

코오디어라이트 세라믹의 유전상수에 미치는 기공율의 영향

류 수 착 · 박 회 찬

부산대학교 무기재료공학과

Influence of Porosity on Dielectric Constant of Cordierite Ceramic

S. C. Ryu and H. C. Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

초 록 물과 에탄올의 혼합용액에 HCl을 촉매로하여 금속알루미늄산화물의 가수분해로부터 코오디어라이트 분말을 제조하였다. 이때 HCl/precursor몰비로써 촉매의 양을 조절하였다. 건조분말 중의 용매를 제거하기위해 800°C에서 3시간 하소처리하였다. 이들 하소된 분말에 대하여 시차열분석과 X-선 회절분석을 행한 결과 ~920°C에서 μ -cordierite, ~1030°C에서 α -cordierite 결정상의 생성을 확인하였다. 또한, 하소분말을 가압성형한 후 1300°C에서 4시간 열처리한 결과 HCl양에 따라 기공율 19.45~25.45%, 부피비중 2.06~1.70g/cm³, 유전상수 1.38~3.38 범위의 소결체를 얻었다. HCl양이 증가할수록 기공율은 증가한 반면에 비유전상수와 부피비중은 감소하였다.

Abstract Cordierite powders were prepared by a controlled hydrolysis of metal alkoxides with distilled water, ethanol and HCl catalyst. In the controlled hydrolysis, the mol ratio of HCl to precursor was employed as a processing variable. The dried cordierite powders were calcined at 800°C for 3h to remove residual organics. DTA and XRD analysis of the calcined powders indicates that μ -cordierite forms at ~920°C, and α -cordierite subsequently forms at ~1030°C. The pressed powder compacts after sintering at 1300°C for 4h, exhibited the porosity in the range of 19.45~24.45%, the bulk density in the range of 2.06~1.70/cm³, and the relative dielectric permittivity of 3.38 and 1.38. Both the relative dielectric permittivity and the bulk density decreased with increasing the amounts of catalyst. On the other hand, the porosity increased with increasing the amounts of catalyst.

1. 서 론

Cordierite는 열팽창계수가 작고 내열충격성이 우수할 뿐만 아니라 낮은 유전상수를 가지므로 micropackaging 재료로서 주목받고 있다. 이러한 micropackaging 재료가 갖추어야 할 특징 중의 하나는 낮은 유전상수를 유지하여야만 한다. 저유전상수 재료는 적층재료에서 신호변환 속도를 향상시키며, 전기적 소음을 줄일 수 있는 장점이 있다. 그런데 유전상수는 기공크기, 기공율, 결정상과 미세구조 등에 영향을 받을 수 있다^{1~4)}. 특히, 세라믹스의 기공율은 유전상수와 밀접한 관계가 있으며, 일반적으로 기공율이 증가할수록 유전상수는 감소하는 경향을 보이고 있다^{1,2,5)} Fujii⁶⁾는

실리카 졸에서 80% 기공율을 갖는 SiO₂ 합성체를 제조하고 유전상수 값 1.53을 얻었다. Yarbrough³⁾는 polyvinyl alcohol을 첨가한 교질 실리카졸을 이용하여 조대 기공분포에서 유전상수값이 1.95~2.5인 SiO₂ 후막을 제조하였다. 이와같이 유전상수의 변화는 일반적으로 기공율 값에 영향을 받기 때문에 기공율의 조절을 통하여 유전상수를 변화시킬 수 있다.

Sol-gel법에서는 최초 졸합성시 가수분해반응과 축합반응을 조절함으로써 기공율의 제어가 또한 가능하며, 반응인자 중 촉매의 양적 변화를 고려할 수 있다. 본 연구에서는 출발 원료로써 고순도 금속 알루미늄산화물을 사용하여, 물과 에탄올을 용매로하고, 촉매로 HCl을 사용하여 코오디어라이트를 합성하고, 그 생

성과정 및 소결체의 특성을 검토하였다. 산성 용액 상태에서 가수분해는 물의 농도가 클지라도 가수분해가 응축반응전에 완료될수 있기 때문에⁷⁾, 촉매로서 HCl을 선택하였다. 그리고 HCl의 양을 HCl/precursor 몰비로 조절하여 사용하고, 제조된 cordierite 분말의 유전상수와 기공율의 변화를 조사 연구하였다.

2. 실험 방법

Cordierite 건조분말은 magnesium ethoxide (Mg(OC₂H₅)₂), aluminum isopropoxide (Al(OCH(CH₃)₂)₃) 및 tetraethyl orthosilicate (Si(OC₂H₅)₄)를 사용하여 이론조성의 cordierite가 되게끔 조합하였다. 졸-겔 제조공정을 Fig. 1에 도식화 하였다. 가수분해 속도가 늦은 TEOS를 H₂O/TEOS 몰비가 2mol/mol이 되도록 하여 80℃의 항온조에서 증류수와 TEOS의 이중층이 사라질때까지 부분 가수분해하였고, magnesium ethoxide (Mg(OC₂H₅)₂)와 aluminum isopropoxide (Al(OCH(CH₃)₂)₃)로 부터 ethanol을 용매로하여 double alkoxide 용액을 제조하였다. 이 double alkoxide 용액에 부분가수분해된 TEOS를 투입하여 80℃의 항온조에서 12시간 반응시켰다. 이때, 완전한 가수분해를 위하여 충분한 증류수(H₂O/TEOS=20mol/mol)를 주입한 뒤 혼합용액에 촉매인 HCl을 HCl/Precursor의 몰비가 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0이 되게끔으로 첨가하여 반응시켰다. 가수분해된 졸을 건조기에서 100℃, 24시간 건조하였다. TEM(JEOL제-200CX)을 이용하여 건조분말의 성상을 조사하였다. 또한, 제조한 졸의 건조분말을 800℃에서 3시간 하소처리한 후 DTA(Rigaku제, 10℃/min, 1200℃)를 이용하여 열적 거동을 조사하였다. 또한 하소분말을 유발에서 44μm이하로 분쇄

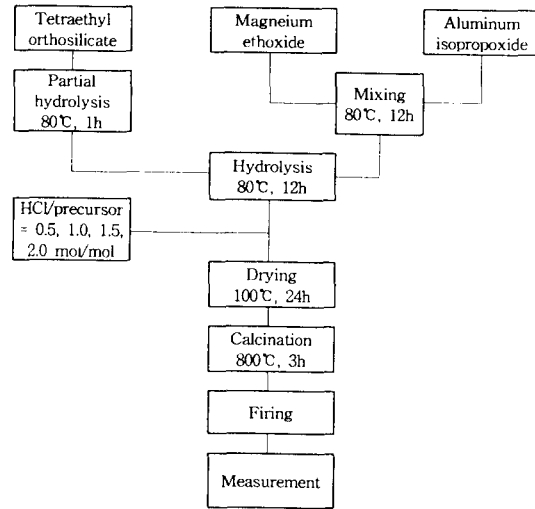
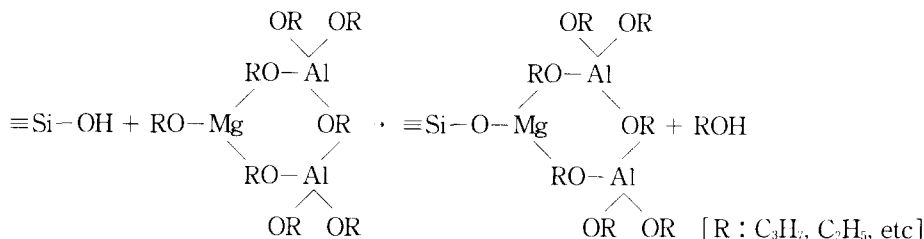
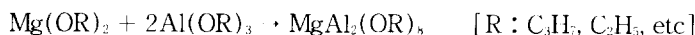
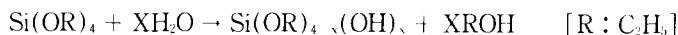


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of cordierite powder from alkoxides.

한 후 750kg/cm²로 가압성형하고, 1000℃-1300℃범위내에서 4시간 소결한 시편에 대하여 XRD분석(Rigaku제, Cu target)을 행하여 생성상을 조사하였다. 그리고 SEM(ISI-DSI)을 이용하여 1300℃에서 4시간 소결한 시편의 조직을 조사하였다. 비유전 상수를 측정하기 위하여 impedance analyzer(HP제, 4194A, 1MHz)를 사용하였다. 그리고 Archimedes 법으로 기공율 및 부피비중을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

증류수와 에탄올을 용매로하여 magnesium ethoxide (Mg(OC₂H₅)₂), aluminum isopropoxide (Al(OCH(CH₃)₂)₃) 및 tetraethyl orthosilicate (Si(OC₂H₅)₄)로 부터 노란색의 졸이 생성되었다. HCl의 양이 증가할수록 투명한 노란색의 졸로 변화하였다. 알콕사이드의 가



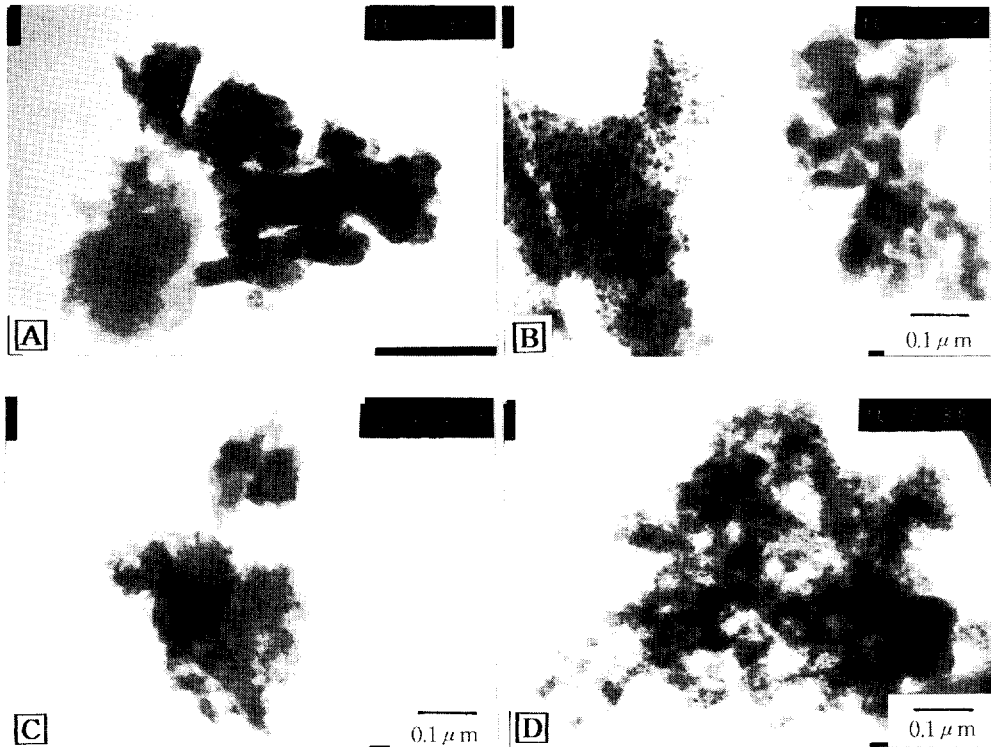


Fig. 2. TEM photographs of powders dried at 100°C.

A: HCl/Precursor=0.5mol/mol B: HCl/Precursor=1.0mol/mol
 C: HCl/Precursor=1.5mol/mol D: HCl/Precursor=2.0mol/mol

수분해가 끝난 sol은 다음과 같은 반응으로 이루어진 것이라 생각된다^{7,9)}.

이상에서 얻은 반응 졸을 100°C에서 24시간 동안 건조하였을 때 옅은 노란색의 분말이 얻어졌다. 이것을 800°C에서 하소처리하면 흰색의 분말을 얻을 수 있었다. Fig. 2는 100°C에서 24시간 동안 건조한 분말의 TEM 관찰 결과이다. 초기입자들이 축합반응으로 인하여 응집되어 있는 응집체를 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 코오디어라이트 용액의 시간에 따른 점성변화의 결과이다. 코오디어라이트 용액의 점성은 가수분해시 첨가한 촉매의 양이 적을 수록 급속히 증가하는 경향을 보이고 있다. 시간에 따른 점성의 증가는 축합반응의 증가로 생각되며 반응이 진행됨에 따라 큰 입자의 형태로 응집되는 것으로 생각된다. 또한 산성촉매하에서의 가수분해 및 축합반응에서 촉매의 양이 증가 할수록 단거리 중합체가 형성되는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 100°C에서 건조한 분말의 IR-spec-

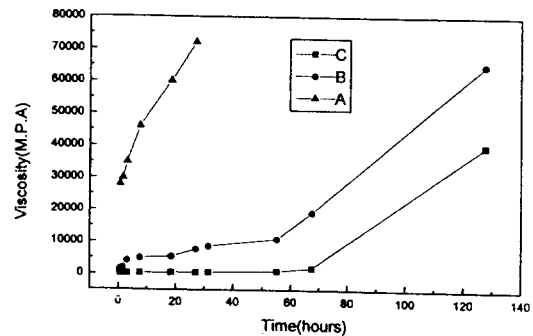


Fig. 3. The change in viscosity of the cordierite solution with time.

A: HCl/Precursor=1.0mol/mol
 B: HCl/Precursor=1.5mol/mol
 C: HCl/Precursor=2.0mol/mol

tra 결과이다. HCl/TEOS 몰비에 상관없이 1630cm⁻¹부근에서 H₂O에 따른 흡수대와 470cm⁻¹부근에서 Si-O변각에 따른 흡수대와 540cm⁻¹ 및 680cm⁻¹부근에서 M-O(M=Mg,Al) 신축진동에 따른 흡수대가 확인되었다.⁽¹¹⁾ 따

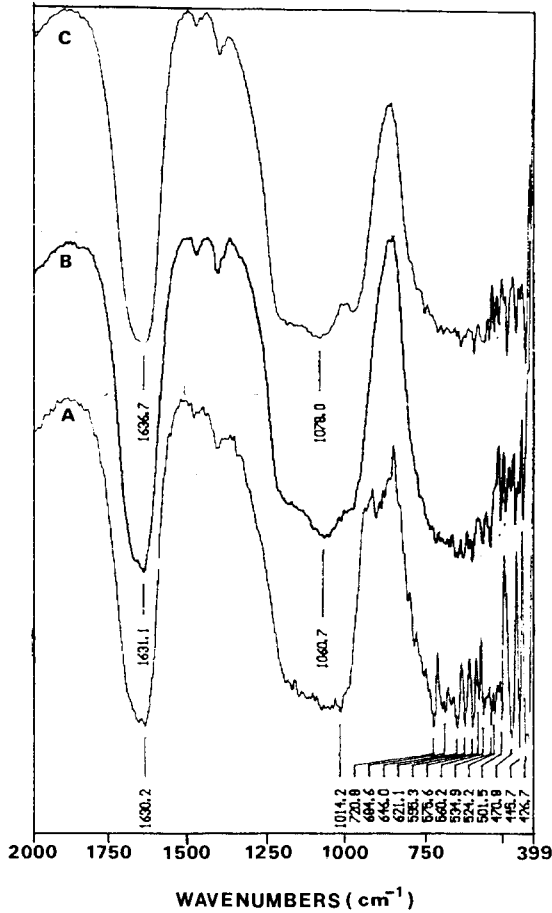


Fig. 4. IR spectra of powders dried at 100°C for 24h.
 A: HCl/Precursor=1.0mol/mol
 B: HCl/Precursor=1.5mol/mol
 C: HCl/Precursor=2.0mol/mol

라서 540cm^{-1} 및 680cm^{-1} 부근의 흡수대로 미루어 본 실험에서 얻어진 분말은 Mg-Al계 스피넬형 원자배열을 하고있는 것으로 생각된다. 또한 HCl/TEOS 몰비가 감소함에 따라 Si-O-Si 신축진동에 따른 1100cm^{-1} 흡수대가 저주파쪽으로 쏠리고 있으며 이러한 현상은 저주파쪽으로 쏠릴수록 Si가 Al의 치환 또는 배위로 Si-O-Al 결합을 형성하였음을 의미한다¹²⁾.

Fig. 5는 알콕사이드를 가수분해하여 얻은 졸을 100°C 온도에서 24시간 건조하여 얻은 분말을 800°C 에서 3시간 열처리하고 승온속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 1200°C 까지 측정된 시차열분석 결과이다. HCl/precursor 몰비를 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0으로 하여 제조한 분말은 모두 920°C 부근에서의 발열 피크와 1033°C

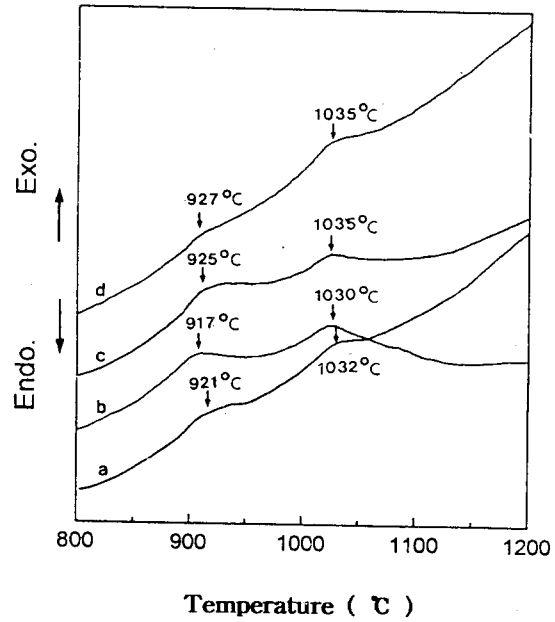


Fig. 5. DTA curves of powders prepared from:
 a: HCl/Precursor=0.5mol/mol
 b: HCl/Precursor=1.0mol/mol
 c: HCl/Precursor=1.5mol/mol
 d: HCl/Precursor=2.0mol/mol

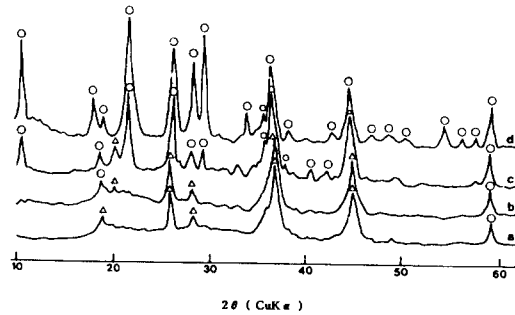


Fig. 6. XRD patterns of powders heat treated at various temperatures with HCl/precursor(2.0mol/mol). a: 1000°C b: 1100°C c: 1200°C d: 1300°C
 ○: α -cordierite △: μ -cordierite

부근에서 발열 피크가 나타났다. XRD분석결과 이들은 μ -cordierite, α -cordierite로 확인되었다.

Fig. 6은 HCl/TEOS 몰비를 2.0mol/mol로 하여 제조한 분말을 800°C 에서 3시간 하소처리한 분말을 $44\mu\text{m}$ 이하로 분쇄한 후 $750\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 가압성형하여 100°C 간격으로 1000°C 부터 1300°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 가열한

후 각각의 온도에서 4시간 유지한후 로냉한 시편들에 대한 XRD 분석한 결과이다.

1000℃에서 열처리한 시편은 작은 결정피크를 나타내었고 열처리온도가 증가할수록 회절강도는 증가하였으며 1100℃이하의 대부분의 피크는 μ -cordierite상을 나타내었고 1200℃에서 α -cordierite상으로 전이하였다. 1300℃에서 α -cordierite상에 기인한 결정피크를 확인하였으며 시편들은 완전하게 α -cordierite로 결정화 되었음을 확인하였다. HCl/TEOS 물비를 0.5, 1.0 및 1.5mol/mol로 제조한 분말 역시 이와 유사한 결과를 나타내었으나 1300℃에서 열처리한 α -cordierite상의 XRD 회절강도는 HCl/TEOS물비가 증가할수록 증가하였다.

Fig. 7은 HCl/Precursors 물비를 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0으로 하여 제조한 분말을 각기 800℃에서 하소처리하고 44 μ m이하로 미분화한 후

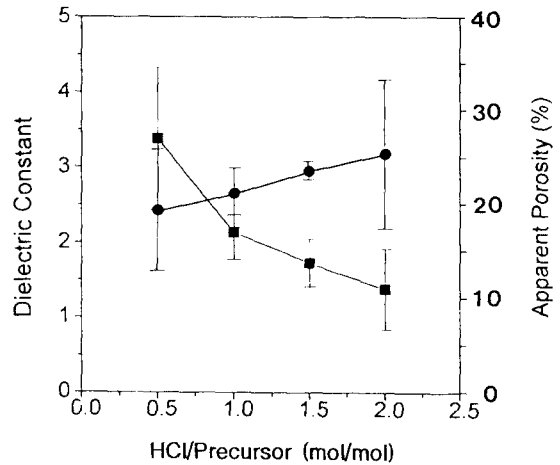


Fig. 7. Apparent porosity and dielectric constant of sample as a function of HCl/Precursor mol ratio.

● : Apparent porosity
■ : Dielectric constant

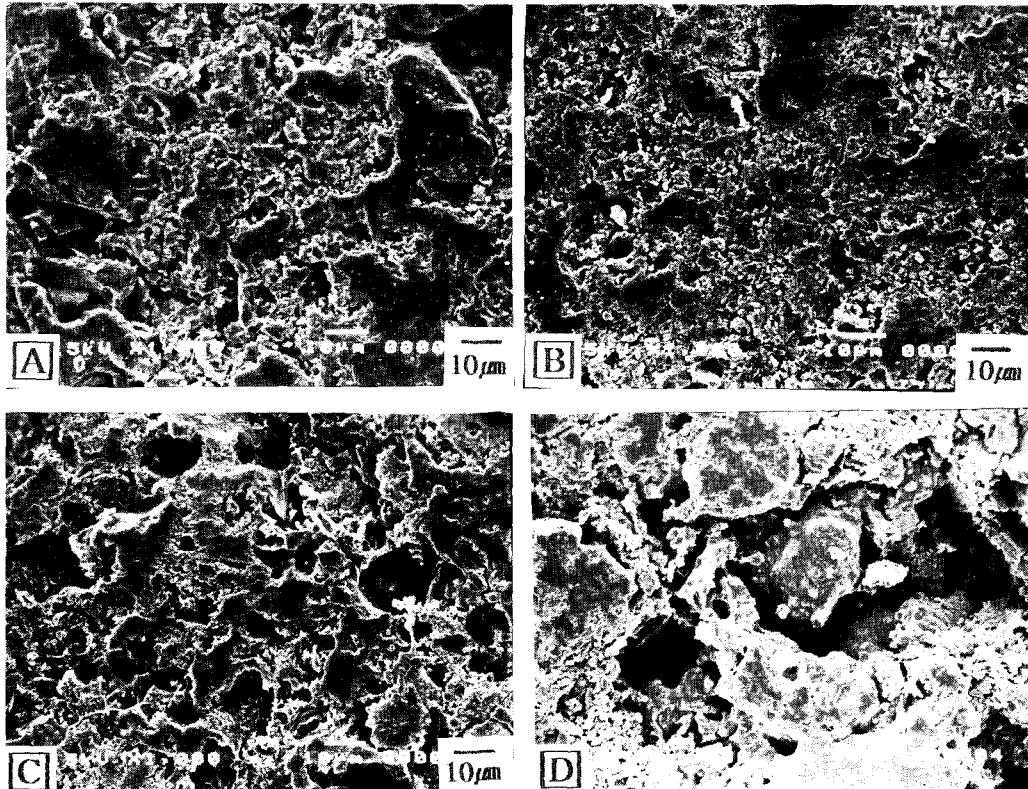


Fig. 8. SEM photographs of samples heat treated at 1300℃.

A: HCl/Precursor=0.5mol/mol B: HCl/Precursor=1.0mol/mol
C: HCl/Precursor=1.5mol/mol D: HCl/Precursor=2.0mol/mol

750kg/cm²으로 가압 성형하여 1300℃에서 4시간 열처리한 후 로냉시킨 시편에 대한 기공율 및 유전상수를 측정된 결과이다.

HCl/precursor 몰비가 증가할수록 기공율은 19.45-25.45%로 증가하는 경향을 나타내었고 유전상수는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 HCl/precursor 몰비가 증가할수록 3.38에서 1.38로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와같이, HCl/precursor 몰비의 증가에 따른 유전상수 감소현상은 기공율의 증가와 일치한다. 또한, 이 결과는 Fig.9의 SEM사진과도 일치한다.

Fig. 8은 HCl/Precursors 몰비를 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0으로 하여 제조한 분말을 각기 800℃에서 3시간 하소처리하고 $44\mu\text{m}$로 미분하여 750kg/cm²으로 가압 성형한 후 1300℃에서 4시간 유지한 후 로냉시킨 시편의 SEM 결과이다. HCl양이 증가할수록 기공의 양과 크기가 증가하고 있음을 확인할 수 있었다.

이상과 같은 결과에서 촉매로 사용한 HCl의 양적변화는 초기 가수분해반응과 축합반응에 영향을 미치며 DTA와 XRD시험에 의하면 HCl/precursor 몰비에 관계없이 μ -cordierite와 α -cordierite 생성온도 범위는 거의 동일함을 알 수 있었다. 그러나, HCl/precursor몰비의 증가에 따른 결정피크는 생성온도의 미소한 차이로 인하여 각기 다른 모양을 보였다. 또한, HCl/precursor 몰비가 증가함에 따라 기공율은 증가하고 유전상수는 감소함을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상과 같은 실험연구로 부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 금속알콕사이드를 출발원료로하고 HCl을 촉매로 하여 제조된 cordierite분말의 결정화 온도는 μ -cordierite상이 920℃, α -cordierite상이 1030℃ 부근이었다.

2) HCl의 양을 변화시키며 합성한 cordierite는 1300℃에서 균질한 α -cordierite상만을 얻을 수 있었다.

3) 1300℃에서 HCl/precursor몰비가 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 일때 유전상수는 각기 3.38, 2.13, 1.73 및 1.38로 촉매로 사용한 HCl 양이 증가할수록 유전상수 값은 감소하였다. 또한 HCl 양이 증가할수록 기공율은 증가하였다.

참 고 문 헌

1. B. K. Gilbert, D. J. Schwab, and M. I. Samson, Proc. of VHSIC Packaging Workshop, Naval Surface Weapons Center, Silver Springs, MD, June 6 (1985).
2. U. Mohideen, T. R. Gururaja, L. E. Cross, W. Yarborough, A. Das, J. Yamoato and R. Roy, Proc. 37th IEEE Electric components Conf., 406 (1987).
3. W. Yarborough, T. R. Gururaja and L. E. Cross, Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 692 (1987)
4. A. Das, R. Messier, T. R. Gururaja and L. E. Cross, MRS Symp. Proc. Vol. 72, p.27 (1986).
5. A. R. von Hippel, Dielectric Materials and Application, p.130, MIT Press, Cambridge (1966).
6. T.Fujiu, G.L.Messing and W.Huebner, J. Am. Ceram. Soc., 73, 85 (1990).
7. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, J. Ceram. Soc. Jpn., 95(2), 163 (1989).
8. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, J. Ceram. Soc. Jpn., 95(2), 170-175 (1987).
9. C. J. Binker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, P. 47-109, Academic Press, New York(1990).
10. M. H. Han and K. C. Park, J. Kor. Ceram. Soc., 27(6), 777 (1990).
11. M. Sugiura and O. Kamigaito, J. Ceram. Soc. Jpn., 92, 605-611 (1984).
12. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama, and H. Saito, J. Ceram. Soc. Jpn., 96(1), 67 (1988)