

Si₃N₄ 휘스커 보강 그라스 세라믹의 기계적 특성

Mechanical properties of Si₃N₄ whisker-reinforced glass ceramic

한병성*, 김민기**, 오재철***

(Han Byoung-Sung, Kim Min-Ki, Oh Jae-Cheol)

요 약

코디에라이트 그라스 세라믹은 다층 IC 기관과 IC 패키징용 그라스 세라믹의 재료로 크게 각광을 받고 있다. 보강용 휘스커량과 열처리 온도는 시료의 경도와 인성에 직접적인 영향을 미치며 경도와 인성은 휘스커량과 열처리 온도에 따라 증가하였다. 약 15 vol.%의 휘스커를 포함한 시료를 950°C로 열처리 하였을 때에 경도나 인성 같은 기계적 특성이 가장 좋았다.

ABSTRACT

Cordierite glass ceramic has become an important electronic substrate material for electronic circuits. Whisker volumes and heat treatment temperatures have an important effect on the hardness and toughness directionally. The toughness and hardness were improved with increasing the whisker vol% and sintering temperature. We could get the good strength from the sample contained about % Si₃N₄ and sintered with 950°C.

*전북대학교 전기공학과 부교수

**전북대학교 전기공학과 대학원

***순천대학교 전자계산과 조교수

Si₃N₄ 휘스커 보강 그라스 세라믹의 기계적 특성

1. 서론

여러가지 온도에서 잘 부스러지며 낮은 파괴 인성으로 응용면에서 한계성을 보여준 monolithic engineering 세라믹의 여러가지 기계적 특성들을 향상시킨 복합세라믹이 최근들어 크게 발달함으로써 세라믹 엔진등 기계산업분야는 물론 IC의 단위 칩당 밀도 증가와 신뢰성 향상을 위한 IC용 세라믹 패키징과 다층 IC기판등 전기, 전자 재료 분야에서 폭넓은 응용이 기대되는 신소재로 주목받고 있다⁽¹⁾.

코디에라이트(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)는 마이크로 일렉트로닉 스케일의 IC패키지용 재료로서 큰 관심을 끌고있는 물질로 다층 IC기판은 물론 IC패키징에 이용하기위한 연구가 활발하게 진행되고 있고, 이들 세라믹의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 SiC⁽²⁻⁴⁾나 Si₃N₄등 화이버 형태의 보강용 휘스커들이 많이 사용되고있다. 다결정 그라스 세라믹에서 보강용 화이버의 양과 열처리 온도는 미세구조에 큰 영향을 끼치며 이들 미세구조와 결정립 크기는 물질의 인성을 제어하는 중요한 요소이다. 실제 파괴방정식을 결정하는 중요한 두요소는 기계적인 에너지를 시료에 가할때 균열을 발생시키는 기계적인 에너지 release비율 ϕ_0 (균열길이 와 등가임)와 균열 발전 단계에서 필요한 파괴저항 R이다. 시료에서 미세구조와 결정립 크기는 이들 release비율 ϕ_0 와 저항 R을 결정해준다. 본 연구에서는 Si₃N₄화이버로 보강된 코디에라이트에서 휘스커(whisker)의 양(vol%)과 열처리온도에 따라 그라스세라믹의 결정립 크기 및 미세구조가 달라지리라는 예상하에서 이들 변화에 따른 기계적 특성을 연구하였다. 시료제작에서는 간단한 세라믹 파우더 제조 과정과 열간압연의 첫단계를 거쳐 제작된 시료를 열처리 조건을 달리 하면서 특성을 관찰 하였다. 기계적인 특성의 관찰을 통하여 IC산업에 응용하기위한 휘스커의 적정량 및 적정 열처리 온도의 기준산출은 물론 결정립 성장 메카니즘, 미세구조, 휘스커와 기저(matrix)접합면에서 접합층의 형성 메카니즘등의 계속 연구를 위한 기본 연구자료로 활용하고자 한다.

지름이 평균 3 μ m의 크기를 갖는 225 코디에라이트 가루를 1400°C의 온도로 녹인후 그라스 형태를 갖게하기위하여 매우 빨리 식혀 주었다. 그라스형태의 pellet은 ball mill을 이용하여 수 μ m크기의 가루로 분말화한 후 Si₃N₄휘스커(ICD Group ICO)가루를(ϕ :3 μ m, L: \geq 10 μ m) 잘 혼합하였으며 이때 Si₃N₄휘스커 혼합량이 각각 0, 5, 15, 25, 30 vol%인 시료를 제작하였다. 코디에라이트 그라스 세라믹과 휘스커가 혼합된 가루를 증기분위기에서 870°C온도와 1000Psi압력으로 10h동안 열간압연을 해주었다. 이와같이 제작된 시료의 그라스상 결정성장을 촉진시키기 위하여 920, 970, 1020°C로 재 열처리를 하여 재 열처리전 시료와 함께 특성을 조사하였다. 특히 냉각과정에서 결정이 깨질수 있는 염려가있어 서냉(5°C/min.)을 하였다. 휘스커량과 열처리 온도가 서로 다른 시료의 기계적 특성을 측정하기 위하여 강도와 경도를 Vircles방식에 의하여 측정하였고 파괴강도는 ASTM(American Society for Testing Materials)의 기준에 근거하여 4-point bend rig 방식을 이용하였다.

이론

세라믹 그라스 시료에서 방사 균열 흔적을 잘 나타내주는⁽⁵⁾ Vickers의 indentation fracture시스템에서 Vickers의 피라미드형 다이아몬드에 의한 파면의 기하학적 형태(그림1)중 p는 피크의 하중이고 a는 프라스틱 impression의 크기, c는 radical/median 균열이라면 경도 H와 인성 Kc는

$$H = P / \alpha \cdot a^2 \text{ -----(1)}$$

$$Kc = Xr \cdot P / C^{3/2} \text{ -----(2)}$$

α , Xr = 상수로 Vickers 시스템의 경우 α = 2이다.

상수 Xr 는 경도에 대한 영률(Young's modulus) (E)의 1/2 값에 비례한다.⁽⁷⁾

$$Xr = \xi \cdot (E / H)^{1/2} \text{ -----(3)}$$

ξ : Vickers에 의하여 생성된 방사 균열을 위한 상수

방정식 (2), (3)으로부터 인성 Kc는

$$Kc = \xi \cdot (E/H)^{1/2} (P / C^{3/2}) \text{ -----(4)}$$

2. 시료 제작 및 특성 조사

식(4)의 영률(E) 측정에는 변형 게이지를이용하거나 주파수를 이용하여 공진주파수를 측정하는 방법등이 있는데 본 실험에서는 후자의 방식을 채택하였다. 이 방식은 일정한 크기의 막대모양의 시료에 중압을 가한 후 공진주파수를 측정하는 방식으로 이들 사이에는 식(5)와 같은 관계가 있다. 이때 측정된 공진주파수가 w_p 이라면 식(6)과 같은 관계가 성립한다.

$$\sigma = E \xi \text{ ----- (5)}$$

σ : 항복 응력 ξ : 변형률

$$\omega_R \sim (E/\rho)^{1/2} \text{ ----- (6)}$$

ρ : 시료의 밀도

식(6)에서 영률은

$$E = \frac{f \pi \ell^2 \rho^{1/2}}{2\alpha^2 K} \text{ ----- (7)}$$

f : 공진 주파수

ℓ : 시료의 길이 $\alpha : 1.24987\pi^{1/4}$

K : 휘어지는 부분의 중심축에 대한 절단면의 회전반경

$$K = \frac{I P}{\mu} \text{ ----- (8)}$$

I : 탄성 모멘트

μ : 시료의 질량(시료의 무게) / 시료의 길이

$$I = 1/12 (bd^3) \text{ ----- (9)}$$

b : 시료의 폭

d : 시료의 두께

3. 결과 및 고찰

제조회사로 부터 공급된 Si_3N_4 휘스커는 98% 이상이 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 로 구성되어 있음을 XRD 파우더 패턴(그림2)를 통하여 알수 있었다.

Si_3N_4 휘스커망이 서로 다른 시료(열처리 온도: 870°C)의 상대밀도, 인성, 경도의 측정 결과를 표1에 나타내었다. 같은 열처리 온도

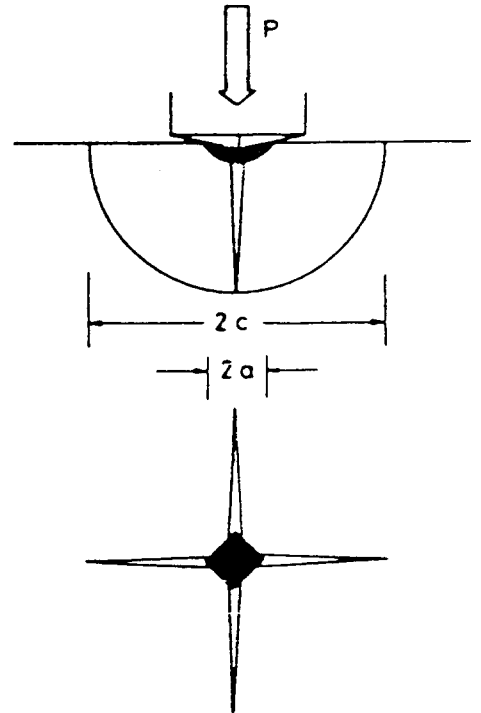


그림 1. Vickers의 indentation fracture 시스템에서 Vickers의 피라미드형 다이아몬드에 의한 파면의 기하학적 형태

Fig. 1. Schematic of Vickers produced indentation-fracture system, peak load P, showing characteristic dimensions C and a of penny like radial/median crack and hardness impression, respectively.

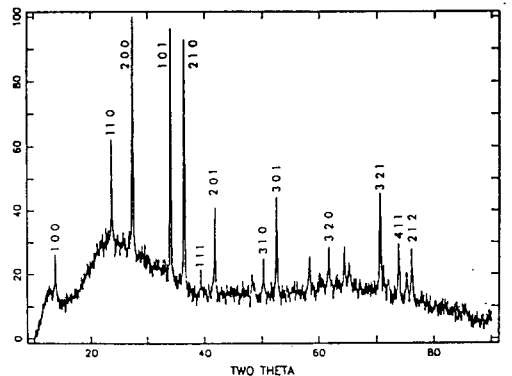


그림 2. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 휘스커의 X레이 파우더 패턴

Fig. 2. X-ray powder pattern of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ whisker.

Si₃N₄ 휘스커 보강 그라스 세라믹의 기계적 특성

와 시간에서 시료의 밀도는 0 vol%에서 10 vol.%까지는 변화가 없고 15vol.%에서 25vol.%까지는 변화폭이 3%/5vol.%로 매우 적으나 25vol.%를 넘어서면서 매우 급격한 감소를 보여주었다. 이들 결과로부터 휘스커량이 증가하면서 시료는 여해짐을 알수있다. 인성은 휘스커량이 0 에서 10 vol.%까지는 증가를 하고있으나 그 폭이 매우 적으며 15 vol.%를 넘어서면서 부터 증가폭이 매우크게 나타나고있다. 25 vol.%이상에서는 밀도측정 결과에서 보았듯이 시료가 연하여져서 측정이 곤란하였다. 경도는 휘스커량의 증가에 따라 일정하게 증가 또는 감소하지 않고 R.Chain등의 SiC휘스커 보강 알루미늄 실험 결과에서와 같이¹⁰⁾ 매우 불규칙하며 휘스커 보강 세라믹 시료중 강도가 10 vol%시료에서 7.27(MPa*m)로 가장큰 값을 나타 내었다. 표2는 열처리 온도 변화에 따른 기계적 특성 변화를 관찰한 결과로 0 vol.%의 경우 920°C와 970°C열처리 온도 변화에 따라 인성과 경도의 변화가 없었다. 25 vol.%의 경우 970°C의 열처리 경우가 920°C의 경우 보다 0.6(MPa*m^{1/2})정도 인성이 감소하였으며 경도는 같은 값을 나타내었다. 온도변화에 따른 큰 변화는 없지만 전반적인 고찰을 통하여 온도가 증가하면 그라스상의 결정립 크기가 증가하여 밀도와 경도

표 1. 휘스커량이 서로 다른 시료의 밀도, 인성, 경도 (열처리 온도:870°C)

Table 1. Density, toughness and hardness of the sample with different vol. % whisker (sintering temp. :870°C)

whiskers (vol.%)	sintering T (°C)	conditions t (h)	density (%)	toughness Mpa * m ^{1/2}	hardness (Mpa * m)
0	870	3	99+	1.23	6.9
5	870	3	99+	1.46	7.08
10	870	3	99+	1.67	7.27
15	870	3	99	2.14	7.2
20	870	3	97	2.62	6.92
25	870	3	93		
30	870	3	86		

표 2. 열처리 온도에 따른 인성과경도의 특성 변화

Table 2. Toughness and hardness of samples sintered with different temperature

whiskers (vol.%)	sintering T (°C)	conditions t (h)	toughness Mpa * m ^{1/2}	hardness (Mpa * m)
0	920	3	1.8	8.7
0	970	3	1.8	8.7
25	920	3	4.6	8.7
25	970	3	4	8.7

가 증가함을 추정할수 있었다. 인성과 경도 측정 결과에서 열처리 온도와 휘스커량의 변화에 따른 피라미드형 다이아몬드칩의 침투깊이(a₀)와 균열의 길이(c₀) 값의 측정 예를 표3에 나타내었으며 균열의 형태에서 미세구조 효과를 관찰하기 위한 균열형태의 관찰결과를 그림3에 나타내었다. 같은 indentation 에너지(50N)를 가하여 발생한 균열의 형태에서(그림3) 휘스커가 없는 경우(그림3. a)는 균열의 발달이 피라미드형 다이아몬드의 내측을 기점으로 매우 길게 발

표 3. 열처리 온도와 휘스커량에 따른 a₀, c₀ 값

Table 3. a₀ and c₀ of samples treated with different sintering temperature and whisker vol. %

(15 vol. %)		
sintering temp (°C)	a ₀ (μm)	c ₀ (μm)
870	53.1	123.65
920	52.95	127.55
970	51.65	127.55
(sintering temp. : 920°C)		
vol. %	a ₀ (μm)	c ₀ (μm)
0	53.60	173.45
15	52.95	127.55
30	51.86	85.49

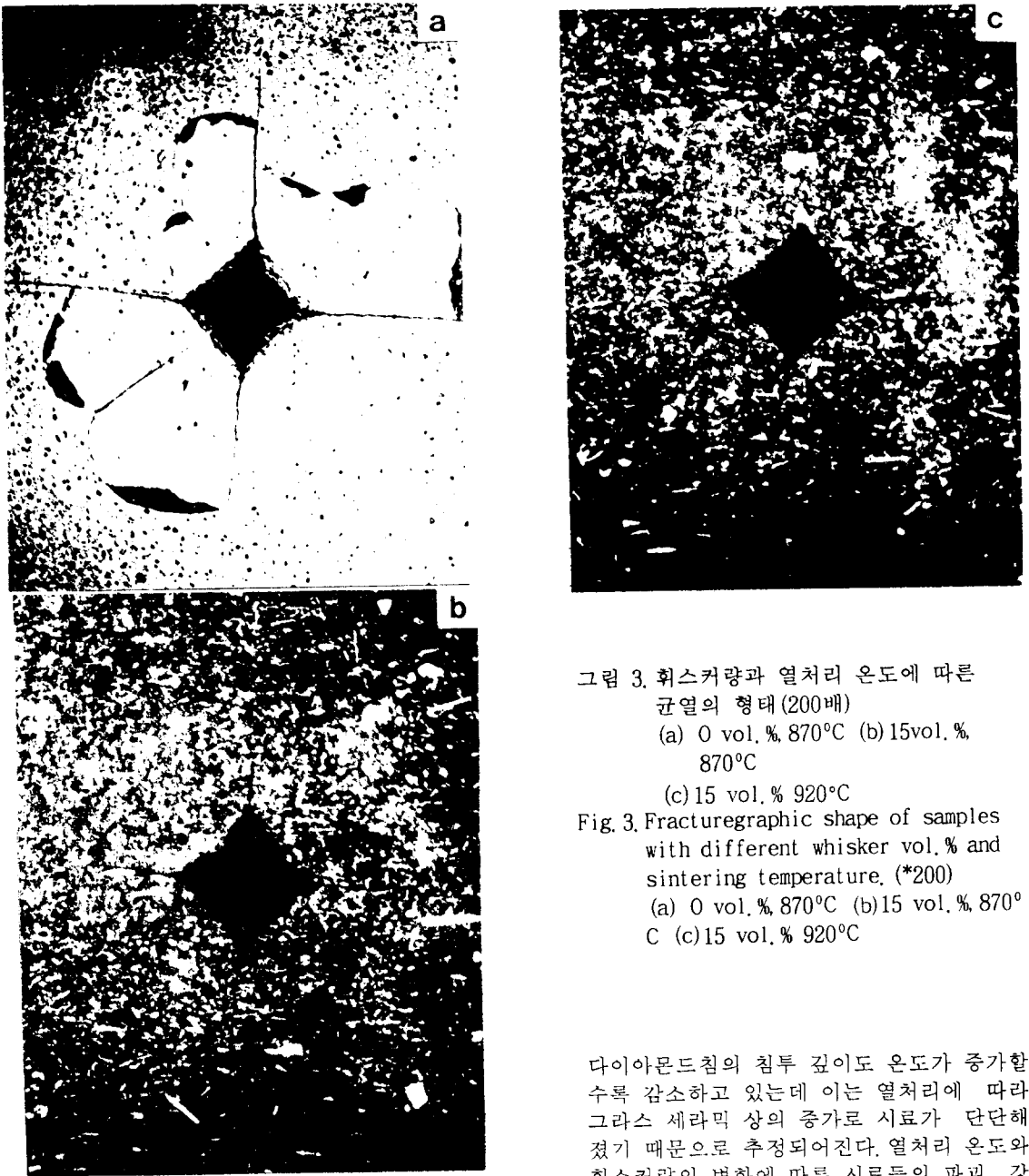


그림 3. 휘스커량과 열처리 온도에 따른
균열의 형태 (200배)
(a) 0 vol. %, 870°C (b) 15vol. %, 870°C
(c) 15 vol. % 920°C

Fig. 3. Fracturegraphic shape of samples
with different whisker vol. % and
sintering temperature. (*200)
(a) 0 vol. %, 870°C (b) 15 vol. %, 870°C
C (c) 15 vol. %, 920°C

달해 가고 있으며 앞면에서도 역시 균열의 발생을 관찰할수 있다. 휘스커의 량이 증가하면 시료가 연하여 균열의 발생길이는 줄어든다. 그러나 같은 량의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 균열의 발생이 발달하고 있다. (그림3. b, c) 또한 a₀값 즉 피라미드형

다이아몬드칩의 침투 깊이도 온도가 증가할수록 감소하고 있는데 이는 열처리에 따라 그라스 세라믹 상의 증가로 시료가 단단해졌기 때문으로 추정되어진다. 열처리 온도와 휘스커량의 변화에 따른 시료들의 파괴 강도를 측정하기 위하여 920°C로 열처리한 휘스커량이 서로 다른 5가지의 시료 (0, 5, 10, 15, 20 vol. %)와 열처리온도가 서로 다른 (870, 920, 970, 1020°C) 15 vol. %의 휘스커를 포함한 시료들을 선택하였다. 920°C로 열처리한 첫번째 시료구rup의 파괴 강도 측정결과(그림4) 휘스커를 포함하고 있지 않는 경우는 약 20KPSi였으며 휘스커량이 증가함에

Si₃N₄ 휘스커 보강 그라스 세라믹의 기계적 특성

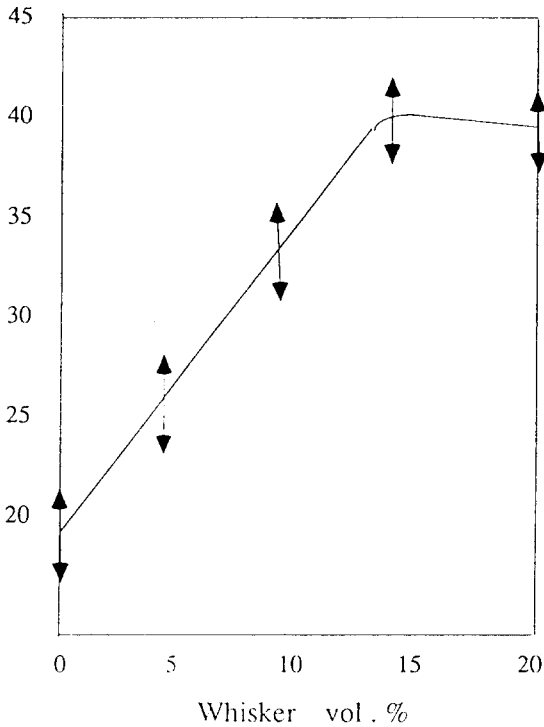


그림 4. 휘스커량에 따른 파괴 강도의 변화 (열처리 온도 920°C)

Fig. 4. Fracture strength of samples with different whisker vol. % (sintering temp. : 920°C)

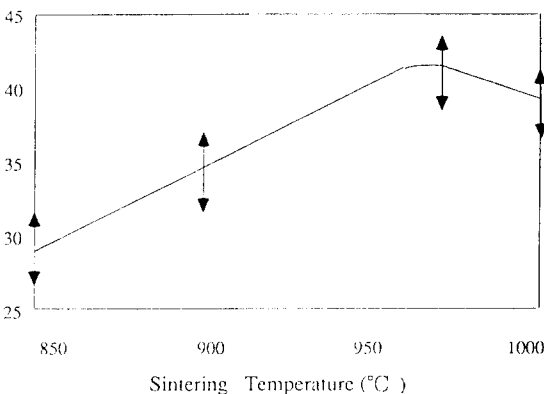


그림 5. 열처리 온도에 따른 파괴강도의 변화 (whisker: 15 vol. %)

Fig. 5. Fracture strength of samples sintered with different temperature (whisker: 15 vol. %)

따라 강도가 증가하여 15vol. %의 경우 41KPsi로 최대값을 가졌으며 그후 다시 감소하기 시작하였다. 열처리 온도의 변화에 따른 15vol. %시료들의 파괴강도(그림5)는 850°C의 열처리 시료의 경우 약 28KPsi였으며 열처리 온도 증가에 따라 차츰 증가하여 970°C에서 41KPsi로 최대값을 가진후 다시 감소하였다.

4. 결 론

다층 IC기판 및 IC패키지용 그라스 세라믹을 개발하기 위하여 Si₃N₄ 휘스커를 보강한 코디에라이트 그라스 세라믹의 기계적 특성을 휘스커량과 열처리온도 변화에 따라 연구하였다. 휘스커량을 15vol. % 혼합한 코디에라이트 그라스 세라믹을 대기중에서 열간 압연한 경우 99% 이상의 밀도를 갖는 경도가 큰 시료를 얻을수 있었으며 15vol. %을 기점으로 휘스커량이 증가할수록 시료는 연하여지며 15vol. %이하에서는 경도가 감소하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 시료내에 코디에라이트의 그라스상이 증가하고 인성과 경도도 증가하여 강해지나 온도가 950°C를 넘어서면서 부터는 오히려 감소하였다. 이러한 현상은 열처리 온도 증가에 따라 그라스상의 형성이 증가하고 있음을 의미한다. 이러한 제반 결과를 토대로 열처리 과정에서 열처리온도는 물론 휘스커 첨가가 그라스 세라믹의 기계적 특성에 직접적인 영향을 미친다는 것을 알수 있었다. 최적 휘스커량과 열처리 온도값을 기준하여 결정립 성장 메카니즘, 접합면 형성 과정등 기계적 특성 변화에 미치는 영향을 보다 미시적인 관점에서 연구를 계속하려고 한다.

참 고 문 헌

- [1] B. S. Han, J. Werckmann, J. Faerber, P. Humbert, B. Carriere, V. Oliver - Brodic, J. Guille and J. C. Bernier, "Copper - Cordierite Cosintering", *Materials Science and Engineering*, A109, pp. 77 - 81, 1989.
- [2] T. Mah, N. L. Hecht, D. E. Mecullum, J. R. Hoeningman, H. A. Kim, A. P.

Si₃N₄ 휘스커 보강 그라스 세라믹의 기계적 특성

- Katz and H. A. Lipsit, "Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon)", *J. Mater. Sci.*, 19 [4], pp. 1191 - 1201, 1984.
- [3] G. Simon and A. R. Bunsell, "Creep Behavior and Structural Characterization at High Temperature of Nicalon SiC Fibers", *J. Mater. Sci.*, 19[11] pp. 3658 - 3670, 1984.
- [4] K. L. Luthra, "Thermochemical Analysis of the Stability of Continuous SiC Fibers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[10], pp. 231 - 233, 1986.
- [5] Charles P. Gazzara and Donald R. Messier, "Determination of Phase Content of Si₃N₄ by X-Ray Diffraction Analysis", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol 56, No. 99, pp. 777 - 780, 1977.
- [6] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack Measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, No. 9 pp. 533, 1981.
- [7] B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, "Elastic / Plastic Indentation Damage in Ceramic: The Median / Radial Crack System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63[9 - 10], pp. 574 - 581, 1980.
- [8] A. S. Nowick and B. S. Berry, "Anelastic Relaxation", *Academic Press* N. Y. 1972.
- [9] R. Chaim, L. Baum and D. G. Brandon, "Mechanical properties and microstructure of whisker - reinforced Alumina - 30 vol. % glass matrix composite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [9], pp. 1636, 1989.
- (1992년 2월 20일 접수)



한병성

1951년 12월 22일생. 1975년 전북대학교 전기공학과 졸업, 1981년 전북대학교 전기공학과 석사학위 취득. 1988년 프랑스 Louis Pasteur 대학 박사학위 취득. 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립 과학연구소) 연구원. 1991년 미국 IBM T. J. Watson 연구소 객원연구원. 현재 전북대학교 전기공학과 부교수, 당 학회 편수위원.



오재철

1956년 6월 12일생. 1978년 전북대학교 전기공학과 졸업. 1982년 전북대학교 대학원 전기공학과 졸업. 1988년 전북대학교 대학원 전기공학과(박사) 현재 순천대 전자계산과 조교수.



김민기

1966년 12월 5일생. 1992년 2월 전북대학교 전기공학과 졸업. 1992년 현재 전북대학교 전기공학과 석사과정.