

## B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따른 저온 소결기판용 Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리의 결정화에 관한 연구

The Crystallization of Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass System by B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition

박대현, 강원호  
단국대학교 재료공학과

D.H.Park, W.H.Kang  
Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook University

### Abstract

Effects of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition in the Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass system were investigated in order to make glass-ceramics for low temperature firing substrate. Base glass was made by melting at 1450°C. This glass was analyzed by TMA and DTA to settle nucleation and crystallization temperature. After crystallization, crystal phase and microstructure were absorbed by XRD and SEM. Glass powders were made by water swelling method. Average particle size was 5.44 $\mu$ m.

### 1. 서론

저온소결기판은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비하여 상대적으로 낮은 온도인 1000°C 이하에서 소결을 실현할 수 있을 뿐 아니라, 이로 인하여 배선재료와의 동시소성시 용융온도가 낮고 전기저항이 낮으며 저가인 Cu(구리), Ag(은) 등을 사용할 수 있어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판보다 신호전달의 고속화, 배선의 고밀도화를 실현할 수 있는 등, 전자부품의 발전동향에 부응하는 특성을 가진 재료이다.

저온소결 기판에 많이 사용되는 leadborosilicate glass와 leadaluminoborosilicate glass는 용점이 낮은 장점이 있는 반면, 모유리 제조후 분쇄공정을 거쳐 분말 제조후 결정화를 행하여야 하는 단점을 가지고 있다.

그러나, 저온소결기판의 제조를 위한 결정화 유리의 조성 가운데 본 실험에서 사용한 Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (Lithium Fluorhectorite)계의 Glass-ceramics는 machinable glass-ceramics의 제조를 위해 많이 연구가 되어온 K<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (Fluorphlogopite)계에서 알칼리 원소를 Li<sub>2</sub>O로 치환한 것으로, 이에 대해서는 이미 본 연구실에서 연구를 수행한 바 있다.

본 연구에서는 유전율이 낮고, 소결 온도가 낮은 뿐만 아니라, mica group이 가지는 water swelling 현상을 이용해 대단히 미세한 분말을 얻을 수 있는 등의 특징을 가진 Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (Lithium Fluorhecto

rite)계의 조성, 일반적으로 유리의 용융온도를 낮추는 것으로 잘 알려진 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가(Lithium Boron Fluorphlogopite)하여 소결 온도와 water swelling 등의 제 특성을 평가하여, 본 조성을 통한 저온소결기판의 제조 가능성에 대하여 조사하고자 하였다. 이를 위해, 선정한 조성을 통해 제조한 모유리의 기본적인 물성을 측정하고, 열처리를 통해 결정화유리를 제조한 후 X-선 회절분석, water swelling 거동 및 제조한 분말의 입도 등을 조사하였다.

### 2. 실험방법

모유리의 조성은 무게비로 Li<sub>2</sub>O 6.00%, MgO 10.80%, MgF<sub>2</sub> 16.70%, SiO<sub>2</sub> 66.50%로 하였으며, 여기에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 2.5, 5, 7.5, 10 wt% 첨가하였다. 조성명은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 0인 것으로 부터 LB-1, LB-2, LB-3, LB-4, LB-5로 하였다. 각 원료를 평량한 후 V-mixer를 이용해 30분간 혼합하였고, 이것을 백금 도가니에 담아 전기로를 사용하여 용융하였다. 용융 조건은, 10°C/min의 속도로 승온하여, 탄산가스의 분해온도인 800°C에서 1시간 유지하고 1450°C에서 다시 1시간 유지한 후 급냉을 통해 모유리를 제조하였다. 제조한 모유리를 TG-DTA와 TMA(Rigaku사, TAS 100)로 열분석을 행하여 유리전이온도(T<sub>g</sub>), 연화온도(M<sub>4</sub>) 및 열팽창계수( $\alpha$ )를 측정하였으며, 이때 승온속도는 10°C/min, reference로는

quartz(석영)를 사용하였다.

열분석에서 얻어진 결과를 이용해 핵생성 온도와 결정성장 온도를 도출하였다. 핵생성 온도를 찾기 위해 Marrotta법을 이용하였으며, 모유리의 DTA curve를 통해 결정성장 온도를 결정하였다. 도출한 핵생성 온도와 각각의 결정성장 온도에서 열처리 함으로써 결정화유리를 제조하였다. 이때, 핵생성 온도 구간까지는 10°C/min, 결정성장 온도 구간까지는 5°C/min으로 승온하였으며, 각각의 구간에서 2시간, 3시간씩 유지하였다.

제조한 결정화 유리를 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 X선 회절분석계(SIMATZU, DX-D1)로 결정상을 동정하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 각각 30kV, 30mA였으며, scan speed는 4 °/min, 회절각은 5~70° (2θ)로 하였다.

결정화시킨 시편의 미세구조를 확인하기 위하여, 5% HF 용액에 10초간 담그어 etching한 후 주사전자현미경(JEOL사, JSM-5200)으로 관찰하였다. 이 때 인가전압은 25kV였으며, 관찰배율은 ×5,000 배였다.

제조한 결정화 유리를 분말화하기 위해 water swelling을 실시하였다. 촉진 조건인 magnetic stirrer를 사용한 조건에서 water swelling을 실시하였으며, 이때 pH meter(Hanna instrument)를 사용해 구조 상의 간극 물질인 Li<sup>+</sup>의 용출을 측정하였다. 제조한 분말의 특성을 조사하기 위하여 PSA(Airosizer, Amherst Process Instrument)를 이용하여 입도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

제조한 유리의 전이온도와 연화온도를 구하기 위하여 TMA 분석을 하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다.

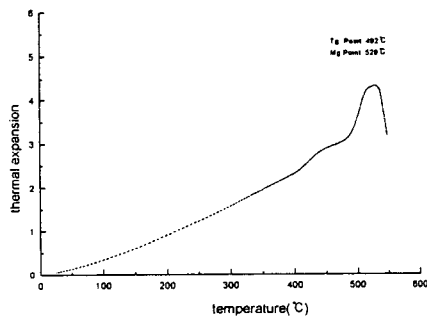


Fig.1 TMA curve of base glass

모유리인 LB-2의 전이온도와 연화온도는 각각 492°C와 529°C였으며, 열팽창계수는 30°C ~ 300°C 범위에서  $7.77 \times 10^{-6}$ 이었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 변화에 따른 전이온도, 연화온도 및 열팽창계수의 변화를 Table 1에 나

타내었다. Table에서 볼 수 있는 바와 같이, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함에 따라 전이온도와 연화온도가 꾸준히 감소하는 것을 볼 수 있으며, 열팽창계수는 지속적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 addition으로 첨가된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 망목형성 원자들간의 결합력을 약화시켜 전이온도와 연화온도가 감소된 것으로 보여지며, 이에따라 열팽창계수는 증가한 것으로 보여진다. 유리의 연화온도가 낮아지면 보다 낮은 온도에서 유리의 점성유동이 발생할 수 있으므로, 이후에 계속 진행될 실험에서 소결체의 제조 시 소결성을 증진시킬 수 있을 것으로 예상된다.

	T <sub>g</sub> (°C)	M <sub>g</sub> (°C)	α (30~300°C)
LB-1	518	557	$6.79 \times 10^{-6}$
LB-2	490	529	$7.77 \times 10^{-6}$
LB-3	483	516	$7.86 \times 10^{-6}$
LB-4	477	513	$7.87 \times 10^{-6}$
LB-5	473	512	$8.11 \times 10^{-6}$

Table 1. The value of T<sub>g</sub>, M<sub>g</sub> and α in various composition.

열분석 중 모유리에 대한 TG-DTA 곡선을 Fig.2에 나타내었다. TG-DTA 곡선에서 결정상이 나타나는 발열피크는 550, 620, 660, 750°C임을 확인할 수 있었다.

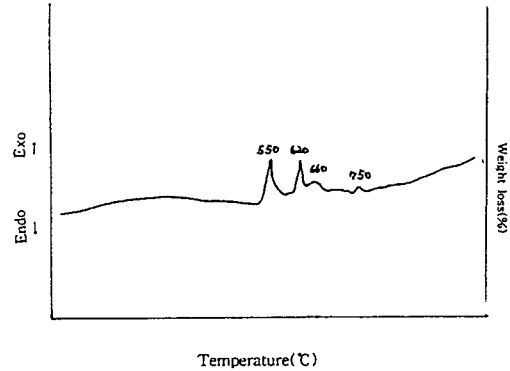


Fig.2 DTA curve of base glass

제조한 모유리를 결정화하기 위한 첫 단계로써 최적 핵형성 온도를 추적하였다. 본 실험에서는 Marrotta법을 이용하였으며, 계산 식은 다음과 같다.

$$\left(-\frac{1}{T_P} - \frac{1}{T_{P_0}}\right) \times 10^4 (K^{-1}) \quad (1)$$

여기서 T<sub>P</sub>는 열처리한 시편의 DTA에서의 발열 피크의 온도이고, T<sub>P0</sub>는 열처리를 하지 않은 시편의 DTA에서의 발열 피크의 온도이다. 핵형성 온도는 유리의 전

이온도와 그 보다 50℃ 높은 범위 내에 있다는 Mcmillan의 보고에 따라, TMA 곡선에서 얻은 전이점인 490℃에서부터 10℃ 간격으로 열처리를 하고, 이 시편을 분쇄하여 DTA 분석하여 얻은 피크의 온도와 모유리의 피크 온도를 식 (1)에 대입하여 값을 얻었다. 이때 열처리 조건은 10℃/min의 속도로 승온하였고, 각 온도에서의 열처리 시간은 2시간으로 하였다.

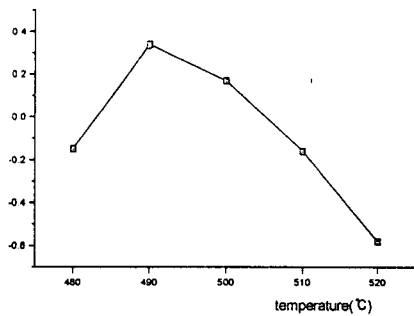


Fig.3 Marrotta Plot of Glass-ceramics heated at various nucleation temperature

Fig. 3은 계산에 의해 얻은 값을 plot한 결과이다. 그림에서 최대값을 나타내는 온도는 전이점과 일치하는 490℃였으며, 따라서 490℃를 최대핵형성 온도로 채택하였다. 채택한 핵형성 온도와 모유리의 DTA 피크로부터 얻은 결정성장 온도를 바탕으로 결정화 schedule을 선정하였으며, 이것을 Fig. 4에 나타내었다.

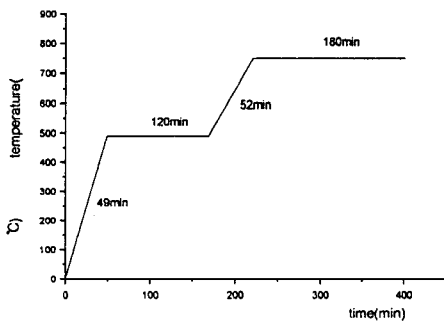


Fig.4 Heating Schedule for crystallization

열처리 후 생성되는 결정상을 조사하기 위하여 제조한 결정화 유리를 분쇄하여 X-선 회절분석(SIMATZU, DX-D1)을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5는 동일 조성(LB-2)의 유리를 각각의 온도로 결정화시켰을 때의 결과로, 여기서 나타난 결정상은 Lithium boron fluorphlogopite와 Norbergite의 혼정임을 알 수 있었다.

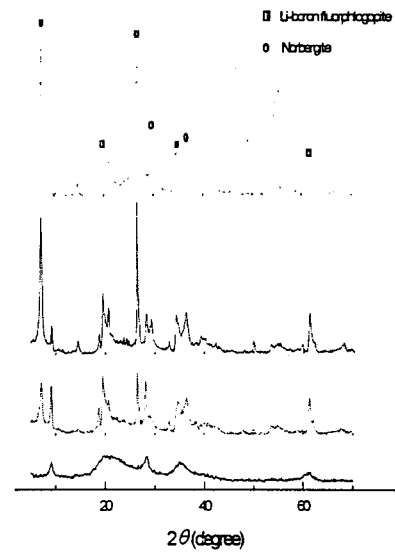
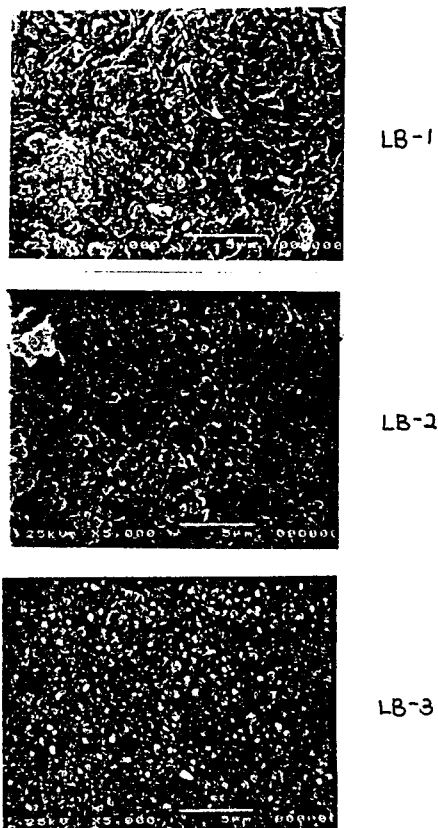
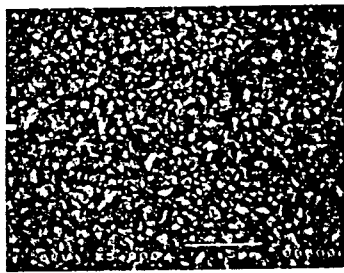


Fig.5 XRD patterns of various crystal growing temperature of base glass

Fig.6은 열처리를 통해 결정화시킨 시편의 미세구조를 SEM을 통해 관찰한 것이다.





LB-4



LB-5

Fig.6 SEM photographs of various glass composition

Jackson and West, Morimoto and Donnay 등의 연구에 의해 알려진 Mica의 구조를 Fig.7에 나타내었다.

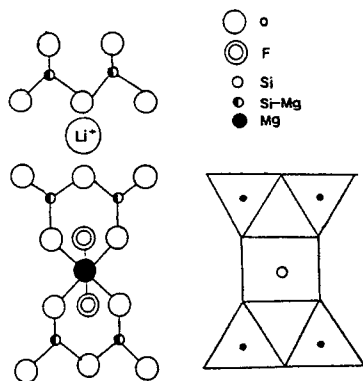


Fig.7 Schematic diagram of Mica Structure

전체 구조는 8면체가 4면체 층 사이에 sandwich 모양으로 혼합층을 이루고 있는 현상이다. 세 복합층(4면체-8면체-4면체)은 치환에 의해 -전하를 갖게되고, 이 과잉의 전하는 간극물질인 12배위의 큰 양이온이 4면체와 8면체 사이에 위치하여 전체 구조의 균형을 이루고 있다. 이때 간극 물질과 각 층 사이는 약한 vander waals 결합으로 결합되어 있으며, 수중에서 강한 수화반응과 함께 팽윤하는 결과를 가져온다. 이러한 현상을 water swelling이라고 한다. 본 연구에서는 열처리를 통해 제조한 결정화 유리의 분말화를 보다 용이하게 하기 위하여 magnetic stirrer를 이용한 촉진조건을 사용하여 water swelling을 실시하였다.

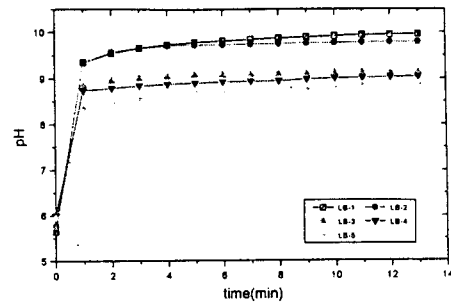


Fig.8 Alkalinity of LB-1,2,3,4,5 at magnetic stirrer condition

Fig.8은 water swelling 현상에 따른 알칼리의 용출을 측정된 것이다. 이것은 결정 내의 간극 물질인 Li<sup>+</sup>가 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>와 이온 교환되어 시편은 팽윤하고, 물에서의 LiOH 농도가 증가함에 따라 pH가 증가하는 것을 이용한 것으로, 초기부터 1분 이내에 급격한 증가를 보인 후 거의 일정한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이와같은 water swelling 현상을 이용하여 제조한 분말의 평균 입자 크기를 측정하였다.

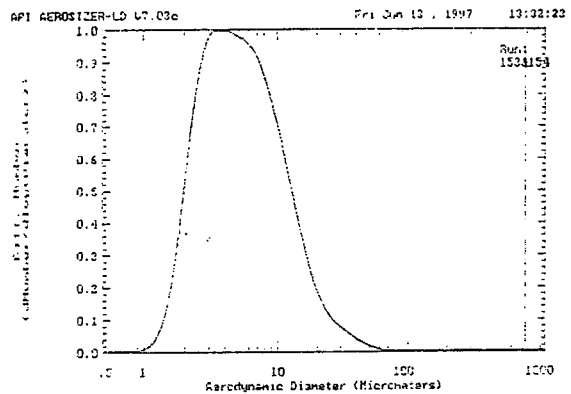


Fig.9 Distribution of particle size for LB-5 after water swelling

Fig.9는 제조한 분말의 입도 분포를 나타내는 것으로 PSA(Airosizer, Amherst Process Instrument)를 이용하여 측정된 결과이며, 분말의 평균 입자크기는 5.44 $\mu$ m였다.

#### 4. 결론

Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양과 열처리 조건을 변화시켜 결정화 유리를 제조한 후 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험의 조성에서, 유리 시편의 적정 핵형성 온도

는 490℃였고, 결정성장온도는 각각 550, 620, 660, 750℃였다.

2. 생성된 결정상은 Lithium boron fluorphlogopite와 Norbergite였다.

3. 첨가제로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 결과, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 알칼리 용출 속도, 즉 water swelling 효과가 감소하는 것으로 확인되었다.

4. 최적 조건에서 제조한 결정화 유리물 water swelling을 실시하여 제조한 분말의 평균 입도는 5.44 $\mu$ m였다.