Li_2O-MgO-MgF_2-SiO_2계 Glass-Ceramics의 유전특성에 관한 연구

The study on dielectric properties of Li_2O-MgO-MgF_2-SiO_2 system glass ceramics

이 승 준* 단국대학교
강 원 호 재료공학과

SEUNG-JUN LEE DANKOOK UNIV.
WON-HO KANG Dept. of Mater. Eng.

In this study, crystallization, water swelling and dielectric properties of Li_2O-MgO-MgF_2-SiO_2 system glass ceramics were investigated.

Base glass melted at 1450℃ and crystallized through heat treatment. The optimum heat treatment schedule was 460℃ for nucleation and 640℃, 1100℃ for crystallization. The Principle crystalline phase was lithium fluorhectorite. Lithium fluorhectorite was the crystal phase which it was influenced water swelling. Samples progressed 2 minutes later they have rapid hydration at forced water swelling condition.

Also value of dielectric constants have approximately 10 at 100kHz.

1. 서 론

전자 부품에 사용되는 전자 회로용 기판 즉 HIC, LSI 등에는 Al_2O_3가 세라믹 powder로 사용되어왔다. Al_2O_3는 소결온도(1500~1600℃)가 높고 배선 재료로는 Mo(융점:2610℃), W(융점:3387℃)과 같이 소성온도가 높고 고가인 금속을 사용해야 하는 단점이 있다. 또, 열전도도가 낮기 때문에 열전도도가 높은 SiC나 AlN 등과 같은 고절연성 기판을 사용하기도 한다.

저온 소결 기판은 저온에서 소결이 가능하기 때문에 제조 단가를 낮출 수 있고 배선 재료로는 고융점의 Mo, W과 같은 고가의 금속이 아닌 Ag(융점:962℃), Au(융점:1064℃)를 사용할 수 있게 되었다.

본연구에서는 Li_2O-MgO-MgF_2-SiO_2 계 glass-ceramics를 이용하여 water swelling 현상을 일으키는 lithium fluorhectorite 결정상을 얻기 위해 열처리를 통해 핵형성 및 결정 성장을 실시하였다. 열처리된 glass-ceramics를 spontaneous, forced condition(ultrasonic, magnetic stirring) 조건하에서 실시후 powder를 얻었다.제조된 powder로 시편을 제작하여 유전율을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 모유리 제조

본 실험에서는 water swelling을 일으키는 lithium-fluorhectorite($LiMg_2LiSi_4O_{10}F_2$) 결정상을 얻기 위해 Li_2O-MgO-MgF_2-SiO_2계 유리를 선택하였다. 1450℃에서 용융하여 모유리를 제조하였다.

2. 2. 열분석 및 결정화

제조된 모유리를 DTA, TMA(TAS 100 by Rigaku)를 이용하여 열분석을 하였으며 DTA상에서 결정화를 이루는 발열 peak에서의 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. 이후 열처리를 통하여 핵형성 및 결정 성장을 행한 후 glass-ceramics를 제조하였다.

2. 3. Water swelling 및 분체의 미세구조 관찰

열처리된 glass-ceramics를 spontaneous와 forced condition인 ultrasonic, magnetic stirring으로 water swelling을 실시하였으며 그에 따른 swelling 속도를 관찰하기 위해 pH 측정을 하였다. Water swelling 이후 제조된 powder의 형상을 알아보기 위해 미세구조를 관찰하였다.

2. 4. 유전 특성

Water swelling 이후 제조된 powder를 가지고 press에 의해 시편을 제작한 후 1100℃에서 3시간 소결시켰다. 시편에 silver paste를 printing하여 소성시켰고 impedence analyzer로 유전 상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. X-선 회절 분석

핵형성 온도는 마로타 방법에 의해 460℃로 선정하였다. DTA상(그림 2)에서의 결정화를 이루는 발열 peak의 결정상은 원하고자 하는 lithium fluorhectorite 결정상임을 확인할수 있었다. (그림 3) 또, 640℃와 1100℃에서 first crystallization과 second crystallization이 일어남을 알수 있었다.

3. 2. Water swelling 현상 및 분체의 미세구조

핵형성 및 결정 성장 온도에서 열처리한 glass-ceramics를 spontaneous, forced condition(ultrasonic, magnetic stirring)으로 water swelling시 알칼리 용출량에 따라 pH 증가는 spontaneous condition에서는 비례적으로 증가함을 알수 있으며 forced condition에서는 swelling 2분까지 급격한 증가를 보이다가 그 후에는 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.(그림 4)

제조된 powder의 미세구조 관찰 결과 spontaneous condition에서 제조된 powder는 입자가 매우 가늘고 작은 것을 발견할 수 있었고 ultrasonic condition에서는 면이 비교적 매끄럽고 긴 입자 모양을 볼 수 있었다. 또, magnetic condition에 의해 제조된 powder의 미세구조에서 면이 거칠고 입자가 큰 것을 확인할 수 있었다.(그림 5)

3. 3. 유전 특성

각 water swelling condition에 의해 제조된 powder 들의 유전 특성은 거의 비슷하게 나타났으며 저주파수에서는 높게 고주파수에서는 낮은 값을 나타남을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Li_2O-MgO-MgF_2-SiO_2 계 glass-ceramics의 결정화와 water swelling 현상 및 유전 특성에 관한 연구를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 핵형성 온도는 460℃였으며 결정성장온도는 640℃, 1100℃였다.

2) Water swelling시 forced condition에서 pH 증가는 swelling 2분까지 급격한 증가를 보인 것은 촉진 분위기에서 다량의 Li^+ 가 수중의

hydroxy 이온과 급격한 반응을 일으키는 것으로 알수 있다.

3) Ultrasonic water swelling condition에서 제조된 powder의 미세구조 관찰 결과 원하고자 하는 입자 및 입자 크기를 발견할수 있었다.

4) 시편 제작 후 유전 상수 측정 결과 0.1kHz에서 23~25, 100kHz에서는 10~12가 나타났다.

참고 문헌

1. W. H. Daniels & R. E. MOORE
   Crystallization of a tetrasilicic fluormica glass
   Jorn. Am. Cer. Soc. 58. 217~221(1975)
2. S. N. HODA & G. H. BEALL
   Alkaline earth mica glass-ceramics
   Advanced in ceramics VOL. 4
3. F. P. H. CHEN
   Kinetic study of crystallization of synthetic mica glass
   Jorn. Am. Cer. Soc. 46. 476~484
4. DAVID G. GROSSMAN
   Machinable glass-ceramics based on tetrasilicate mica
   Jorn. Am. Cer. Soc. 55. 446~449
5. USP No. 3,689,293
6. USP No. 4,239,519
7. Eng. Mat. handbook
   Ceramics and glasses 162~164

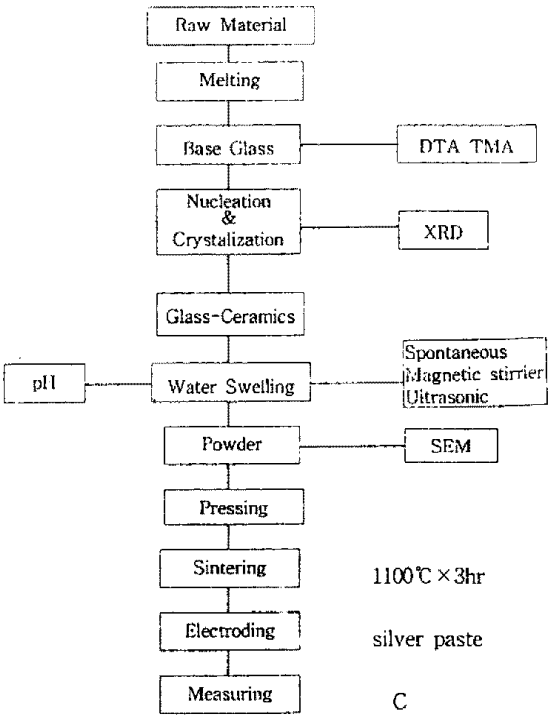

Fig. 1 The Experimental Flow Chart

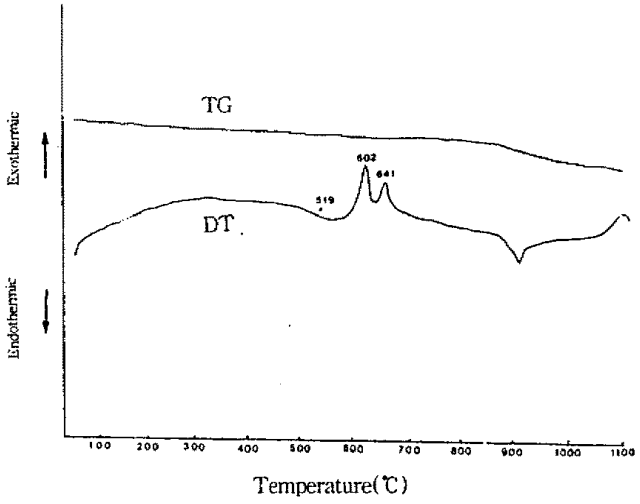

Fig. 2 DTA curve of base glass

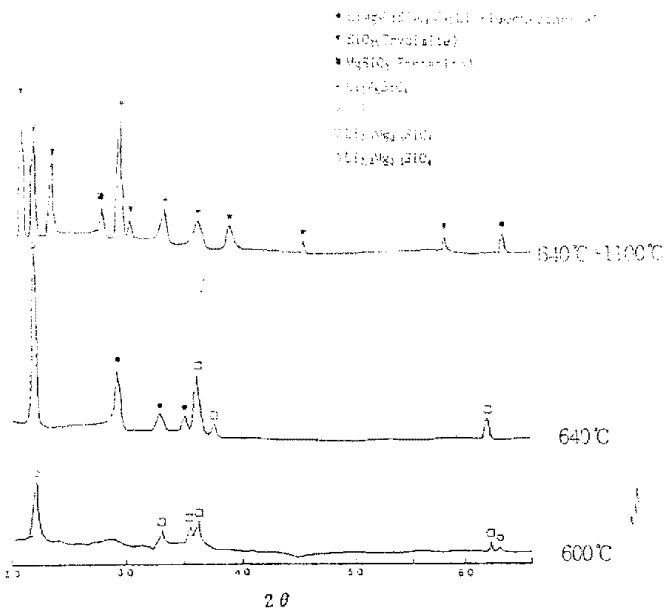

Fig. 3 XRD patterns of ML-1 at various crystal growing temperature

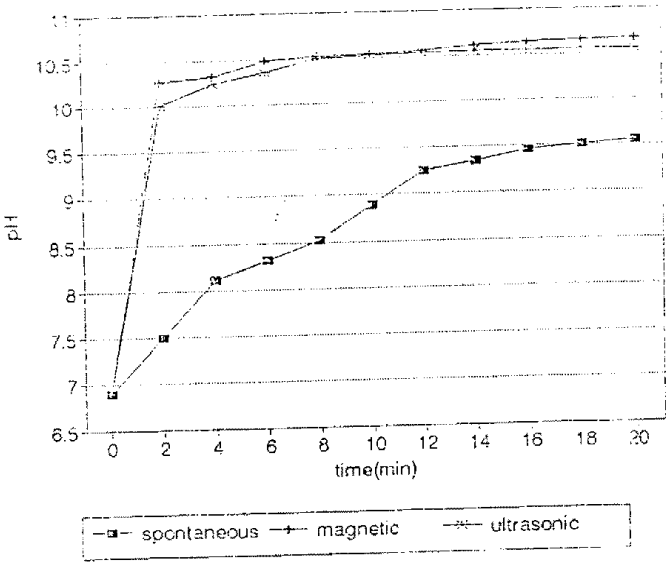

Fig. 4 Alkalinity of 640℃×2hr+1100℃×4hr heat treatment ML-1 sample at various water swelling

Fig. 5 SEM photographs 640℃+ 1100℃ heat treatment ML-1 after various water swelling

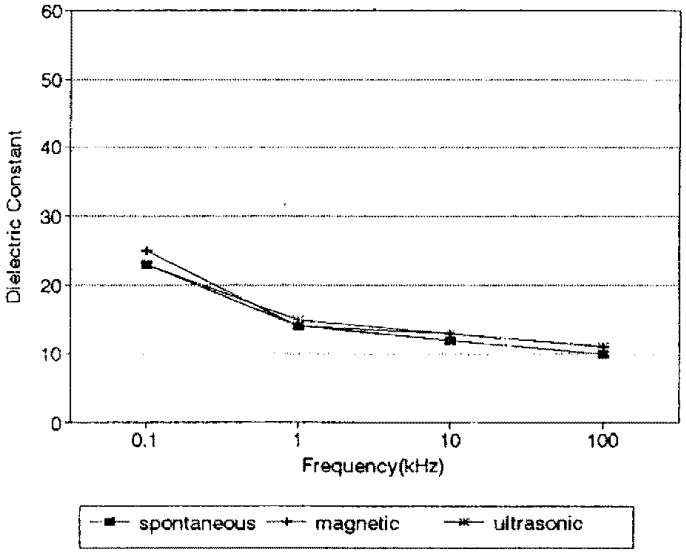

Fig. 6 Plot of dielectric constant versus frequency for 640℃+1100℃ heat treatment glass ceramics at 25℃