

## 소결법에 의하여 제조된 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 결정화 유리에서 SiO<sub>2</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가의 영향

박용완 · 현부성

한양대학교 무기재료공학과  
(1992년 4월 30일 접수)

### Effect of SiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System Glass-Ceramics Produced by Sintering

Yong Wan Park and Buh Sung Hyun

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University  
(Received April 30, 1992)

#### 요 약

저온에서 소결 가능한 코디어라이트계 결정화 유리를 제조하기 위하여 화학양론적 코디어라이트 조성에 SiO<sub>2</sub>와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>량을 변화시켜가며 첨가했을 때의 소결특성과 물성변화를 검토하였다. SiO<sub>2</sub>는 첨가량이 많아질수록  $\mu$ -코디어라이트의 영역을 넓히고, 소결밀도를 저하시켰다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가는 표면 결정화 경향을 증진시켰고, 결정화 온도를 높여 치밀화에 도움을 주었지만,  $\mu$ -코디어라이트상에서  $\alpha$ -코디어라이트상으로의 전이온도는 높였다. 최적조성을 1000°C에서 소성한 경우, 상대밀도 약 97%, 유전율 5.3, 비저항  $1.27 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ , 열팽창계수  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 의 값을 얻었다.

#### ABSTRACT

Silica and phosphorous pentoxide were added to the stoichiometric cordierite composition to produce cordierite glass-ceramics by sintering at lower temperature. The sinterability and various properties were investigated. Addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promotes the tendency of surface crystallization, and increases the crystallization temperature. Therefore, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition contributes to densification. Also this additive increases the temperature of  $\mu$ -cordierite to  $\alpha$ -cordierite transformation. The specimen of optimum composition fired at 1000°C shows relative density of  $\approx 97\%$ , dielectric constant of 5.3, specific resistivity of  $1.27 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ , and thermal expansion coefficient of  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ .

#### 1. 서 론

적당한 조성의 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에서 핵형성제로서 TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등을 첨가하여 용융한 후 열처리하면 코디어라이트(2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>)를 주결정상으로 하는 결정화 유리를 얻을 수 있다. 이 조성의 유리는 표면 결정화 경향이 강하지만 Stookey는 11.5 wt% 이상의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하므로써 내부 결정화법에 의해 화학적으로 안정하고 열충격에 강한 결정화 유리를 만드는데 성공하였다<sup>1)</sup>. 이후 여러 연구자에 의해 TiO<sub>2</sub>를 핵형성제로한 코디어라이트 결정화 유리에 대한 연구가 행해졌다<sup>2-4)</sup>.

코디어라이트는 안정상으로  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상, 준안정상으로

$\mu$ 상이 있는데, 코디어라이트 조성 부근의 유리조성을 열처리하여 결정을 석출시키는 경우에는 약 1000°C 근방에서  $\mu$ 상이 생성하고 온도가 더욱 상승하면 이것이  $\alpha$ 상으로 전이하는데 정확한 온도는 유리조성, 핵형성제의 종류 및 양에 따라 다르다. 일부 문헌에 의하면  $\alpha$ 상을 1050°C 이상의 온도에서 열처리하면  $\beta$ 상으로 전이한다는 보고도 있다<sup>5)</sup>.

코디어라이트를 주결정상으로 하는 결정화 유리는 내열성(연화온도 1250~1350°C) 및 내열충격성이 높고, 전기 절연성( $10^{10} \Omega\text{cm}$  at 250°C)이 높으며, 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율 변화가 적어 현재 주로 Radome (Corning Pyroceram 9606)으로 사용되고<sup>6)</sup> 있으며, 앞

으로 다층회로기판(MultiLayer Package, Corning Code 9641) 재료로 사용될 가능성이 높다<sup>7,8)</sup>.

이것을 다층회로기판 재료로 사용하려는 이유는 현재 사용되고 있는 알루미늄( $Al_2O_3$ )의 단점을 보완할 수 있을 것으로 기대되기 때문이다. 알루미늄은 소결온도( $1500^\circ C$  이상)가 높아 도체 재료로서 W, Mo, Pt 등 내열금속을 사용해야 하고 유전율(약 9)이 높아 연산속도를 떨어뜨리고, 열팽창계수( $57-74 \times 10^{-7}/^\circ C$ )가 실리콘( $25-32 \times 10^{-7}/^\circ C$ )에 비해 크기 때문에 실리콘 Chip과의 계면에서 스트레스를 유발하여 신뢰성을 떨어뜨린다<sup>7)</sup>.

반면 코디어라이트를 주결정상으로 하는 결정화 유리는 조성의 선택에 따라  $1000^\circ C$  이하에서 소성이 가능하여 동(Cu), 은(Ag) 등을 도체 재료로 사용할 수 있으며, 유전율(4-6)이 낮아 연산속도를 높일 수 있으며, 열팽창계수를 실리콘과 비슷하게 맞출 수 있어 계면 스트레스를 억제하여 신뢰성을 높일 수 있고 치수제어가 용이하기 때문에 알루미늄보다 더 크고 평활한 기판을 만들 수 있는 등의 특성을 갖고 있다<sup>8)</sup>.

코디어라이트 결정화 유리를 다층회로기판 재료로 이용하려면 소결법을 적용해야 하는데, 본 실험에서는 코디어라이트 이온조성 및 여기에  $SiO_2$ 를 과량 첨가하고, 핵 형성제로서  $P_2O_5$ 를 첨가하여 유리를 제조했을 때, 열처리에 따른 상변화 및 소결성, 이에 따른 물성 변화 등을 조사하고자 했다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리 제조

출발원료로서, 실리카로는 김천규석 나머지는 모두 1급시약을 사용하였으며, 실험에 이용된 유리의 조성은 Table 1과 같다.

이러한 조성을 선택한 것은  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系 상평형도에서 코디어라이트( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) 조성점과  $SiO_2$  꼭지점을 잇는 직선상에서 유리조성을 변화시켜가며 소결 및 결정화 거동을 조사하기 위해서였다. 코디어라이트 이온조성을 100번 조성으로, 이것에 10 wt%, 20 wt%의  $SiO_2$ 를 첨가하여 90, 80번 조성으로 하였으며, 이 새가지 조성에 핵형성제로서 5 wt%  $P_2O_5$ 를 첨가하여 101, 91, 81번 조성으로, 10 wt%  $P_2O_5$ 를 첨가하여 102, 92, 82번 조성으로 하였다. 또 효과적인 용융 촉진제로서 균질한 유리 제조에 도움이 되는  $B_2O_3$ 를 1 wt%씩 첨가했다.  $P_2O_5$ 는  $AlPO_4$  형태로,  $B_2O_3$ 는  $H_3BO_3$  형태로 첨가되었다.

선정된 조성은 알루미늄아 도가니에서  $1600^\circ C$  2시간 용융 후 순수에 부어 급냉시켰다.

### 2.2. 시편제조

급냉된 유리를 유발 분쇄하여 230 mesh 통과분을 취했으며, 이것을 입도 분석한 결과 중심입경은 약  $20 \mu m$ 였다. 또 일부는 봉형으로 성형하여 모유리의 열분석 및 광학현미경 관찰용 시편으로 사용하였다. 성형은 1 wt%의 polyvinyl acetate를 acetone에 용해시킨 결합제를 사용하여 약 150 MPa로 1g, 2g 직경 12.25 mm의 원판형과 약 200 MPa로 1g, 직경 5 mm의 봉형으로 하였다. 1g 원판 시편은 유전율 및 비저항 측정, SEM 관찰, XRD에 의한 결정상 동정 등에 사용하였고, 2g 원판 시편은 부피밀도와 분쇄 후 진밀도를 측정하는데 사용하였으며, 봉형은 열팽창계수 측정에 사용하였다.

### 2.3. 소성

결합제가 분해하여 날아가는  $350^\circ C$  근방에서 2시간 유지한 후  $850^\circ C$ ,  $900^\circ C$ ,  $950^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1050^\circ C$ ,  $1100^\circ C$

Table 1. Composition of Glasses Studied

Composition	Comp. #	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$P_2O_5$	$B_2O_3$
100Cor	100	13.79	34.82	51.39		
100Cor+5P+1B	101	12.96	32.73	48.31	5	1
100Cor+10P+1B	102	12.27	30.99	45.74	10	1
90Cor	90	12.41	31.34	56.25		
90Cor+5P+1B	91	11.67	29.46	52.88	5	1
90Cor+10P+1B	92	11.04	27.89	50.06	10	1
80Cor	80	11.03	27.86	61.11		
80Cor+5P+1B	81	10.37	26.19	57.44	5	1
80Cor+10P+1B	82	9.82	24.79	54.39	10	1

(wt%)

℃에서 각각 2시간 유지하였다.

유리 분말의 입도와 승온속도는 소결밀도와 결정화도에 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자이지만, 이러한 인자는 본 실험을 기초로하여 행하게 될 다음 실험으로 미루고 본 실험에서는 입도는 대략 위와 같이 고정하고 승온속도는 3 K/min로 고정하였다.

#### 2.4. 물성측정

Dilatometer로 모유리의 전이점( $T_g$ )과 연화점(Dilatometric softening point,  $M_g$ )을 측정하였으며, 봉형 소결체를 사용하여 R.T.-300℃에서의 열팽창계수를 구하였다. DTA로 결정화에 의한 발열피크 온도( $T_s$ )를 구하였다. 이때 승온속도는 열팽창계수인 경우 10 K/min로, 나머지는 모두 5 K/min로 하였다.

원판 소결체를 사용하여 소결체의 부피밀도를 측정하였으며, 일부 시편에 대해서는 비중병을 이용하여 진밀도도 측정하였다. 이때 모두 진공 테시케이터내에서 10<sup>-1</sup> atm으로 3시간 감압하여 기포를 제거하였다.

XRD로 결정상 동정과 결정화도를 측정하였다. 결정상 동정에는 scanning speed를 4°/min로 하였으며, 결정화도는 Ohlberg 등이 제안한 (1)식

$$\text{Percent Crystallinity} = 100(I_g - I_s) / (I_g - I_b) \quad (1)$$

$$\text{Percent Crystallinity} = 100(I_g - I_s) / I_g \quad (2)$$

이때  $I_s$ : 일정각(2θ)에서의 모유리의 산란강도

$I_g$ : 결정화된 유리의 산란 강도

$I_b$ : 모유리와 화학적으로 동일한 조성의 결정질 물질의 산란강도

을 사용하고자 하였으나 모유리와 화학적으로 동일한 조성의 결정질물질을 얻기가 매우 힘들었으므로 (2)식으로 대신하였다. 따라서 실제 결정화도는 (2)식에 의해 구한 결정화도보다 더 높을 것이라고 생각된다. 이때 산란각도 측정각은 2θ=24°로 했고, 80초간 노출 후 count수를 읽었다.

Megaohm meter로 비저항을, LCR meter로 1 kHz에서의 유전율을 측정하였으며, 열처리된 유리피와 소결체의 광학현미경 및 주사전자현미경 관찰도 행했다.

### 3. 결과 및 고찰

100, 101, 102번 조성의 유리봉을 앞에서 설명한 열처리 조건으로 1000℃에서 2시간 열처리하고 연마한 후, 3% HF 용액으로 40초간 Etching한 단면의 광학현미경

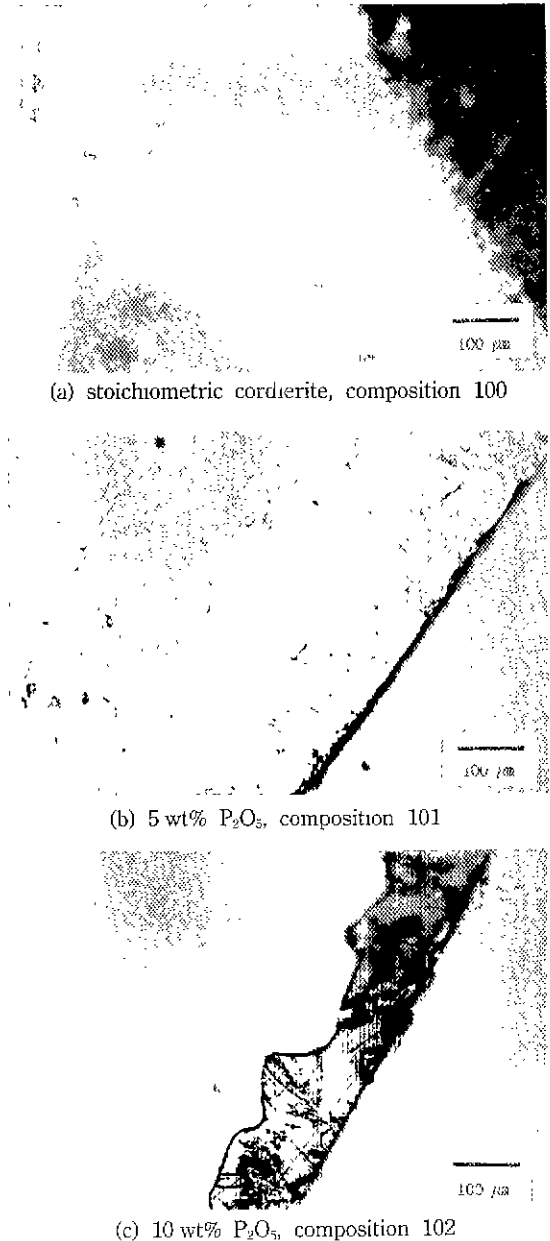


Fig. 1. Optical micrographs of glass, etched in 3% HF after heat-treatment at 1000℃ for 2 hrs.

사진을 Fig. 1에 보였다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하지 않은 100번 조성의 경우는 육안 관찰시 불투명하였고, 101, 102번 조성의 경우는 모두 거의 투명하였다. 100번 조성은 전체가 불균질하게 결정화되었는데 반하여 5 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가했을 경우는 표면이 약 120 μm 두께로 결정화되었고 내부에서도 일부가 고립된 형태로 결정화되었다. 10 wt%

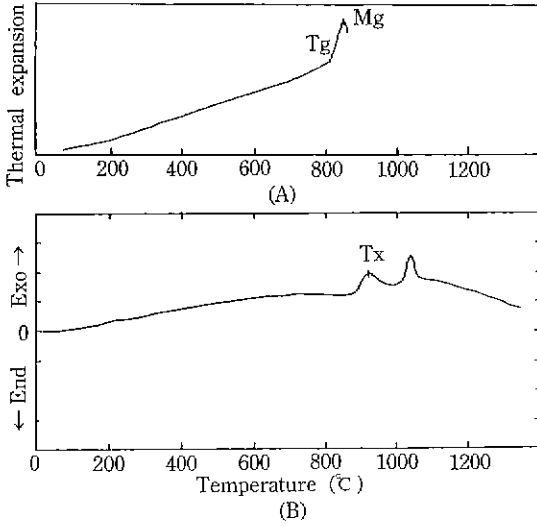


Fig. 2. Thermal expansion (A) and DTA curve (B) of mother glass of stoichiometric cordierite, composition 100.

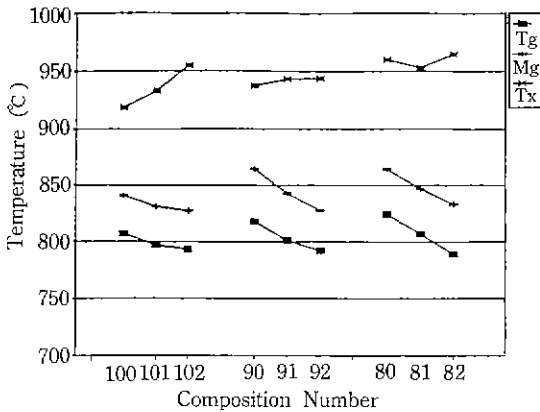


Fig. 3. Glass transition temp. ( $T_g$ ), dilatometric softening temp. ( $M_g$ ) and exothermic peak temp. ( $T_x$ ).

$P_2O_5$ 를 첨가한 경우는 같은 온도에서 표면만 약  $120 \mu\text{m}$  두께로 결정화되고 있다. 이러한 경향은 90, 91, 92와 80, 81, 82의 경우에도 대개 비슷하였고,  $SiO_2$ 량이 늘어남에 따라 표면의 결정층 두께가 다소 많아지는 경향이 있었다. Rabinovich<sup>10)</sup>에 의하면 소결법으로 결정화 유리를 제조하는 경우의 유리 조성은 내부 결정화용 유리 조성에 비해 상대적으로 낮은 점도에서 표면 결정화 경향을 갖어야 한다고 보고하고 있는데,  $P_2O_5$ 의 첨가는 Fig. 1에서와 같이 표면 결정화 경향을 증진시키므로 소결에 도움이 될 것이라 예상되었다.

Fig. 2는 100번 조성의 열팽창 곡선 및 DTA 곡선이고,

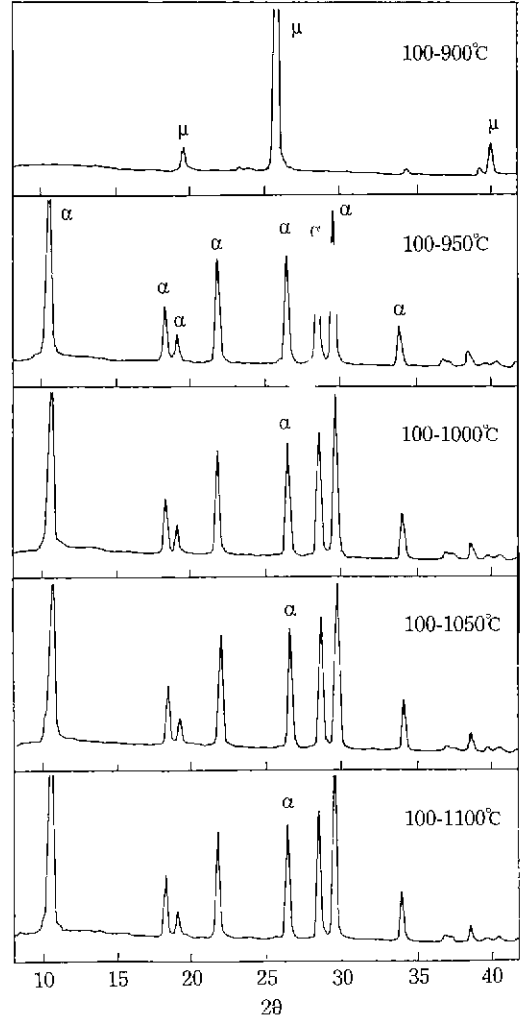


Fig. 4. XRD patterns of composition 100, sintered at various temperature.

열팽창 곡선으로부터는 유리 전이점( $T_R$ )과 연화점(Dilatometric softening point,  $M_R$ )을, DTA 곡선으로부터는 첫번째 발열피크 온도( $T_x$ )를 구해 조성별로 나타낸 것이 Fig. 3이다. 모든 조성에서 두개의 발열피크가 보였는데, 이를 XRD에 의해 조사한 결과 첫번째 피크는  $\mu$ 상의 생성에 의한 것이었고 두번째 피크는  $\mu$ 상이  $\alpha$ 상으로 전이하는데 따른 발열이었다. 첫번째 발열피크는  $P_2O_5$ 와  $SiO_2$  첨가량이 많아질수록 대개 고온으로 이동하였고, 피크의 크기는  $SiO_2$  첨가량이 많아질수록 작아졌다. 열팽창 곡선에 있어서도,  $P_2O_5$  첨가량이 많아짐에 따라 유리전이점( $\eta=10^{13}$  dPa·s)과 연화점( $\eta=10^{11}-10^{12}$  dPa·s)은 낮아졌다. 결정화는 점도 증진에 의해 소결을

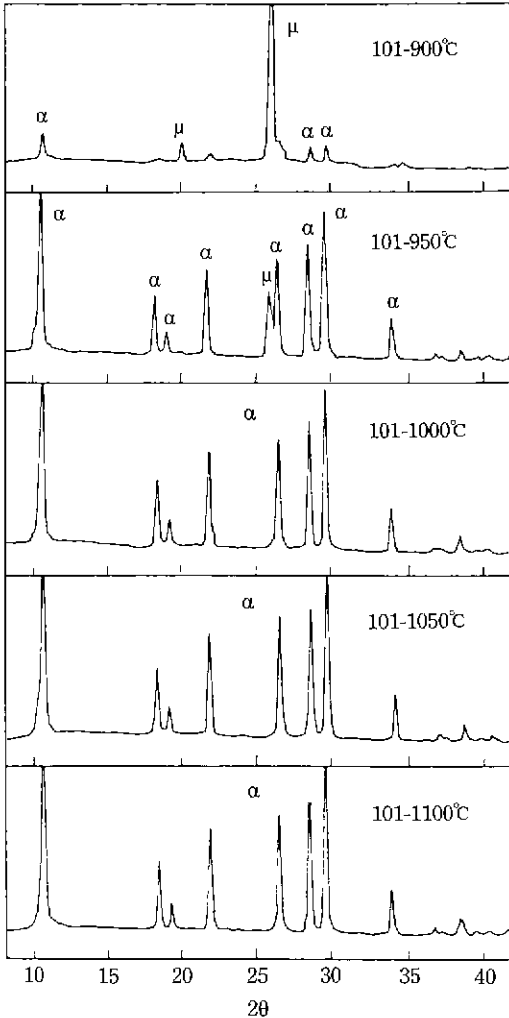


Fig. 5. XRD patterns of composition 101, sintered at various temperature.

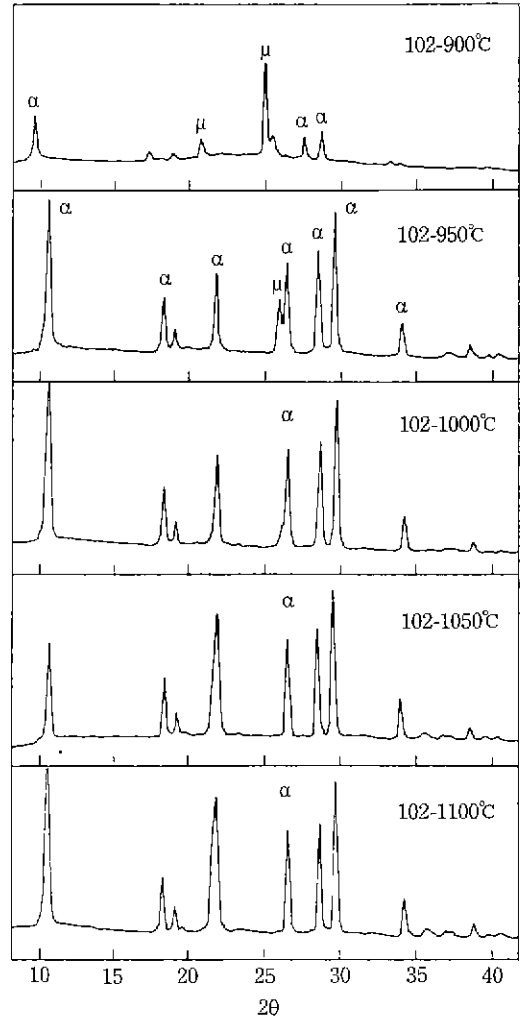


Fig. 6. XRD patterns of composition 102, sintered at various temperature.

방해하므로, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 의해서 T<sub>g</sub>와 T<sub>x</sub>의 온도 차가 커진다는 것은 소결될 수 있는 온도 범위가 넓어지는 것이므로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가는 소결에 도움이 될 것이라고 예상되었다.

Fig. 4-6은 100, 101, 102번 조성의 각 온도별 XRD pattern이다. 모든 조성에서 850°C까지는 비정질 산란곡선만 나왔기 때문에 900°C부터 표시했다. 코디에라이트 화학양론 조성인 100번의 경우 900°C에서 나타난 회절피크는 거의 모두 μ코디에라이트였고 α코디에라이트 피크는 흔적만 보이고 있다. 그러나, 950°C에서 모두 α코디에라이트로 바뀌었으며, 온도상승에 따라 α상의 강도만 증가하고 있다. 5 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 101번 조성의 경우,

100번 조성과는 달리 900°C에서 α상의 회절피크가 명확히 보이고 있으며, 950°C에서도 μ상이 아직 남아 있다가 1000°C가 되어 모두 α상으로 변하고, 온도상승에 따라 α상의 회절 강도가 강해진다. 102번 조성의 경우는 900°C에서 α상이 보이고 1000°C에서 μ상이 약간 보인다. 즉 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가는 α상의 출현 온도를 낮추는 반면 μ상의 α상으로의 전이온도를 높이고 있다. 이러한 경향은 90, 91, 92번 조성 및 80, 81, 82번 조성의 경우에도 대개 비슷했고, SiO<sub>2</sub>량이 많아질수록 μ상의 영역이 넓어져 90번의 경우 1050°C까지 μ상이 보이고, 80번의 경우에는 1100°C까지 μ상이 보였다. 이것을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈다.

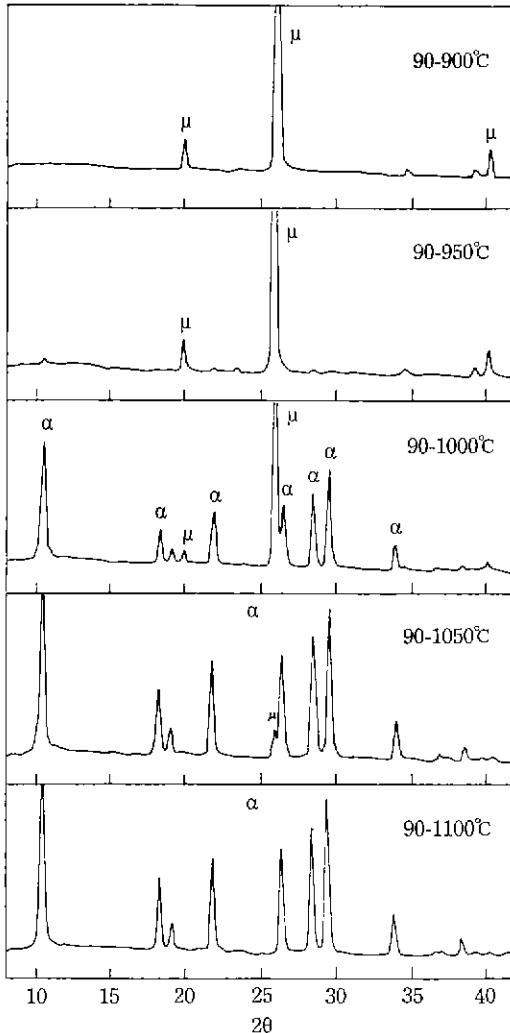


Fig. 7. XRD patterns of composition 90, sintered at various temperature.

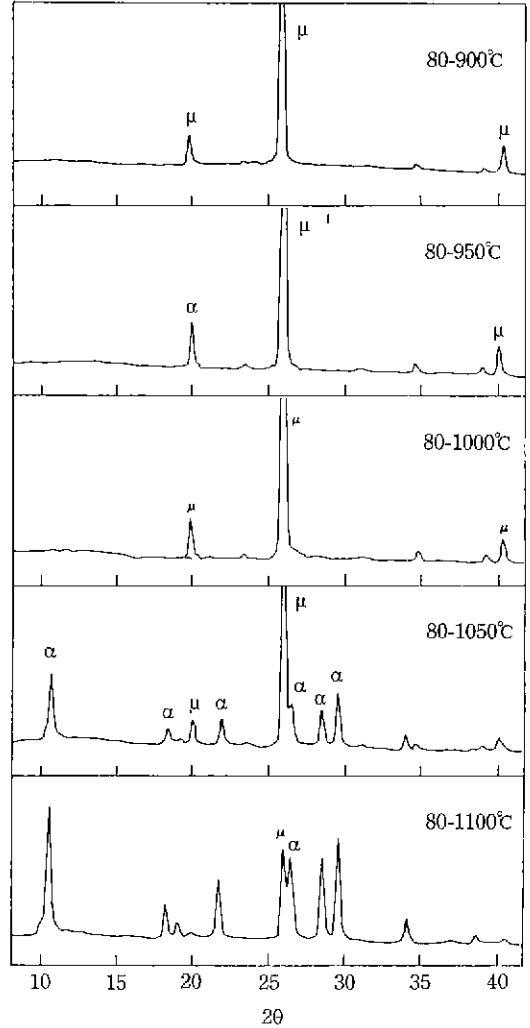


Fig. 8. XRD patterns of composition 80, sintered at various temperature.

Fig. 9는 소성된 시편의 각 온도에 있어서 부피밀도를 나타낸 것이다. 100번의 경우 소성온도에 관계없이 1.9 g/cm<sup>3</sup> 정도로 거의 소결이 되지 않았고, 광학현미경 관찰 (Fig. 1)과 열분석(Fig. 2, 3)으로부터 예상된 바와 같이 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가함에 따라 소결밀도는 증가하고 있다. 여기서 102번 조성의 부피밀도가 온도증가에 따라 약간 감소하는 것은 온도증가에 따라 α상이 많이 생기므로 진밀도가 약간 작아지는 것과 Fig. 11의 전자현미경 사진에서 알 수 있듯이 1000°C까지는 온도가 높아질수록 소결이 잘되지만 그 이상에서는 결정화에 의해 소결이 방해되기 때문이라고 생각된다. 진밀도는 피크노미터를 사용하여 측정했는데, 시료량이 2g 정도로 작았기 때문에 아주

정확하다고는 할 수 없지만, 대개의 경향은 모우리의 밀도가 약 2.70 g/cm<sup>3</sup> 내외였고, 소결온도가 높아져 α-코디어라이트의 생성량이 많아짐에 따라 밀도가 감소하여 약 2.54 g/cm<sup>3</sup> 내외까지 감소하였다. 따라서 부피밀도로 소결정도를 정확하게 가늠하는 것은 어렵지만, 대개 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>량이 증가하면 소결이 잘 되고, SiO<sub>2</sub>량이 증가하면 소결이 어려워진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10에 각 소결온도에서의 결정화도를 나타냈다. 대개 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 SiO<sub>2</sub>량이 많아짐에 따라 결정화도는 떨어지고 있다. 102번 조성의 경우 1000°C에서 약 60%의 결정화도를 보이고 있는데, 전술과 마찬가지로 실제 결정화도는 이보다는 높을 것이라 생각된다.

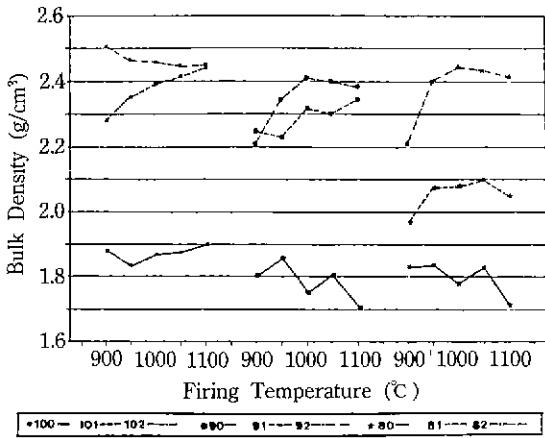


Fig. 9. Bulk density as a function of firing temperature.

결정상 동정, 결정화도 및 부피밀도로부터 판단하여 가장 좋은 조성은 102번이었다. Fig. 11에 102번 조성 소결체의 주사전자현미경과 광학현미경 사진을 보였다. (a), (b), (c), (d)는 광학현미경 사진으로, 연마 후 3% HF로 40초간 etching한 후의 사진이다. 900°C 에서 점계 점점이 연결되어 있는 부분은 본래 유리입자의 표면으로부터 생성되기 시작한 결정이라고 생각된다. 이것이 950°C 가 되면 내부로 진행하지만 일부 큰 입자는 그대로 남아있는 것도 있다. 1000°C 이상에서는 거의 균일하게 되어 본래의 유리입자는 보이지 않게 된다. (e), (f), (g), (h)는 주사전자현미경 사진으로 광학현미경상에서의 모습과 유사하다. 다만 1000°C, 1050°C 의 경우 광학현미경으로 잘 보이지 않던 기공이 선명하게 보인다. Fig. 9 에서 보이듯이 소성온도가 높아질수록 밀도가 낮아지는데, 이것은 높은 온도에서의 결정화 속도가 빨라 치밀화를 방해했기 때문이라고 생각한다. 본 연구에서는 단순화를 위하여 2단계 열처리, 즉 첫번째 단계는 결합제를 제거하는 단계로, 두번째는 소결 및 결정화를 위한 단계였다. 그러나 이러한 미구조 관찰로부터, 다단계의 열처리가 결정화도를 떨어뜨리지 않고 치밀화에 기여할 수 있고, 또 입도를 조절함으로써 결정화도를 조절할 수 있다고 생각한다.

Fig. 12에 102번 조성의 열팽창계수, 유전율 및 비저항을 나타냈다. 비저항이 대략  $1.20 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ 에서  $1.28 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ 로 상승을 보이다가 1050°C 가 되어  $1.1 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ 으로 떨어지고, 열팽창계수와 유전율은 소성온도가 높아질수록 낮아져 1000°C 에서 각각 최저값,  $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ , 5.3을 보이고 다시 상승한다. 1000°C 까지 열팽창계수와 유전율이 감소하고 비저항이 약간 상승하는 것은, 소성온도가 높아짐에 따라  $\mu$ -코디에라이트가  $\alpha$ -코디에

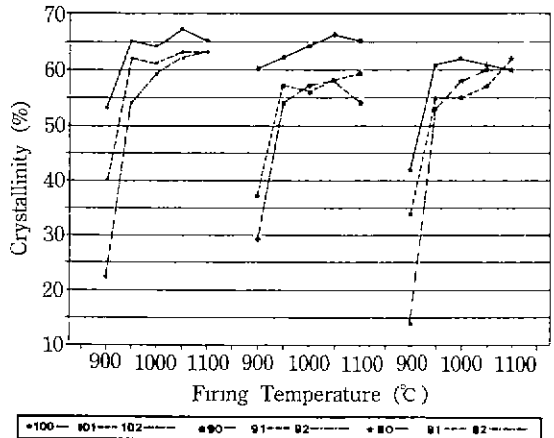


Fig. 10. Crystallinity as a function of firing temperature.

라이트로 전이하고, 또 생성량도 많아지기 때문이라고 생각한다. 이러한 결과는  $\alpha$ -코디에라이트의 생성량이 많아질수록 비저항이 증가하고 열팽창계수와 유전율이 감소한다는 몇몇 보고<sup>7,10</sup>와 일치하고 있다. 그러나 1050°C 가 되면 열팽창계수와 유전율은 상승하고 비저항은 감소하는데, 이를 기공율이나 결정화도의 변화로 설명하기에는 어려움이 있다. 따라서 새로운 상이 생성되는 것을 알아보기 위하여 0.1°/min의 scanning speed로 X-선 회절분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 13에 나타냈다.

$\beta$ -코디에라이트는 사방정계에 속하는 결정으로, 수열합성에 의하여 얻어진다는 보고도 있고<sup>7</sup>,  $\alpha$ -코디에라이트를 1050°C 이상에서 장시간 가열하면 얻어진다는 보고도 있다<sup>7</sup>.  $\beta$ 상의 주피크는  $\alpha$ 상의 피크에 매우 인접해 있어, 대부분의  $\alpha$ 상에 일부  $\beta$ 상이 혼재하는 경우 구별하기 매우 힘들다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 10 wt% 첨가된 102번 조성을 1050°C 에서 열처리했을 때 2 $\theta$ =21.7° 부근에서 두개의 피크가 겹친 것이 보인다. 이 겹친 두 피크는 1050°C 이하에서는 불분명하고 1100°C 가 되면 더욱 확실해진다. 이러한 현상은 다른 조성에서는 보이지 않고 있다.  $\alpha$ 상은 2 $\theta$ =21.69°에 상대강도 50의 피크를 가지고 있고,  $\beta$ 상은 2 $\theta$ =21.71°에 상대강도 50의 피크를 가지고 있는데, 이것들이 겹친 것이라고 생각하지만 현재로서는 불분명하다. 왜냐하면  $\beta$ 상의 상대강도 100은 2 $\theta$ =10.45°에,  $\alpha$ 상의 상대강도 100은 2 $\theta$ =10.42°의 저각도에 위치하기 때문에 구별되어 나타나기 어렵다해도, 2 $\theta$ =29.36°에 위치한 상대강도 65의 피크가 전혀 보이지 않고 있기 때문이다 (Fig. 14). 이때 피크의 위치가 0.1° 정도 이동하여 나타났는데 이것은 유리로부터 석출된 결정에서 혼히 나타나는 것으로 격자상수의 변화 때문이라고 생각한다.

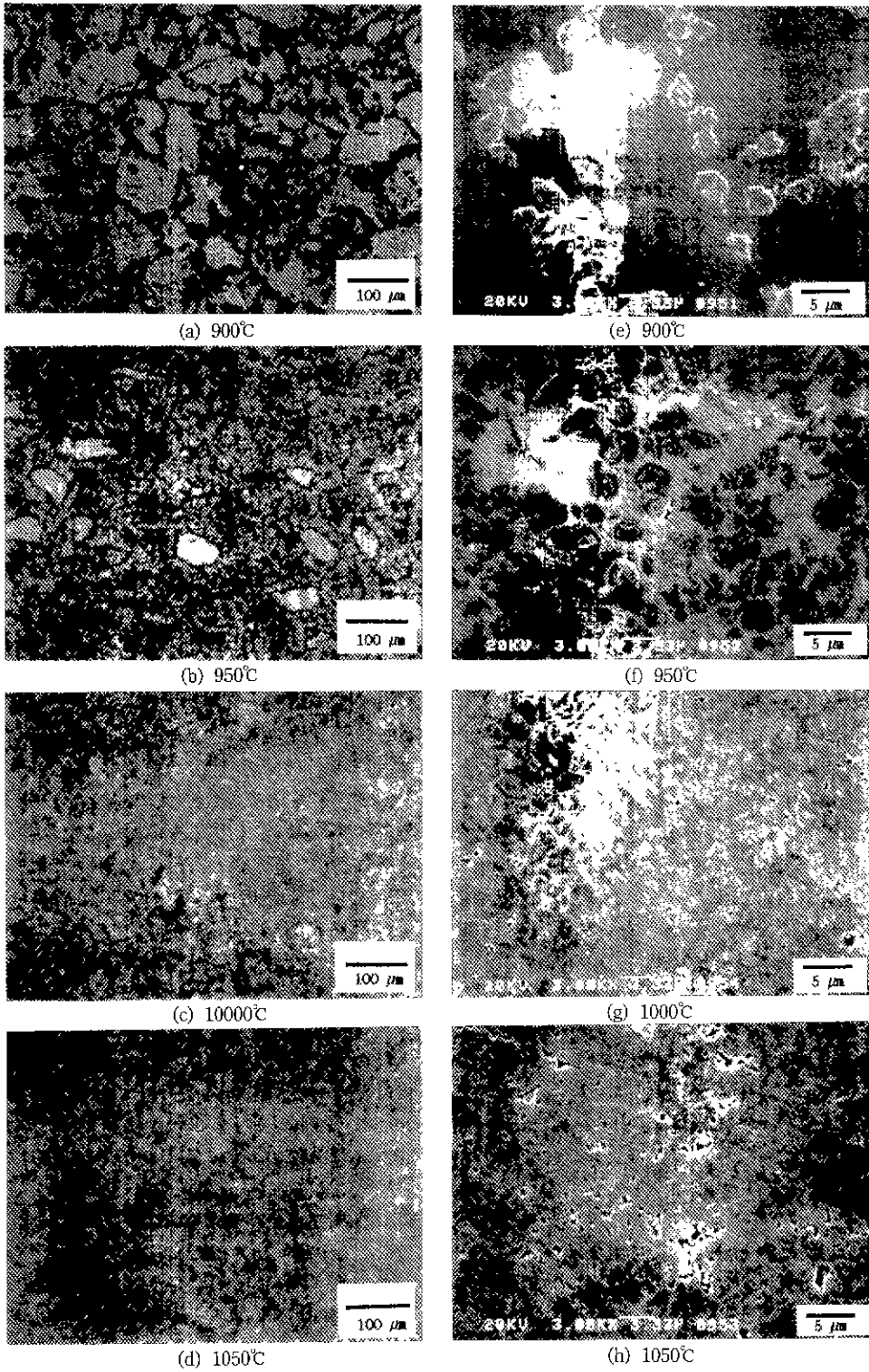


Fig. 11. Optical micrograph (a), (b), (c), (d) and scanning electron micrograph (e), (f), (g), (h) of composition 102 etched in 3% HF for 40 sec after sintering at various temperature.



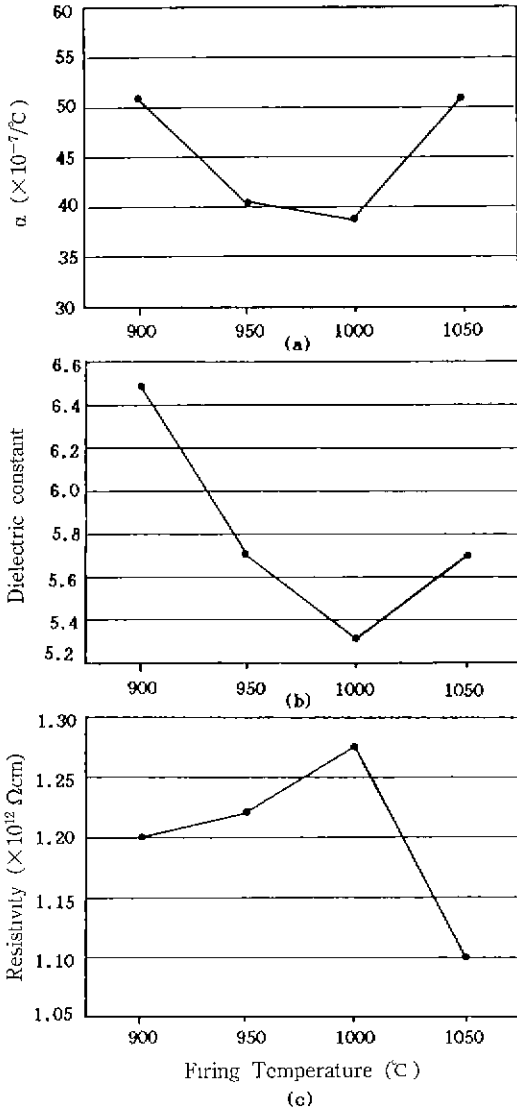


Fig. 12. Thermal expansion coefficient (a), dielectric constant (b) and resistivity (c) of composition 102 as a function of firing temperature

즉, 유리로부터 결정이 석출하는 경우, 격자상수 변화에 의한 피크 이동이 있을 수 있고, 상대강도의 서열이 바뀔 수도 있기 때문에, Fig. 13의 겹친 피크가  $\beta$ -코디에라이트의 것이 아니라고 말할 수도 없다. 이것은 앞으로 좀더 자세히 연구되어야 할 부분이라고 생각한다.

$\beta$ -코디에라이트의 물성에 대해서는 알려진 것이 거의 없지만 Hot-Press를 이용하여 코디에라이트 소결에 대해서 연구한 Hirose 등<sup>11)</sup>의 보고에 의하면 열팽창계수와 밀도가  $\alpha$ -코디에라이트에 비해 약간 클 것이라고 예

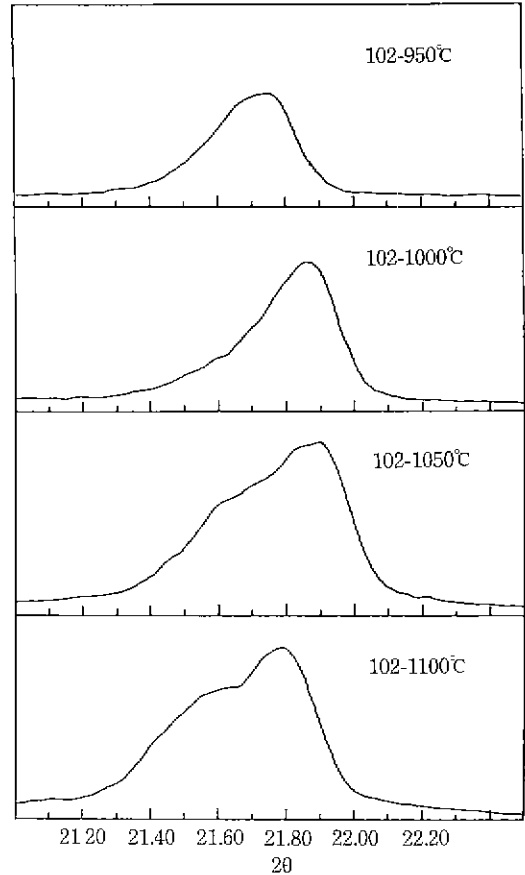


Fig. 13. XRD patterns of composition 102 at various temperature (scanning speed 0.1°/min).

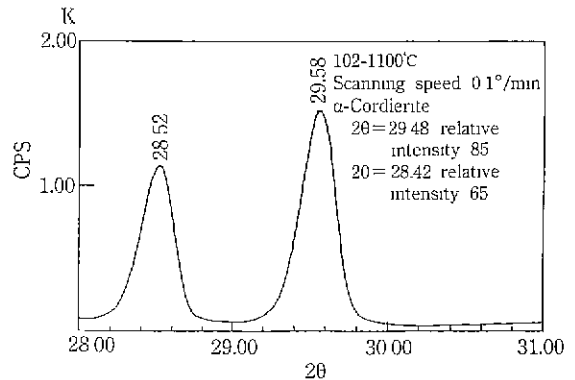


Fig. 14. XRD pattern of composition 102 (scanning speed 0.1°/min)

상된다. 따라서 만약  $\beta$ -코디에라이트가 1050°C 이상에서 생성된 것이라면, Fig. 12의 1000°C 이상에서 비저항 감소와 유전율 및 열팽창계수의 상승에 영향을 미친 것이 아닌가 생각한다.

## 4. 결 론

코디어라이트 조성에  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{P}_2\text{O}_5$ 량을 변화시켜가며 첨가하여 소결법에 의해 결정화 유리를 제조하였다.

$\text{P}_2\text{O}_5$ 는 첨가량이 많아질수록 표면결정화 경향을 증대시키고 결정화 온도를 상승시켜 소결에 도움이 되었지만 결정화도를 떨어뜨리고,  $\alpha$ -코디어라이트의 생성온도를 낮추고,  $\mu$ -코디어라이트에서  $\alpha$ -코디어라이트로의 전이온도를 높였다.  $\text{P}_2\text{O}_5$ 가 10 wt% 첨가된 102번 조성의 경우  $1050^\circ\text{C}$  이상에서  $\beta$ -코디어라이트라고 생각되는 미지의 상이 생성되었다.

$\text{SiO}_2$ 는 첨가량이 많아질수록  $\mu$ -코디어라이트의 영역을 넓히고, 소결밀도를 저하시켰다.

102번 조성을  $1000^\circ\text{C}$ 에서 소성한 경우, 상대밀도 약 97%, 유전율 5.3, 비저항  $1.27 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ , 열팽창계수  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 의 값을 얻었다.

## REFERENCES

1. S.D. Stookey, USP 2,920,971 (1960).
2. W. Zdaniewski, "DTA and X-ray Analysis Study of Nucleation and Crystallization of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Glass Containing  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{CeO}_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5-6), 163-169 (1975).
3. 鄧學稼, 山根正之, "Effect of Heat-Treatment for Nucleation on the Crystallization of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Glass Containing  $\text{TiO}_2$ ," *日本セラミックス協會學術論文誌*, **96**(3), 247-252 (1988).
4. 李銓, 韓德賢, 曹棟侏, 全鍾必, "90 wt% Cordierite-10 wt% Enstatite 용체의  $\text{TiO}_2$  첨가에 의한 결정화," *J. Korean Ceram. Soc.*, **23**(5), 9-16 (1986).
5. 井川博行, "ファイソセラミックス事典," *ファイソセラミックス事典編集委員會*, pp. 178-186, 技報堂 (1987).
6. 河村勳, "ガラスハンドブック," p.198 朝倉書店 (1975).
7. D.R. Bridge, D. Holland and P.W. McMillan, "Development of the Alpha-cordierite Phase in Glass Ceramics for use in Electronic Devices," *Glass Technology*, **26**(6), 286-292 (1985).
8. J.F. MacDowell and G.H. Beall, "Low K Glass-ceramics for Microelectronic Packaging," *Ceramic Transactions*, **15**, p. 133-151 (1990).
9. S.M. Ohlberg and D.W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 170 (1962).
10. E.M. Rabinovich, "Advances in Ceramics," Vol. 4, Ed by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, pp. 327-333 Am. Ceram. Soc., Inc. (1982).
11. Y. Hirose, H. Doi and O. Kamugaito, "Thermal Expansion of Hot-pressed Cordierite Glass-ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**(2), 153-155 (1984).