리고 마그네시아의 출발물질로 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 졸-겔 방법에 의해 몰라이트와 코디어라이트 분말을 제조하였다.

제조한 몰라이트와 코디어라이트 분말을 무게비를 변화시켜 가면서 혼합하여 습식분쇄, 100°C 오븐에서 건조, 견식 가압 성형 그리고 냉간등압 과정 등을 거쳐서 1490°C에서 2시간 동안 소결하였다.

제조한 몰라이트-코디어라이트 복합재료는 모두 98% 이상의 큰 상대밀도를 나타내었으며 썩임강도, 유전을 그리고 열팽창 계수 등의 특성을 조사하여 세라믹스 기관재료로의 가능성을 알아보았다.

ABSTRACT

Mullite and cordierite were prepared by the sol-gel route. Boehmite, fumed silica and $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ were their starting materials. Mullite and cordierite powder were mixed by various weight percent. These mixed sols were ball-milled for 48hrs, dried at 100°C, pressed, cold isostatic pressed and sintered at 1490°C for 2hrs.

Mullite-cordierite composites sintered at 1490°C for 2hrs had > 98% of theoretical density. Bending strength of the sintered bodies was 329-249MPa, dielectric constant 7.1-6.7 at 1MHz and thermal expansion coefficient at 800°C was matched with Si in the range of 30-35wt% cordierite.

1. 서 론

세라믹 기판은 전자기기의 고성능화, 다기능화, 소형·경량화 등의 요구에 따라 1950년대에 반도체 IC의 개발이 행하여진 이래로 IC에서 MSI, LSI를 거쳐 현재 VLSI,

ULSI(Ultra Large Scale Integrated Circuit)로 고집적화, 고밀도화, 고속화로 발달하였고 이를 위해 적합한 재료의 개발이 요구되었다.

이런 이유로 지금까지 IC 기판용으로 가장 많이 사용된 세라믹 재료인 alumina에서 최근에는 우수한 기계적, 열

적, 전기적 특성을 가진 물라이트에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁴⁾

물라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 $Al_2O_3-SiO_2$ 계에서 고온과 상압에서 안정한 유일한 중간상으로서 열적·화학적으로 안정하며 내열성이 우수함⁵⁾ 고강도 재료이다. 그러나 고성능 device의 기판으로 이용하는 데는 내열충격성이 떨어진다는 단점을 갖고 있다.

한편 코디어라이트($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)는 내열성⁶⁾, 화학적 안정성 등이 우수하며 특히 열충격에 강한 특성을 보이고 있어서 과거에는 내열식기, 전기공업용 등의 내열충격성 재료로서 널리 사용되었으며 최근에는 자동차 배기가스 정화용 촉매담체⁷⁾ 등에 널리 쓰이고 있다 또한 요즘에는 낮은 열팽창 계수, 낮은 유전율 그리고 높은 전기절연성 때문에 새로운 집적회로 포장소재(IC package material)⁸⁾로 주목되고 있다. 그러나 코디어라이트는 기계적 강도가 작아서 다른 재료와의 복합에 의한 강화가 요구된다.

본 실험에서는 물라이트와 코디어라이트의 이러한 특성들로 부터 열팽창 계수가 실리콘(Si)과 비슷하며, 유전율이 낮고, 우수한 강도를 가진 고속소자용 기판재료로 가능한 물라이트-코디어라이트 복합재료를 제조함에 목적이 있다.

이때 물라이트와 코디어라이트의 복합재료를 제조하면 두 물질의 무게비를 변화시켜 열팽창 계수와 강도를 광범위하게 제어하는 것이 가능하다고 생각된다.

2. 실험방법

2.1. 물라이트-코디어라이트 복합재료의 출발물질 제조

알루미나의 출발물질로는 비표면적이 $180-290m^2/g$ 인 고순도 비마이트 분말을 순수(deionized water)와 혼합하여 5-15wt% 졸로 만든 후, pH 3으로 조절하여 24시간 이상 방치한 다음 현탁액 중의 상등액을 사용하였다.

실리카의 출발물질로는 비표면적이 $200-400m^2/g$ 인 fumed 실리카를 비마이트 졸 제조방법과 같은 방법으로 졸을 만든 후 역시 상등액을 사용하였다

여기서 비마이트 졸과 실리카 졸을 5-15wt%로 만든 것과 pH를 3으로 한 것은 본 실험실에서 발표한 이전의 보고¹⁰⁾에 의거한다.

2.1.1. 물라이트 분말제조

본 실험에서는 졸-겔 방법을 이용하여 초미립자 물라

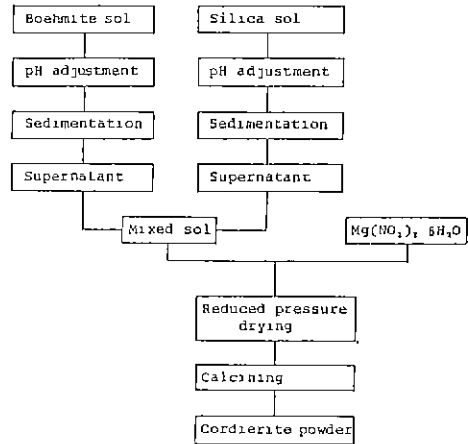


Fig 1 Flow sheet for production of cordierite powder.

이트 분말을 제조한 이전의 보고¹⁰⁾에 의거하여 비마이트 졸의 상등액(supernatant)과 실리카 졸의 상등액을 화학당량비의 조성으로 혼합한 다음 충분히 교반시킨 후에 감압건조하였다.

얻어진 비경질 알루미늄실리케이트 분말을 $1300^{\circ}C$ 에서 100분 동안 하소하여 물라이트 분말을 제조하였다

2.1.2. 코디어라이트 분말제조

비마이트 상등액, 화학당량비의 조성으로 실리카 상등액과 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 혼합한 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 감압건조시킨 다음 $1300^{\circ}C$ 에서 100분 동안 하소하여 코디어라이트 분말을 얻을 수 있었다 이 실험과정을 Fig.1에 나타내었다.

2.2. 물라이트-코디어라이트 복합재료의 제조

제조한 물라이트 분말과 코디어라이트 분말을 무게비를 변화시켜 가면서 2.6wt% TiO_2 와 함께 혼합한 후 48시간 동안 ball milling 한 다음 $100^{\circ}C$ 오븐에서 건조하였다. 건조한 분말을 325mesh 체를 통과시킨 다음 $2000kg/cm^2$ 로 건식가압 성형을 하여 2000psi로 냉간등압(Cold Isostatic Pressing)하였다. 소결은 공기 중에서 승온속도 $5^{\circ}C/min$ 으로 $1490^{\circ}C-2$ 시간 실시하였다. 이 실험과정은 Fig.2에 나타내었다.

2.3. 특성 측정 및 관찰

물라이트와 코디어라이트의 생성을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였다. 이때의 측정조건은 다음과 같다.

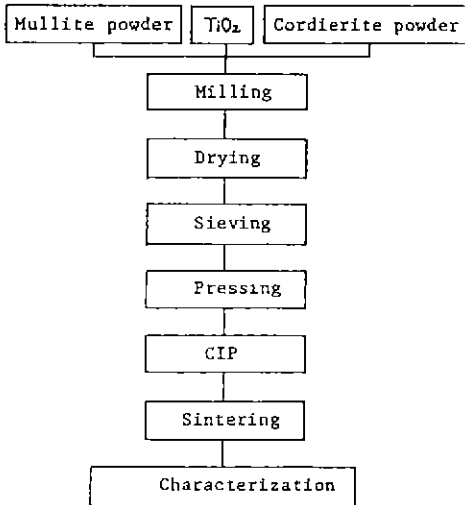


Fig. 2. Flow sheet of the experiment.

Target and filter : Cu, Ni
 Current and voltage : 15mA, 30kV
 Full scale : 1K
 Scan speed : 4°/min

제조한 물라이트와 코디어라이트의 열적성질을 측정하기 위해서 승온속도 10°C/min으로 1200°C까지 TG-DTA 분석을 실시하였으며 소결체의 밀도를 KSL 3114의 측정 방법에 의해 측정하였다. 소결체를 연마하여 Instron (Instron, model 1127)에서 파괴하중을 구한 뒤 MOR=3PL/2bd²의 식으로 부터 3점 굽힘강도를 계산하였다. 또한 지름 5mm 이하, 길이 25mm의 원기둥 모양으로 소결체를 연마한 후 사파이어를 기준시편으로 하여 공기중에서 5°C/min의 속도로 800°C까지 승온하면서 열팽창 계수를 측정하였으며, 소결체를 두께 0.4-0.6mm로 연마하여 초음파 세척기로 세척한 다음 silver paste(600°C)로 전극을 입혀 600°C에서 10분간 소성한 후 유전율을 측정하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해 thermal etching 하여 SEM 분석을 실시하였다. 제조한 물라이트와 코디어라이트 분말의 SEM 분석도 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조한 분말의 특성

물라이트-코디어라이트 복합재료를 만들기 위해서 졸-겔법을 사용하여 제조한 물라이트와 코디어라이트의

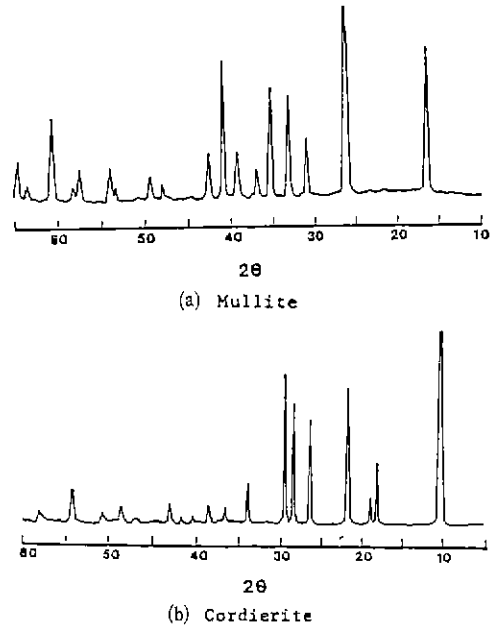


Fig. 3. XRD results of the synthesized powders.

X선 회절분석 결과를 Fig.3에 나타내었다. 1300°C에서 100분 동안 하소한 두가지 경우 모두에 있어서 각각 완전한 물라이트와 코디어라이트 결정질 상을 확인할 수가 있었다.

Fig.4와 Fig.5는 감압건조법을 거쳐서 건조한 비정질 알루미늄실리케이트 분말과 코디어라이트 분말에 대해서 공기중에서 승온속도 10°C/min으로 상온에서 1200°C까지 측정된 TG-DTA 결과이다.

비정질 알루미늄실리케이트의 경우는 약 65°C에서 수분

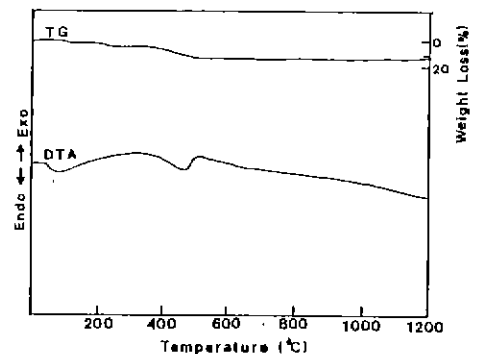


Fig. 4. TG-DTA curves of amorphous aluminosilicate powders.

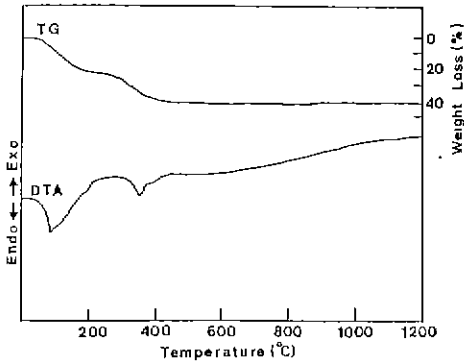
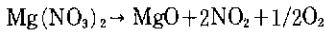


Fig. 5. TG-DTA curves of the cordierite powders.

의 증발을 나타내는 완만한 trough 이 나타나고 있으며 455°C 근처에서의 trough 은 OH 기의 탈수를 나타내고 있다. 이때 TG 곡선으로 부터 약 70-600°C에 걸쳐서 이로 인한 약 12wt%의 중량감소가 있음을 알 수 있었다. 코디어라이트의 경우를 보면 약 80°C에서 탈수 trough 이 나타나며 350°C에서 나타나는 trough 은



의 반응에 의한 NO₂와 O₂의 증발을 나타내는 것이라 생각된다. 이는 TG 곡선에서 나타나는 약 55-500°C에서의 41wt%의 중량감소로부터 알 수 있다. 본 실험에서는 코디어라이트의 분말을 제조하기 위하여 MgO의 원료로 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 사용하였는데, 위의 결과로 부터 500°C 이상의 열을 가하여야 완전한 코디어라이트 조성을 얻을 수 있음을 알았다.

Fig.6은 1300°C에서 100분 동안 하소한 다음에 습식분

Table 1. BET Surface Area of the Synthesized Powder.

Powder	BET surface area(m ² /g)
Mullite	14.59
Cordierite	10.24

쇄한 몰라이트와 코디어라이트의 SEM 사진이다. 입자의 평균크기는 몰라이트는 0.1-0.3μm, 코디어라이트는 0.2-1.0μm 정도로 미세한 입자를 얻을 수 있었다. 이때 코디어라이트 입자의 일부는 응집된 현상을 보여주고 있으나 이것은 복합재료의 제조시 맥상으로 작용하게 되므로 (m.p. : 1450°C) 소결특성에 큰 영향은 주지 않으리라 생각된다.

제조한 분말의 비표면적 값을 Table 1에 나타내었다.

3.2. 복합재료에 관한 특성

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 삼성분계 상태도⁹⁾에 따르면 몰라이트-코디어라이트 복합재료에서는 제3의 화합물이 생성되지 않고 이 두가지의 어떤 비율에서도 복합재료의 제조가 가능함을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 코디어라이트의 무게비를 변화시켜 가면서 그에 따른 소결특성을 연구하였다. 이때 모든 경우에 있어서 2.6wt%의 TiO₂를 같이 넣어서 복합재료를 제조하였는데 이는 James D. Hodge의 연구보고¹³⁾에 의거하여 더 낮은 온도에서 소결이 잘 되도록 하기 위해서이다.

3.2.1. 밀도 측정

코디어라이트의 양을 10, 20, 30, 35, 40wt%로 변화시켜 가면서 1490°C-2시간 소결한 소결체의 상대 밀도를

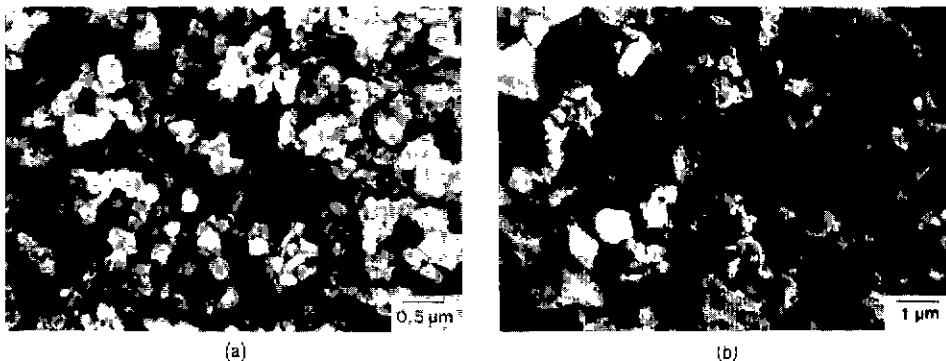


Fig. 6. SEM micrographs of the synthesized powers.
(a) Mullite (b) Cordierite

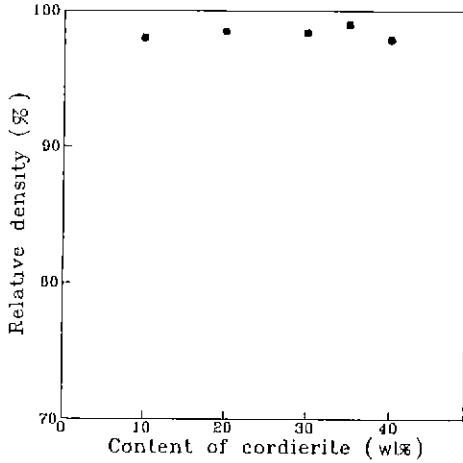


Fig. 7. Cordierite content vs. relative density of the composites.

Fig. 7에 나타내었다.

코디에라이트의 무게가 증가해 감에 따라 거의 직선적으로 부피비율은 감소해 감을 알 수 있었으며 모든 경우에 있어서 98% 이상의 큰 상대밀도 값을 얻을 수 있었다

3.2.2. 꺾임강도 측정

꺾임강도 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다

이 경우도 밀도 측정 결과와 마찬가지로 코디에라이트의 무게가 증가할수록 꺾임강도는 감소함을 알 수 있었다. 이는 작은 기계적 강도를 갖는 코디에라이트로 인한 당연

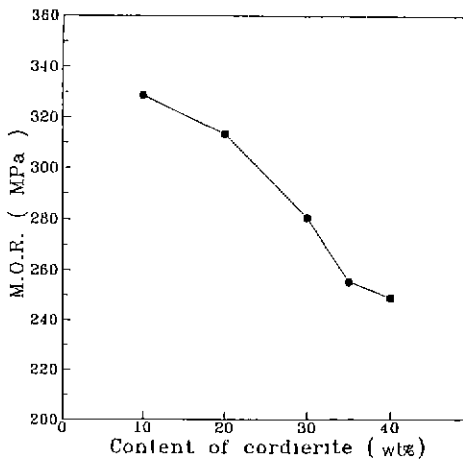


Fig. 8. Cordierite content vs. bending strength of the composites.

한 결과이다. 꺾임강도의 평균값은 329-249MPa을 나타내었다. 줄-겔 방법을 이용하여 미세한 입자를 갖는 물라이트와 코디에라이트 분말을 제조하여 그로부터 복합재료를 제조한 본 연구의 이러한 꺾임강도 값은 기존의 물라이트보다 다소 떨어지나 코디에라이트보다 매우 우수한 값으로서 기판재료로의 이용을 위한 좋은 값을 알 수 있었다.

3.2.3. 열팽창 계수 측정

1490°C-2시간 소결한 소결체의 열팽창율을 Fig. 9에 나타내었다.

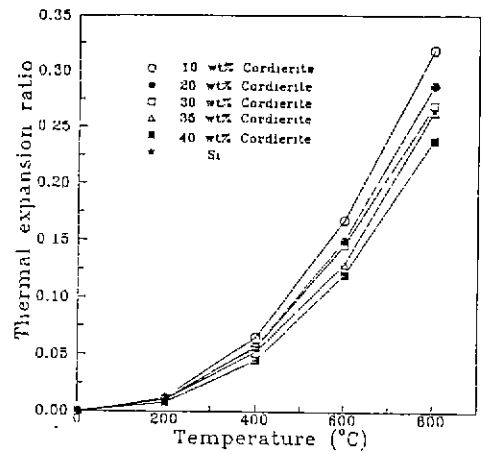


Fig. 9. Temperature vs. thermal expansion ratio of the composites at the various cordierite content.

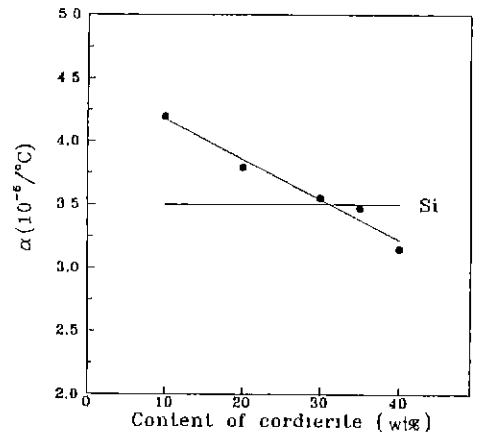


Fig. 10. Cordierite content vs. thermal expansion coefficient of the composites.

코디어라이트의 무재가 증가할수록 열팽창율이 저하될 수 있을 것이며, 이 결과로부터 800°C에서의 열팽창 계수를 구하여 그 온도에서의 실리콘(Si) 값과의 비교를 Fig.10에 나타내었다.

Fig.10의 결과에 의하면 코디어라이트의 무재가 증가할수록 열팽창 계수는 거의 직선적으로 감소하고 있으며 30-35wt% 사이에서 실리콘의 열팽창 계수($3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)와 일치하고 있음을 알 수 있었다. 열팽창 계수가 실리콘의 값과 일치한다는 것은 기판재료로서 요구되는 아주 중요한 성질이다.

3.2.4. 유전율 측정

본 실험에서 제조한 복합재료의 유전율 값의 변화를 Fig.11에 나타내었다.

유전율은 코디어라이트의 무재가 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 이때의 평균 값은 7.1-6.7(at 1MHz) 로써 기판재료로 사용이 가능한 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

3.2.5. 미세구조 관찰

Fig.12는 1490°C-2시간 소결한 소결체를 연마한 후

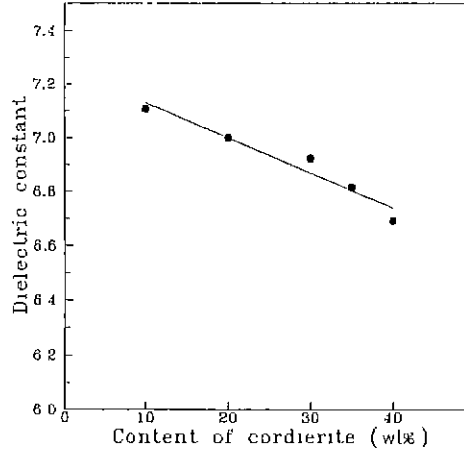


Fig. 11. Cordierite content vs. dielectric constant of the composites.

1325°C-30분 동안 thermal etching하여 본 SEM사진이다.

코디어라이트의 무재비가 10, 20, 30%로 증가함에 따라 복합재료를 이루고 있는 물리이트의 입자가 성장하고

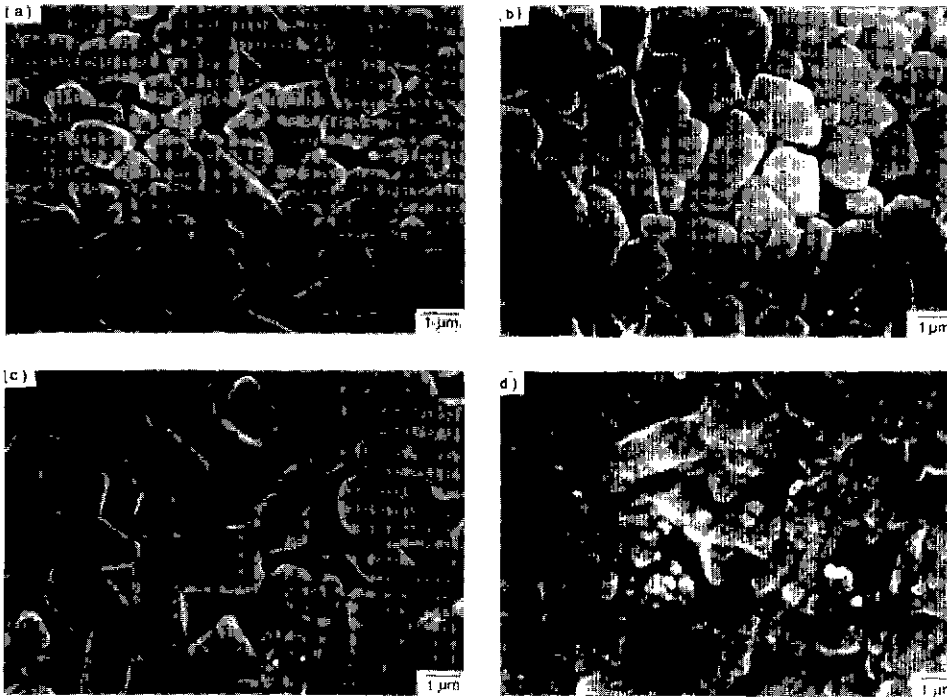


Fig. 12. SEM micrographs of the composites (1325°C-30min etching).

(a) 10wt% Cordierite (b) 20wt% Cordierite (c) 30wt% Cordierite (d) 40wt% Cordierite

있음을 알 수 있었다. 이는 물라이트 입자들이 코디어라이트 액상과 함께 복합재료를 형성할 때 코디어라이트 액상에 wetting 되어있는 물라이트 입자들의 크기에 따른 용해도 차이에 의한 Ostwald ripening 현상에 의한 것이라고 생각된다. 이때 40wt% 코디어라이트의 경우는 과도한 코디어라이트 액상으로 인한 wetting 현상 때문에 SEM 사진 분석이 어려웠다.

4. 결 론

기관재료로의 응용을 위한 물라이트-코디어라이트 복합재료의 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 졸-겔 방법을 이용하여 제조한 분말을 1300°C에서 100분 동안 하소하여 완전한 결정질 상인 물라이트와 코디어라이트를 얻었으며, 이때 물라이트의 비표면적은 14.59m²/g, 입자크기는 0.1-0.3μm, 코디어라이트는 각각 10.24m²/g, 0.2-1.0μm 였다.

2) 물라이트-코디어라이트 복합재료의 꺾임강도는 코디어라이트의 무게가 증가할수록 감소하였으며 329-249 MPa 의 값을 나타내었다.

3) 복합재료의 유전율은 7.1-6.7(at 1MHz)을 나타내었으며, 이때 코디어라이트의 무게가 증가함에 따라 유전율은 감소함을 알 수 있었다.

4) 본 연구에서 제조한 복합재료의 열팽창 계수는 30-35wt% 코디어라이트 사이에서 실리콘의 값과 일치하고 있음을 알았다.

REFERENCES

1. K.Y. Kim, Y.H. Kim, S.M. Kang, B.H. Kim and S.S. Kim, "Studies on the Fine Sintered Mullite(II)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **68** (1) C6-C7 (1985).
2. S. Kanzaki and H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1), C6-C7 (1985).
3. K.S. Mazdiyasi and L.M. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminium Silicate(Mullite)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (11), 548-552 (1972).
4. M. Horiuchi, K. Mizushima, Y. Takeuchi and S. Wakabayashi, "New Mullite Ceramic Package and Substrates," *IEEE Tr. Components, Hybrids, and Manufacturing Tech.*, **11** (4), 439 (1988)
5. M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Ceramic Optical Package ; Material Requirements and Guidelines for Material Selection," Edited by Ralph Jaccodine et al., *Electronic Packaging Materials Science III*, Pittsburgh, MRS, pp. 439-453 (1987).
6. IR WIN M. Lachman, Rodney D. Bagley and Ronald M. Lewis, "Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (2), 202 (1981).
7. I.M. Lachmann and R.M. Lewis, "Anisotropic Cordierite Monolith," U.S. Patent 3885977, May 27 (1975).
8. B.H. Mussler and M.W. Shafer, "Preparation and Properties of Mullite Cordierite Composites," Presented at the 85th Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc., Chicago (1983).
9. K.Y. Kim, Y.H. Kim, B.H. Kim and D.J. Lee, "Studies on the Synthesis of High Purity and Fine Mullite Powder(I)," **26** (5) 682-690 (1989).
10. James D. Hodge, "Microstructure Development in Mullite Cordierite Ceramics," U.S. Patent 45282275 (1985).