

저온소결 세라믹기판용 Cordierite계 결정화유리의  
합성 및 특성조사에 관한 연구;  
(II) CeO<sub>2</sub>를 첨가한 Cordierite계 결정화유리의 특성

이근현 · 김병호 · 임대순 · 정재현\*

고려대학교 재료공학과

\*쌍용중앙연구소

(1992년 9월 16일 접수)

Synthesis and Characterization of Cordierite  
Glass-Ceramics for Low Firing Temperature Substrate;  
(II) Properties of Cordierite Glass-Ceramics Containing CeO<sub>2</sub>

Keun Heon Lee, Byong Ho Kim, Dae Soon Lim and Jae Hyun Jung\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University

\*Ssangyong Centural Research Center

(Received September 16, 1992)

요 약

CeO<sub>2</sub>의 첨가가 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 결정화유리의 특성에 미치는 영향과 제조된 결정화유리의 저온소결기판으로의 사용가능성을 조사하였다. 유리분말성형체를 900~1000°C에서 3시간 열처리하여 결정화유리를 제조한 후 밀도, 굽임강도, 유전상수, 열팽창계수 등을 CeO<sub>2</sub> 첨가량 및 소결온도에 대해 측정하였다. CeO<sub>2</sub> 첨가에 의해 1000°C 이하에서 치밀한 결정화유리 소결체를 제조할 수 있었다. 유전상수와 굽임강도는 소결체의 기공율에 의해 좌우되며 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 조성변화에 의한 영향은 작았다. CeO<sub>2</sub>를 5 wt% 첨가한 유리분말로 1000°C에서 3시간 동안 열처리하여 제조한 결정화유리의 특성은 상대밀도 95.3%, 굽임강도 178±11 MPa, 유전상수 4.98±0.20(at 1 MHz), 열팽창계수 33.7×10<sup>-7</sup>/°C로 저온소결기판재료로 적합하였다.

ABSTRACT

The effects of CeO<sub>2</sub> on the properties of cordierite-based glass-ceramics and its applicability to low firing temperature substrate were examined. Glass-ceramics were prepared by sintering the glass powder compacts at 900~1000°C for 3 h. Density, bending strength, dielectric constant and thermal expansion coefficient of the glass-ceramics were measured as functions of CeO<sub>2</sub> contents and sintering temperatures. By adding CeO<sub>2</sub>, dense glass-ceramics were obtained below 1000°C. Dielectric constant and bending strength were more dependent on the porosity of glass-ceramics than on the composition resulted from the variation of CeO<sub>2</sub> content. The properties of glass-ceramics containing 5 wt% CeO<sub>2</sub>, sintered at 1000°C for 3 h, were as follows; relative density is 95.3%, bending strength is 178±11 MPa, dielectric constant is 4.98±0.20 (at 1 MHz) and thermal expansion coefficient is 33.7×10<sup>-7</sup>/°C. Therefore, The glass-ceramics containing 5 wt% CeO<sub>2</sub> appeared to be suitable for low firing temperature substrate of electronic devices.

1. 서 론

전자기기에 사용되는 VLSI, IC 등의 소자를 탑재하는 전자회로용기판으로는 현재까지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판이 주종을

이루고 있다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 유전율이 높고(8~10, at 1 MHz), 열팽창계수가 Si와 크게 차이이며, 소결온도가 1500°C 이상으로 고온이기 때문에 동시소성(co-firing)시 배선재료로 W이나 Mo 등과 같은 용융온도가 높으며

고저항·고가인 금속을 사용해야 하는 등 여러가지 단점을 갖고 있다. 따라서  $Al_2O_3$ 는 최근 전자기기의 발전 경향인 소형화, 경량화, 다기능화, 고집적화 추세에 부응하지 못하고 있다<sup>1,2)</sup>. 특히 유전율이 높은  $Al_2O_3$ 는 반도체소자 처리속도의 고속화가 급격히 진행됨에 따라 기판재료로서의 요구조건을 충족시키지 못하고 있다. 이러한 이유로  $Al_2O_3$  기판대체용 신소재의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 열전도도가 높은 SiC, AlN 등의 고열전도성기판과 유전율이 낮으며 1000°C 이하의 저온에서 소결이 가능한 저온소결기판에 관한 연구에 역점을 두고 있다<sup>3-5)</sup>.

저온소결기판은 저온에서 소결할 수 있기 때문에 제조단가를 낮출 수 있으며 배선재료와의 동시소성시 용점이 낮고 전기저항이 낮은 Cu를 배선재료로 사용할 수 있어 전기저항이 높은 W, Mo 등을 사용해야 하는  $Al_2O_3$  기판보다 신호전달의 고속화, 배선의 고밀도화를 얻을 수 있다. 저온소결기판의 제조방법은 소결온도가 낮은 BaSn( $BO_3$ )<sub>2</sub>계의 세라믹을 소결하는 방법,  $Al_2O_3$ , Mullite 등의 세라믹분말에 유리분말을 혼합한 후 소결하여 유리에 의한 액상소결로 치밀화하는 방법과 먼저 유리를 만든 후 유리분말을 성형하고 열처리하여 결정화유리를 제조하는 결정화유리방법 등이 있다<sup>6)</sup>. 결정화유리방법중 MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 계의 유리분말을 적절하게 열처리하여  $\alpha$ -cordierite 결정상을 석출시킨 결정화유리는 기계적 강도 및 전기절연성이 우수하며 특히 유전율이 낮기 때문에 기판재료로 사용하려는 연구가 활발하다<sup>7)</sup>.

MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 계 유리는 점도가 매우 높아 유리분말을 소결할 경우 1000°C 이하의 저온에서 치밀한 소결체를 얻기 어렵다<sup>8)</sup>. 따라서 유리분말의 소결성을 높이기 위해 유리의 점도를 낮추어 주는 flux로 첨가하여야 한다. 이때 첨가된 flux는 제조된 결정화유리의 특성을 저해하지 않아야 한다. 본 연구실에서는 MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 계 유리에 flux로  $CeO_2$ 를 첨가한 결과 결정화 특성 및 소결성이 증진되는 것을 확인하였다<sup>9)</sup>. 따라서 본 연구에서는 이들 조성의 유리분말을 사용하여 결정화유리를 제조한 후 각종 특성을 평가하여  $CeO_2$ 가 결정화유리의 특성에 미치는 영향에 대해 연구하고 저온소결기판으로의 사용 가능성을 조사하고자 하였다.

본 연구의 목적은 1000°C 이하의 저온에서 제조가능하고 유전율이 5 정도(at 1 MHz)로 매우 낮으며, 기계적 강도가 우수하고 열팽창계수가  $Si(3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C)$ 와 비슷한 저온소결기판용 결정화유리를 제조하는데 있다.

연구방법으로 cordierite 조성부근의 한 조성을 설정하여<sup>10)</sup>  $CeO_2$ 의 첨가량을 변화시켜 얻어진 유리분말들을

900~1000°C에서 3시간 열처리하여 결정화유리를 제조한 후 X-선 회절분석 및 소결특성을 조사하고 꺾임강도, 유전상수, 열팽창계수, 결정화도를 측정하였으며 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 모유리 제조

전보에서<sup>11)</sup> 유리분말의 결정화 및 수축거동에 관한 연구에 사용되었던 조성과 방법으로 결정화유리용 유리분말을 제조하였다. 모유리의 조성은 무게비로 20.21 MgO-24.44  $Al_2O_3$ -49.35  $SiO_2$ -5.00  $TiO_2$ -1.00  $B_2O_3$ 을 기본조성으로 하였으며 기본조성에  $CeO_2$ 를 각각 2, 5, 10 wt% 첨가하였다. 조성명은 기본조성을 H5로 하고  $CeO_2$ 를 2, 5, 10 wt% 첨가함에 따라 각각 H5C2, H5C5, H5C10으로 명명하였다.

### 2.2. 결정화유리 제조 및 특성조사

평균입도가 3~4  $\mu m$ 인 각 조성의 유리분말을 1.7 ton/ $cm^2$ 의 압력으로 성형한 후 900, 950, 1000°C에서 각각 3시간 동안 열처리하여 저온소결기판용 결정화유리를 제조하였다. 이때 X-선 회절분석, 유전상수 측정용은  $\phi 10$  mm의 원형몰드에서, 밀도측정, 열팽창계수측정, 꺾임강도측정, 미세구조 관찰용은 8×30 mm의 사각몰드에서 성형하였다.

#### 2.2.1. 밀도

소결체의 부피밀도(bulk density)는 Archimedes 원리를 이용한 KS L3114의 방법으로 측정하였다. 진밀도(true density)는 소결체를 알루미늄유발에서 200/325 mesh로 분쇄한 후 Gas Pycnometer(QUANTACHROME, Model No. PK-240)를 사용하여 측정하였다. 부피밀도는 10회 측정 후 편차가 큰 값은 버리고 평균을 구했으며, 진밀도는 3회 측정된 평균값을 취하였다.

#### 2.2.2. X-선 회절분석

소결체를 알루미늄유발에서 분쇄한 후 X-선 회절분석계(Rigaku, Model No. D/Max-2A)로 결정상을 동정하였다. 측정조건은 회절각(2 $\theta$ )이 7~60°,  $CuK\alpha$ , 30 KV, 10 mA, Scan speed 4°/min, cps 1000으로 하였다.

소결체의 결정화도는 step scan으로 X-선 회절분석하여 적분강도(integrated intensity)를 측정한 후 internal standard method를<sup>12)</sup> 이용하여 구하였다. 결정화도측정용 시료는 소결체를 알루미늄 유발에서 200/325 mesh의 크기로 분쇄한 후 표준시료로 NaCl를 30 wt% 혼합하여 준비하였으며, 100% 결정화된 시료는 각 조성의 유리

분말을 성형한 후 1000°C에서 30시간 동안 열처리하여 제조하였다.  $\alpha$ -cordierite의 (100)피크와 NaCl의 (220)피크의 적분강도를 2 $\theta$ 가 각각 9.80~11.00°, 44.80~46.20°인 범위에서 step scan으로 X-선 회절분석하여 얻었다. 이때의  $\alpha$ -cordierite (100)피크와 NaCl (220)피크의 적분강도비율을 100% 결정화된 시료에서 같은 방법으로 구한 적분강도비율과 비교하여 결정화도를 측정하였다. 측정조건은 Cuka, 30 KV, 10 mA, cps 4000이며 step width 0.01°, preset time은 4초로 하여 측정되는 적분강도의 정밀도를 높이고자 하였다.

### 2.2.3. 유전상수

소결체의 유전특성을 조사하기 위해 10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup> MHz에서 Gain Phase Analyzer(Hewlett Packard, Model No. 4194A)를 이용하여 축전용량을 측정한 후 다음 식으로 유전상수(결보기유전율,  $K_{app}$ )를 계산하였다.

$$K_{app} = \frac{C \times t}{K_0 \times A}$$

여기서 C는 축전용량(Farad), t는 시편의 두께(m),  $K_0$ 는 진공에서의 유전율(8.85×10<sup>-12</sup> Farad/m)이고, A는 전극의 면적(m<sup>2</sup>)이다. 전극은 시편의 양면을 silver paste로 도포한 후 850°C에서 10분간 열처리하여 부착시켰다.

### 2.2.4. 꺾임강도 측정

소결체의 기계적 특성을 조사하기 위해 만능시험기(Instron, Model No. 4204)로 3점 꺾임강도를 측정하였다. 시편은 표면특성을 제거하기 위해 sand paper #400, 800, 1000, 연마용 0.05  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste 순으로 연마하였으며 시편의 크기는 1.5×2×25 mm에서 각각  $\pm$ 2.5% 이상의 오차가 나지 않도록 하였다. 측정조건은 crosshead speed를 0.5 mm/min, load cell을 100 kg, span은 20 mm로 하였으며 3점 꺾임강도는 시편을 부러뜨리는데 필요한 하중을 구한 후 일반적인 계산식<sup>10)</sup>을 이용하여 계산하였다.

### 2.2.5. 열팽창계수

소결체를 절단하고 표면연마하여  $\phi$ 4×15 mm의 disk 형으로 측정시편을 제작한 후 TMA(Rigaku, Model No. 811H, TMA unit)를 이용하여 열팽창계수를 측정하였다. 표준시편은 측정시편과 길이가 같은 quartz를 사용하였으며 측정한 후 표준시편의 열팽창계수로 측정시편의 열팽창계수를 보정하였다.

### 2.2.6. 미세구조 관찰

제조한 결정화유리의 소결상태를 주사전자현미경(JEOL사, JSM-35)으로 인가전압 25 KV에서 관찰하였다. 소결체를 sand paper #100, 400, 800, 1000, 2000, 연

마용 1  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste, 0.05  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste 순서로 연마한 후 5% HF 용액에서 60초간 부식시켜 분석용 시편을 준비하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절분석

Fig. 1과 2는 각 조성의 유리분말을 성형한 후 900°C와 1000°C에서 3시간 열처리하여 제조한 결정화유리의 X-선 회절분석 결과이다. CeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 H5는 900°C에서 열처리하였을 때  $\mu$ -cordierite 결정상과  $\alpha$ -cordierite 결정상이 혼재하였으며  $\mu$ 상이 주상이었다.  $\mu$ 상은 1000°C에서 열처리할 때 모두  $\alpha$ 상으로 변태되었다. 그러나 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 조성의 결정화유리는 모두 900°C에서 열처리하여도  $\alpha$ 상만이 존재하였고 회절피크의 강도도 H5보다 컸다. 또 열처리온도 증가에 따른 회절피크 강도의 증가폭이 H5의 경우보다 작아 900°C에서도 이미 많은 양의 결정이 생성된 것을 알 수 있다. CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 회절피크의 강도를 비교해 보면 2 wt%의 CeO<sub>2</sub>가 첨가된 H5C2가 가장 컸으며 CeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가됨에 따라 회절피크의 강도는 오히려 조금씩 감소하였다. 각 조성 모두 950°C에서 제조한 결정화유리의 X-선 회절분석 결과는 900°C의 것과 유사하여 생략하였다.

CeO<sub>2</sub>를 5 및 10 wt% 첨가한 H5C5와 H5C10은 900°C에서 열처리하였을 때 perrierite(Ce<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>)로 판단되는 소량의 2차상이 발생하였으며, 1000°C에서 그 회절피크의 강도가 증가되었으나 H5C5에서 2차상의 회절피크 강도는 매우 미약하였다.

결정화유리에 잔존하는 유리상은 결정화유리의 기계적 특성을 저해하며<sup>12)</sup>, 기관재료로 사용할 때 다른 재료와의 접합에 의해 발생하는 계면특성에도 영향을 미칠 수 있으므로 기관재료용 결정화유리의 결정화도는 높은 것이 바람직하다. 본 연구에서는 CeO<sub>2</sub>가 결정화유리의 결정화도에 미치는 영향을 조사하기 위해 결정화도를 측정하였다. 표준시료인 NaCl의 (220)피크의 시료에서  $\alpha$ -cordierite상의 (100)피크의 적분강도를 측정하여 각각  $I_0$ ,  $I_m$ 이라 하면 시료의 결정화도 C는

$$C = \frac{(I_m/I_0)}{(I_m/I_0)_{pure}}$$

가 된다. 여기서  $(I_m/I_0)_{pure}$ 는 100% 결정화된 시료와 표준시료의 적분강도 비율로, 본 연구에서는 각 조성의 시료를 1000°C에서 30시간 열처리하여 얻은 시료가 완전 결정화되었다고 가정하여 사용하였다. Fig. 3은 결정화도

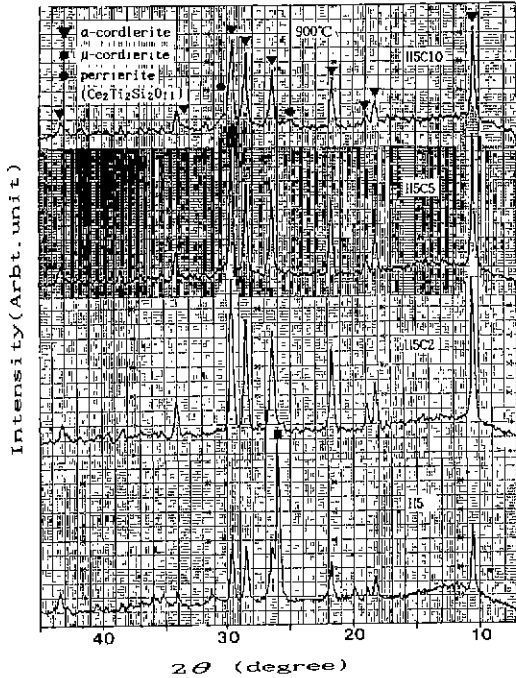


Fig. 1. XRD patterns of glass-ceramics sintered at 900 °C for 3 h.

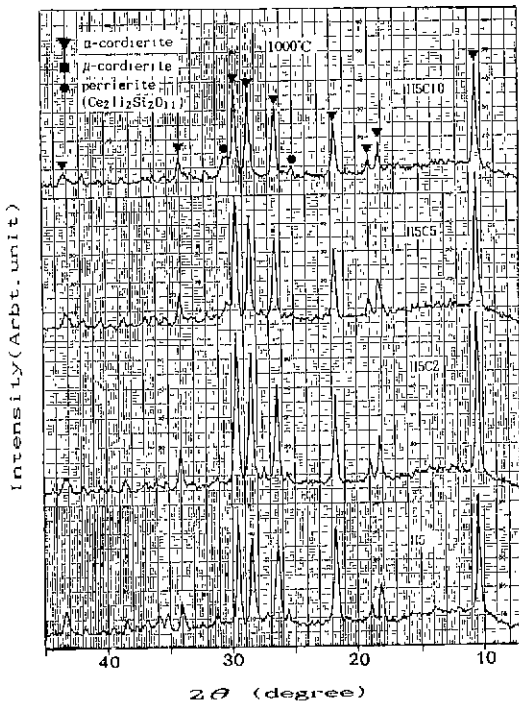


Fig. 2. XRD patterns of glass-ceramics sintered at 1000 °C for 3 h.

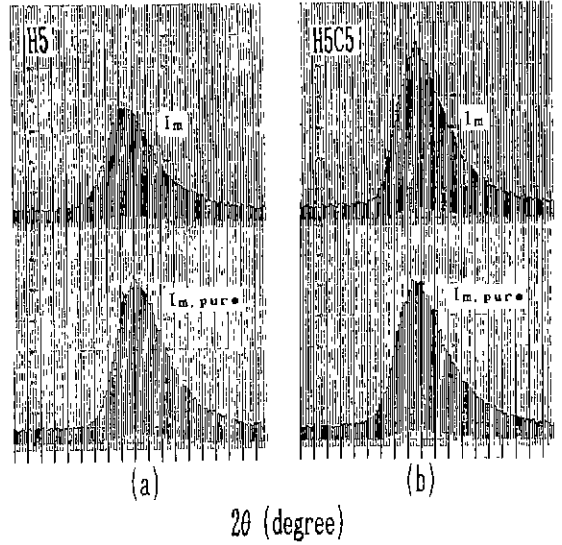


Fig. 3. XRD peaks( $I_m$ ) of (100) plane of (a) H5 and (b) H5C5 in the  $2\theta$  range of  $9.7\sim 10.6^\circ$  sintered at  $1000^\circ\text{C}$  for 3h; compared with that of H5 and H5C5 heated at  $1000^\circ\text{C}$  for 30 h ( $I_{m,pure}$ ).

Table 1. Degree of Crystallinity of Glass-ceramics; Measured for  $\alpha$ -cordierite (100) Peak (%)

| Sintering temp. Comp. | 900°C | 950°C | 1000°C |
|-----------------------|-------|-------|--------|
| H5                    | 30.1  | 36.6  | 69.0   |
| H5C2                  | 84.1  | 95.0  | 97.8   |
| H5C5                  | 80.0  | 88.5  | 97.6   |
| H5C10                 | 80.0  | 85.0  | 92.2   |

측정을 위한 X-선 회절분석 결과중 1000°C에서 3시간 동안 열처리하여 제조한 H5와 H5C5 결정화유리의 회절피크와 100% 결정화된 시료의 회절피크를 비교한 것이다. 측정결과 각 시료의 결정화도는 열처리온도에 따라 증가하는 일반적인 결과를 나타내었다(Table 1). 그러나 같은 온도에서 제조한 결정화유리를 조성에 따라 비교하면 CeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 H5의 결정화도가 가장 낮았다. 결정화도는 CeO<sub>2</sub>의 첨가에 의해 크게 증가하였으며 2 wt% 첨가된 경우 최대값을 나타내었다. CeO<sub>2</sub>가 5 및 10 wt% 첨가된 경우 2 wt% 첨가한 시료보다 결정화도가 다소 낮은 것은 2차상의 발생이  $\alpha$ 상의 생성을 방해하기 때문이라고 생각된다. 한편 H5에서 900, 950 °C에서 열처리한 경우 결정화도가 매우 낮은 것은 이 시료는  $\mu$ 상과  $\alpha$ 상이 혼재하는데 결정화도 측정은  $\alpha$ 상만을 비교했기 때문이다.

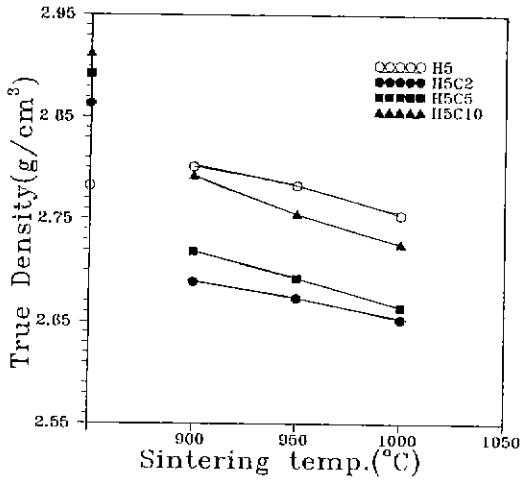


Fig. 4. Effect of CeO<sub>2</sub> on true density of glass-ceramics; values on y-axis are true densities of mother glasses.

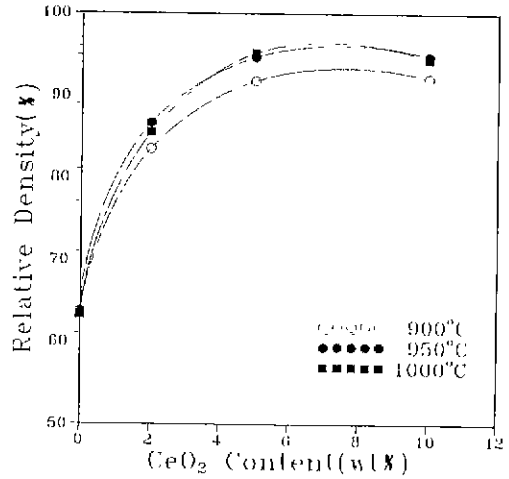


Fig. 5. Effect of CeO<sub>2</sub> on relative density of glass-ceramics.

Table 2. Bulk Densities of Glass-ceramics with Sintering Temperatures and Compositions

| Sintering temp. Comp. | 900°C           | 950°C           | 1000°C          |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H5                    | 1.7480 ± 0.0025 | 1.7590 ± 0.0079 | 1.7415 ± 0.0023 |
| H5C2                  | 2.2608 ± 0.0054 | 2.2787 ± 0.0058 | 2.2732 ± 0.0101 |
| H5C5                  | 2.4963 ± 0.0052 | 2.5532 ± 0.0042 | 2.5387 ± 0.0016 |
| H5C10                 | 2.5615 ± 0.0048 | 2.6173 ± 0.0074 | 2.5868 ± 0.0038 |

### 3.2. 밀도

각종 조성의 유리분말을 성형한 후 900~1000°C에서 3시간 열처리하여 제조한 결정화유리의 진밀도(true density)를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. y축상에 표시한 밀도값은 각 모유리를 30/200 mesh로 분쇄하여 측정된 진밀도값이다. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에서 cordierite 결정이 발생하는 과정은 모유리에서 μ-cordierite가 생성된 후 α-cordierite로 변태되는 과정이며 변태시 체적팽창에 의해 밀도가 감소한다고 알려져 있는데<sup>7)</sup> 본 실험에서도 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 조성의 경우 진밀도는 모유리가 가장 컸으며 열처리온도 증가에 따라 감소하였다. CeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 H5 결정화유리의 진밀도는 열처리온도에 따라 감소하지만 900°C에서 열처리한 결정화유리의 진밀도가 모유리의 진밀도보다 높았다. 이것은 결정화용 모유리분말을 제조하기 위해 불밀링할 때 알루미나분과 jar에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 일부 혼입되어 결정화유리의 진밀도를 증가시켰기 때문이라고 생각된다. CeO<sub>2</sub>를

첨가한 경우는 결정화발생시 밀도감소폭이 크기 때문에 모유리와 결정화유리의 진밀도 차이가 매우 커서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼입의 영향이 약화된 것으로 보인다.

모유리의 진밀도를 조성에 따라 비교하여 보면 CeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 H5의 경우 가장 낮았으나 결정화유리의 경우는 H5가 가장 높았는데 이것은 H5 결정화유리에는 α-cordierite보다 상대적으로 밀도가 높은 μ-cordierite와 잔류유리상이 다량 존재하기 때문이다.

Table 2는 결정화유리의 부피밀도(bulk density)를 나타낸 것이다. 부피밀도는 열처리온도에 따라 큰 차이가 없었으나 CeO<sub>2</sub> 함량에 따라서는 크게 증가하여 10 wt% 첨가한 H5C10 결정화유리가 최대값을 나타내었다.

각 조성 결정화유리의 진밀도가 달라 부피밀도만으로 소결체의 소결성을 비교하기는 어려우므로 각 결정화유리의 부피밀도와 진밀도를 비교하여 상대밀도를 구하였다(Fig. 5). 열처리온도에 따른 상대밀도는 각 조성에서 큰 차이가 없었으나 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 크게 증가하였으며 5 및 10 wt% 첨가한 경우는 큰 차이가 없었다. 따라서 치밀한 결정화유리를 제조하기 위해서는 열처리 온도보다 조성이 더 중요하다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 CeO<sub>2</sub>가 5 wt%만 첨가되어도 결정화유리의 소결성이 크게 증진되었다.

### 3.3. 유전특성

Fig. 6(a)는 900~1000°C에서 3시간 열처리하여 제조한 결정화유리의 유전상수를 인가주파수 1 MHz에서 측정된

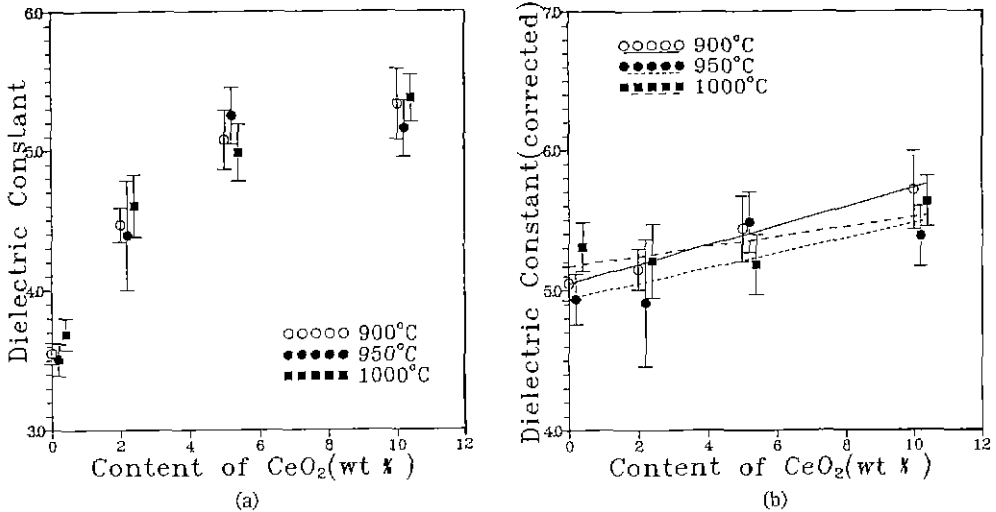


Fig. 6. Effect of CeO<sub>2</sub> on dielectric constant of glass-ceramics; (a) uncorrected and (b) corrected by porosity.

후 CeO<sub>2</sub> 함량과 열처리온도에 대해 나타낸 것이다. 유전상수는 열처리온도에 따라 큰 차이가 없었으나 CeO<sub>2</sub> 함량에 따라서는 증가하였다. 그러나 전체적으로 유전상수는 매우 낮았으며 소결성이 좋았던 H5C5 조성 결정화유리의 유전상수는 4.98±0.20로 기판재료로에 요구되는 특성을 만족하고 있다. H5와 H5C2 조성의 결정화유리는 많은 기공을 갖고 있어(Fig. 5) 기공이 유전특성에 큰 영향을 미치므로 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 유전상수값을 비교하려면 기공율을 보정해야 한다. 일반적으로 저유전계 세라믹스에서 유전상수의 기공율보정은 혼합법칙이 잘 맞는다<sup>12)</sup>. 본 실험에서는 부피밀도와 진밀도를 비교하여 결정화유리의 총기공율을 구한 후 기공내 공기의 유전상수를 1로 가정하고 혼합법칙을 사용하여 유전상수를 보정하였다(Fig. 6(b)). 그 결과 보정된 유전상수는 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 미세하게 증가하지만 그 증가폭이 매우 작았다. 따라서 기공율보정 전에 결정화유리의 유전상수가 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 증가된 원인은 기공을 감소에 따른 영향이 크며 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 조성변화에 의한 영향은 작은 것으로 생각된다.

Fig. 7은 1000°C에서 3시간 열처리하여 제조한 결정화유리의 유전상수를 인가주파수를 10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup> MHz로 변화시키면서 측정한 결과로 인가주파수에 따라 큰 변화가 없어 유전상수값이 주파수변화에 대해 안정하다는 것을 알 수 있다.

### 3.4. 강도

900~1000°C에서 3시간 열처리하여 제조한 결정화유

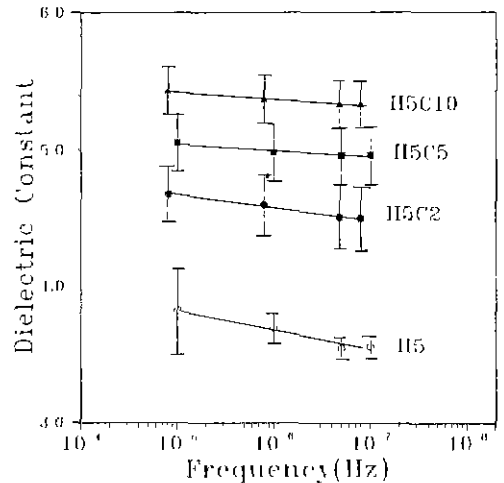


Fig. 7. Variation of dielectric constant (uncorrected) of glass-ceramics with frequency. All glass-ceramics were sintered at 1000°C for 3 h.

리의 꺾임강도를 Fig. 8(a)에 나타내었다. 각 조성에서 열처리온도에 따라서는 강도값에 큰 차이가 없었다. 그러나 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 강도가 크게 증가하였다. CeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 H5와, 2 wt% 첨가한 H5C2 조성의 결정화유리는 꺾임강도는 매우 낮았으나 소결성이 좋았던 H5C5, H5C10의 경우 평균 175 MPa 이상으로 양호한 꺾임강도를 나타내었다. 여기서 강도의 차이는 결정화유리의 기공율에 의한 영향이 클 것으로 생각되어 강도값을 기공율로 보정하여 CeO<sub>2</sub> 첨가가 강도에 미치는

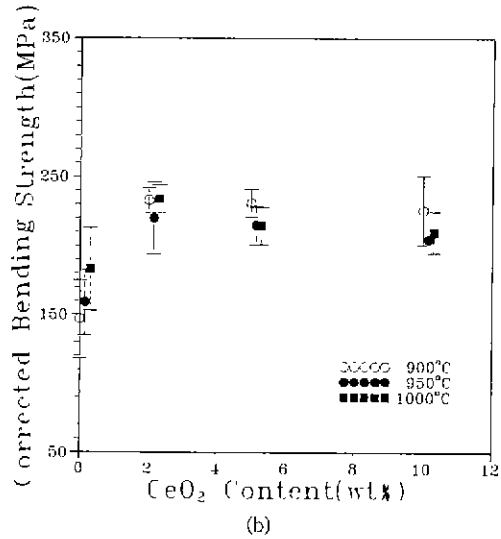
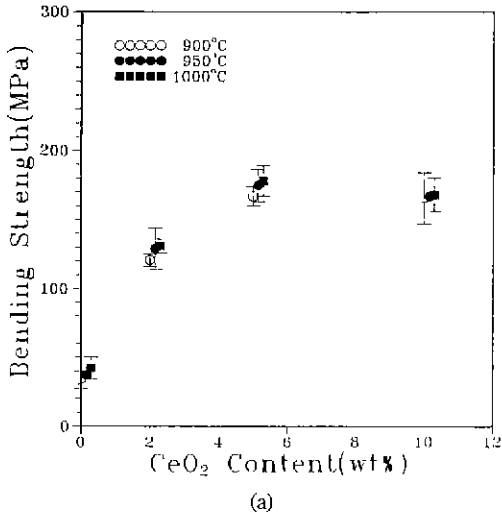


Fig. 8. Effect of CeO<sub>2</sub> on bending strength of glass-ceramics; (a) uncorrected and (b) corrected by porosity.

영향을 조사하고자 하였다. 제조한 결정화유리에 존재하는 기공이 강도에 미치는 영향을 다음 식을 이용하여 보정하였다<sup>13)</sup>(Fig. 8(b)).

$$S = S_0 \cdot \exp(-b \times P)$$

여기서 S는 측정강도, S<sub>0</sub>는 기공이 없는 재료의 강도(보정강도), b는 상수(4±2), P는 기공율이다. 상수 b는 중간값인 4를 대입하여 계산하였다. 기공율을 보정하여도 CeO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 H5가 강도값이 가장 낮았으나 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 경우는 모두 비슷한 보정강도값을 나타내었다. H5의 보정강도가 가장 낮은 것은 이 조성의 결정화도가 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 조성에 비해 낮기 때문이라 생각된다. 또한 H5의 결정화는 μ-cordierite상이 생성된 후 α-cordierite상으로 변태되는 과정이므로 변태시 체적변화에 의해 발생하는 응력이 보정강도를 저하시켰을 가능성도 생각할 수 있다. CeO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 함량에 따라 보정강도값의 차이가 작아 CeO<sub>2</sub>의 첨가량 차이는 결정화유리의 강도에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

동일 조성에서 열처리온도에 따라 보정강도값이 큰 차이가 없었으며 특히 열처리온도에 따라 2차상의 양이 증가되었던 H5C5와 H5C10도 열처리온도에 따라 보정강도값의 차이가 없어 이 조성에서 2차상의 생성이 결정화유리의 강도에 미치는 영향은 매우 작은 것으로 생각된다.

### 3.5. 열팽창계수

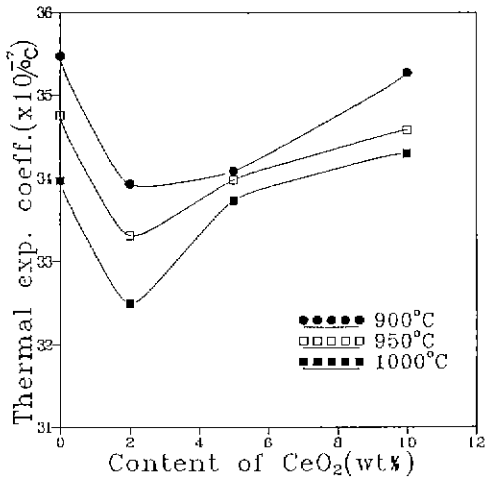


Fig. 9. Effect of CeO<sub>2</sub> on thermal expansion coefficient of glass-ceramics.

Fig. 9는 900~1000°C에서 열처리하여 제조한 결정화유리의 열팽창계수를 나타낸 것이다. 결정화유리의 열팽창계수는 각 조성 모두 금속 Si와 비슷한 32~35.5×10<sup>-7</sup>/°C로 기관재료의 요구특성을 만족하고 있다. 열팽창계수는 CeO<sub>2</sub>를 2wt% 첨가하였을 때 감소하였으나 5, 10wt% 첨가한 경우 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 다시 증가하였다. CeO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 H5의 경우 열팽창계수가 큰 것은 열팽창계수가 큰 잔류유리상이 다량 잔존하기 때문이라 생각된다<sup>6)</sup>. 또한 CeO<sub>2</sub>를 5 및 10wt% 첨가한

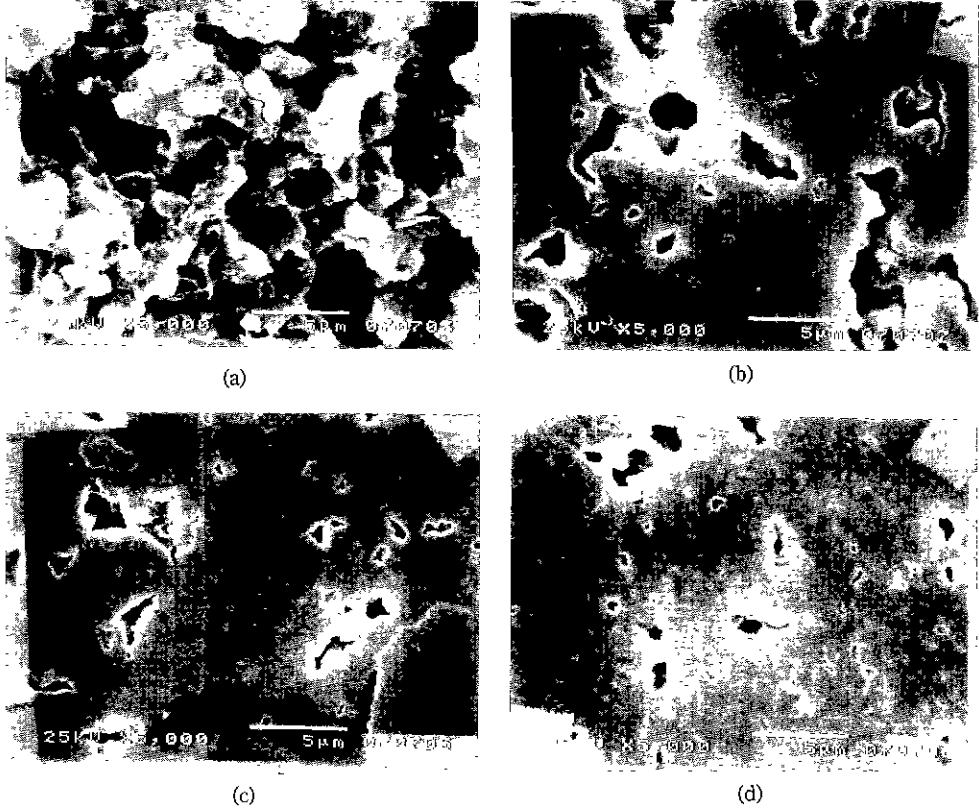


Fig. 10. Scanning electron micrographs of glass-ceramics sintered at 1000°C for 3 h.  
 (a) H5 (b) H5C2 (c) H5C5 (d) H5C10

결정화유리의 열팽창계수가 높아진 것은  $CeO_2$  첨가에 의해 발생하는 2차상의 영향으로 생각된다.

각 조성에서 결정화유리의 열팽창계수는 열처리온도에 따라 감소하며 이것은 열팽창계수가 작은  $\alpha$ -cordierite 결정상의 증가에 따라 결정화유리의 열팽창계수가 감소하기 때문이라 생각된다.

### 3.6. 미세구조

Fig. 10은 1000°C에서 3시간 동안 열처리하여 제조한 결정화유리를 연마한 후 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 분석시편은 #100의 sand paper로 충분히 연마한 후 미세연마하여 결정화유리의 내부상태를 조사하고자 하였다.  $CeO_2$ 를 첨가하지 않은 H5의 경우 소결상태가 매우 불량하여 표면연마시 입자가 떨어져 나간 흔적이 나타났다.  $CeO_2$  첨가에 따라 소결성이 향상되어  $CeO_2$  첨가에 따라 상대밀도가 증가한 결과와 일치하였다.

일반적으로 결정화유리에서 잔류유리상은 결정상보다

부식성이 높다. 그러나 본 실험에서  $CeO_2$ 를 첨가한 결정화유리를 HF로 부식시킨 후 주사전자현미경으로 분석하였을 때 특별히 부식된 부분을 관찰할 수 없었다.

## 4. 결 론

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계에  $CeO_2$ 를 2, 5, 10 wt% 첨가하여 제조한 유리분말을 900~1000°C에서 3시간 열처리하여 저온소결기판용 결정화유리를 제조하고 각종 특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1)  $CeO_2$  첨가에 의해 소결성이 증진되었으며 5 wt% 이상 첨가할 경우 더 이상의 소결성증진 효과는 없었다.
- 2)  $CeO_2$  첨가에 따라 결정화유리의 유전상수와 꺾임강도는 증가하였으나 기공율의 영향을 보정하면  $CeO_2$  첨가가 결정화유리의 유전상수와 꺾임강도값에 미치는 영향은 작았다.
- 3) 결정화유리의 열팽창계수는 모두  $32 \sim 35.5 \times 10^{-7}/$



℃로 금속 Si의 열팽창계수와 비슷하여 기판재료로 사용하기에 적합한 값을 나타내었다.

4) 소결특성, 유전특성, 기계적 특성 및 2차상의 양 등으로 보아 5 wt%의 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 결정화유리가 저온소결기판재료로서 적합하다고 판단된다. CeO<sub>2</sub>를 5 wt% 첨가한 유리분말을 1000℃에서 3시간 열처리하여 제조한 결정화유리는 상대밀도 95.3%, 썩임강도 178±11 MPa, 유전상수 4.98±0.20(at 1 MHz), 열팽창계수 33.7×10<sup>-7</sup>/℃로 저온소결기판재료로 적합한 값을 나타내었다.

### 감사의 글

이 논문은 1991년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. R.R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s," *J Am Ceram Soc.*, **74**(5), 895 (1991).
2. 筑輪 俊夫, "低溫燒成多層基板," *エレクトロニク・セラミクス*, 5月號, 9 (1987).
3. K. Kawakami, "A Low-Temperature Cofiring Multilayer Ceramic Substrate," Proc. Elec. Div. Fall meeting; ed. by J.B. Blum and W.R. Cannon, Orlando/USA, pp. 95~102, 1985.
4. A.H. Kumar, "Glass-Ceramic Structures and Sintered Multilayer Substrates Thereof with Circuit Patterns of Gold, Silver or Copper." US Patent No. 4,413,061, 1983.
5. Y. Korokawa, "AlN Substrates with High Thermal Conductivity," *IEEE on Trans. on Compo Hyb. Manf. Tech.*, **CHMT-8**(2), 247 (1985).
6. 電子材料工業會編, 機能回路用セラミック基板, pp. 167~88, 工業調査會, 1985
7. 上井 勳 氏, "ユ-ディライト組成ガラス粉末の焼結と結晶化過程" *窯業協會紙*, **74**(10), 325 (1966).
8. 이근현, 김병호, 임대순, "저온소결 세라믹기판용 cordierite계 결정화유리의 합성 및 특성평가에 관한 연구; (I) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리분말의 결정화 및 수축거동," *한국요업학회지*, **29**(6), 4561 (1992).
9. 加藤 誠誠, X線 回折分析, pp. 213, 内田老鶴園, 1990.
10. D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, pp. 86~88. MARCEL DEKKER, INC., New York and Basel, 1982.
11. 김병호, 결정화유리, pp. 178~186, 민음사, 1984.
12. W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., pp. 947~953, JOHN-WILEY & SONS, New York, 1976.
13. 강대갑 외 2인, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 위스커 복합재료의 기계적 특성," *한국요업학회지*, **23**(3), 62 (1986).