

LiF첨가 MgO 세라믹스의 열적·유전적 특성

김 신¹, 김소정², 남경진³, 차한솔³, 윤상옥^{3,a}

¹ (주)하슬라

² 한중대학교 전기전자공학과

³ 강릉원주대학교 세라믹신소재공학과

Thermal and Dielectric Properties of LiF-Doped MgO Ceramics

Shin Kim¹, So-Jung Kim², Kyung-Jin Nam³, Hansol Cha³, and Sang-Ok Yoon^{3,a}

¹ Hasla Co., Ltd., Gangneung 210-340, Korea

² Department of Electrical and Electronic Engineering, Hanzhong University, Donghae 240-713, Korea

³ Department of Advanced Ceramic Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 210-702, Korea

(Received May 29, 2015; Revised June 23, 2015; Accepted June 24, 2015)

Abstract: Sintering, microstructure, thermal conductivity and microwave dielectric properties of $x\text{LiF}-(1-x)\text{MgO}$ ceramics ($x=0.03\sim 0.10$ mol) were investigated. The high density was obtained in the specimens of $x\geq 0.06$, i.e., 0.04 LiF-0.96 MgO in mol, whereas the amount of 0.03 mol LiF was insufficient to densify. From the result that the contact flattening in the sintered specimen was observed, the densification occurred through the liquid-phase sintering. The specimen of $x=0.06$ showed the highest room-temperature thermal conductivity. Relative density, thermal conductivity, dielectric constant, and quality factor ($Q\times f$) of the specimen for $x=0.06$ sintered at 900°C for 4 h were 97.8%, $39.2\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 9.45, and 14,671 GHz, respectively.

Keywords: MgO, LiF, Liquid phase sintering, Thermal conductivity, Dielectric constant, Quality factor

1. 서 론

MgO는 $2,800^\circ\text{C}$ 의 높은 융점과 염기성슬래그 및 용융금속에 대한 고온 내식성이 우수하여서 염기성 내화물로 널리 사용되고 있는데, 최근에는 입방정구조로서 등방적인 결정구조와 열처리 과정에서 상전이를 일으키지 않는 장점으로 인해서 광학재료로도 연구되고 있다 [1]. 적외선 투광성 MgO 다결정체는 사파이어 IR

window나 센서용 protector의 대체재로 응용이 가능하다. 이 밖에도 MgO는 우수한 기계적, 열적, 전기·유전적 특성을 나타내어서 상기 분야 외의 다른 산업분야에서도 응용이 기대되는 세라믹스이다.

표 1에 단결정 MgO의 여러 가지 물성을 나타내었다 [2]. 특히, MgO의 열전도도는 $30\sim 53.5\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 으로 보고되고 있으며 [2-5], 열전도도 값은 시편의 결정 상태(다결정체 또는 단결정)나 불순물의 함량에 따라서 편차가 크지만, 보고된 값에 따르면 알루미늄과 동등 또는 보다 우수한 열전도도를 나타낸다. 따라서 최근 각광받고 있는 고효율 LED (light emitting diode) 패키지용 세라믹 기판이나 고효율 전자부품용 방열기판 등으로 응용이 가능할 것으로 보인다.

a. Corresponding author; soyoon@gwnu.ac.kr

Table 1. Physical properties of single crystal MgO [2].

Property	Value
Density	3.58 g/cm ³
Solubility	0.00062 g in 100 g water
Thermal conductivity	42 Wm ⁻¹ K ⁻¹ at 0°C
Coefficient of thermal expansion	10.8×10 ⁻⁶ /K
Dielectric constant	9.65 at 1 MHz
Young's modulus	250 GPa
Shear modulus	155 GPa
Poisson's ratio	0.18

Table 2. Thermal conductivity of MgO.

Crystal	Thermal conductivity (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Temperature	Ref.	Remarks
Single crystal	42	0°C	[2]	-
Polycrystalline	30	400 K	[3]	93% of theoretical density
Polycrystalline	37	room temp.	[4]	-
Polycrystalline	53.5	room temp.	[5]	hot-isostatic pressed at 1,600°C

표 2에 단결정 및 다결정 MgO의 열전도도를 나타내었다. 한편, 치밀한 MgO 소결체를 얻기 위해서는 고온에서 열처리하여야 하는 단점이 있으며 [1], 이에 대해서 MgO의 저온소결에 대한 연구가 1960년대 Rice의 연구로부터 시작되었고, 이후 여러 연구자들이 LiF가 저온소결 MgO의 소결제로서 매우 유용함을 보고하였다 [6-8]. Hart 등은 LiF에 의해서 생성된 액상에 의해서 MgO의 치밀화가 일어남을 보고하였으며 [7], 최근에는 Kan 등이 0.04 LiF-0.96 MgO 조성을 950°C에서 장시간 소결한 시편의 마이크로파 영역에서의 품질계수가 751,500 GHz로 매우 높은 값을 나타냄을 보고하였다 [8].

이에 따라서 본 연구에서는 xLiF-(1-x)MgO 세라믹스의 소결거동, 생성상, 미세구조, 열전도도 및 마이크로파영역 유전 특성을 평가하고 결과에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 일본 Wako순약공업(주) LiF(순도:

98.0% 이상) 및 대정화금(주) MgO(heavy, 순도: 96.0% 이상) 분말을 출발물질로 사용하였다. xLiF-(1-x)MgO, x=0.03~0.10 mol 조성에 해당하는 분말, 지르코니아 불 및 에틸 알코올을 폴리에틸렌 용기에 넣고 24시간 ball milling하였다. 건조 후 혼합분말을 직경 15 mm의 금속재질 몰드에 넣고 50 MPa의 압력으로 1축 가압 성형하였다. 성형체를 750~950°C의 온도에서 4시간 동안 소결하였다. 승온속도는 10°C/min이었으며, 자연 냉각하였다. Archimedes법으로 소결체의 밀도를 측정하였으며, 소결체를 분쇄하여 얻은 분말에 대해서 X-선 회절분석(D/MAX-2500V/PC, Rigaku, Japan)을 하였다. 또한, 소결체의 표면을 연마하고 thermal etching 한 후 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, S-4200, Hitachi, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다. 열전도도는 laser flash analyzer(LFA 457 MicroFlush, NETZSCH, German)를 이용하여 상온에서 측정하였다. 마이크로파 유전 특성은 network analyzer(HP8720ES, Agilent, U.S.A.)를 이용하여 Hakki-Coleman법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 LiF첨가 MgO(xLiF-(1-x)MgO, x=0.03~0.10 mol) 세라믹스의 선수축률 및 상대밀도를 나타내었다.

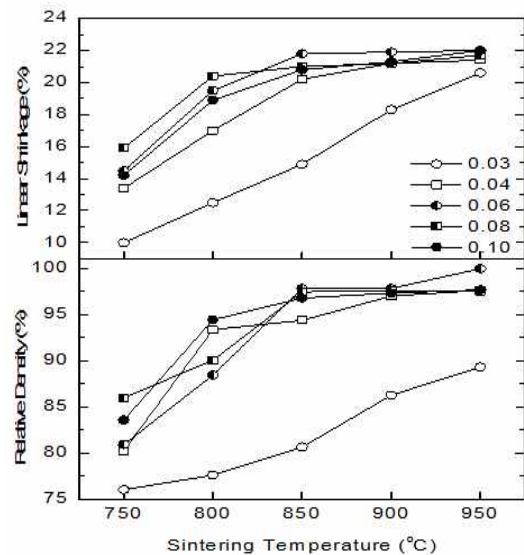


Fig. 1. Linear shrinkage and relative density of xLiF-(1-x)MgO ceramics sintered between 750°C and 950°C for 4 h.

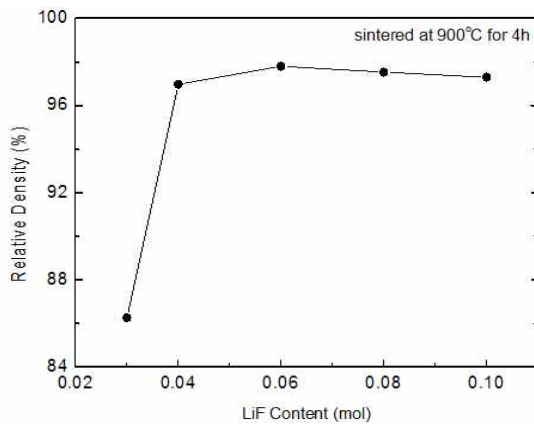


Fig. 2. Relative density of $x\text{LiF}-(1-x)\text{MgO}$ ceramics sintered at 900°C for 4 h.

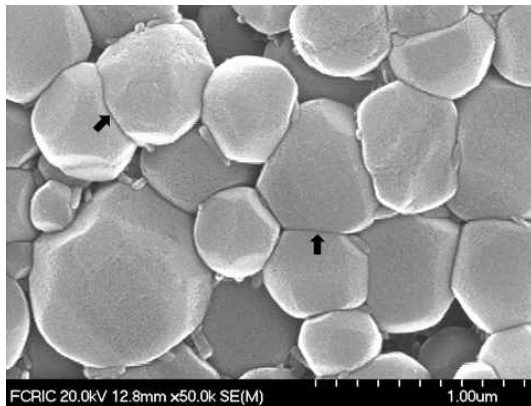


Fig. 3. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) image of $0.10\text{LiF}-0.90\text{MgO}$ ceramics sintered at 900°C for 4 h.

소결온도에 대한 선수축률 및 상대밀도는 전형적인 S자 커브를 나타내었으며, $x=0.06$ 이상의 조성이 850°C 이상에서 97% 이상의 상대밀도를 나타내는 결과로부터, 높은 밀도의 소결체를 얻기 위해서는 0.06 mol 이상의 LiF가 첨가되어야 할 것으로 생각된다. LiF의 함량에 대한 900°C 소결체의 상대밀도를 그림 2에 나타내었다.

$x=0.04$ 이상의 조성이 97% 이상의 상대밀도를 나타내는데 반하여, $x=0.03$ 조성은 상대적으로 낮은 상대밀도를 나타내었으며, 이 조성은 MgO의 치밀화를 이루기에는 LiF의 함량, 즉 액상량이 부족한 것을 알 수 있다. LiF의 용점은 $840\sim 860^\circ\text{C}$ 로 알려져 있으며, Hart 등 및 Kan 등은 LiF첨가 MgO의 소결기구가 액상소결임을 보고하였다 [7,8].

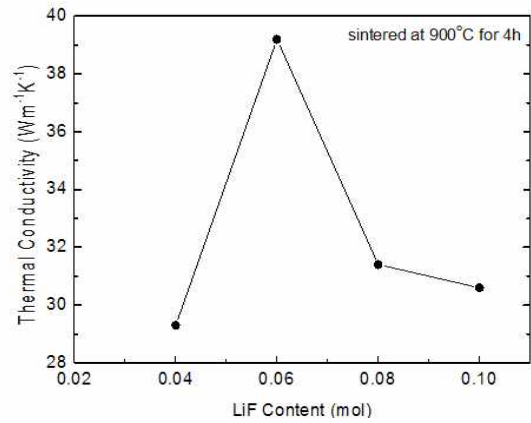


Fig. 4. Room-temperature thermal conductivity of $x\text{LiF}-(1-x)\text{MgO}$ ceramics sintered at 900°C for 4 h.

Table 3. Thermal conductivity of some ceramics [4].

Material	Thermal conductivity ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
AlN	200.0-280.0
BeO	63.0-216.0
SiC	84.0-93.0
TiB ₂	40.0
MgO	37.0
Al ₂ O ₃	30.0-50.0
Si ₃ N ₄	25.0
Sialon	21.0
Spinel (MgAl_2O_4)	12.0
Cordierite (Mg -aluminosilicate)	4.0
Forsterite	3.0
PSZ	2.0
Soda-lime-silicate glass	1.7
SiO ₂	1.4

전형적인 미세구조 사진을 그림 3에 나타내었다. $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 크기의 입자가 관찰되며, 화살표로 나타낸 것과 같이 편평한 (flat) 입계가 존재하는 결과로부터, 이전의 보고와 같이 액상소결에 의해서 치밀화가 이루어진 것으로 보인다. German 등은 고상이 액상에 용해되는 경우에 액상소결이 일어나며, 용해에 의해서 고상에 대한 액상의 젖음 (wetting)과 이로 인해 발생된 모세관 힘에 의해서 고상 입자들이 서로 당기게 된다고 하였다 [9,10]. 또한, 고상 입자들의 접촉점은 모세관력에 의해서 압축응력을 받게 되며, 이에 따라서 접촉점에서 우선적으로 용해가 일어나고, 입자 목 (neck)으로의 물질이동 및 석출로 입자 편평화 (contact flattening)가 이루어진다고 하였다 [9,10].

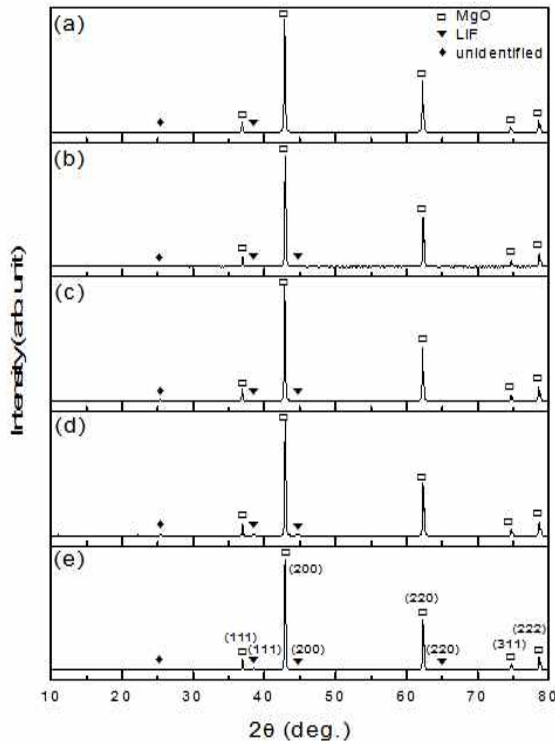


Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of $x\text{LiF}-(1-x)\text{MgO}$ ceramics sintered at 900°C for 4 h; (a) $x=0.03$, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, and (e) 0.10.

$x=0.03$ 조성을 제외한 조성의 상온 열전도도를 그림 4에 나타내었다. $x=0.06$ 조성에서 가장 높은 $39.2\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 의 열전도도 값을 나타낸 후 LiF의 함량이 증가함에 따라서 낮아졌다.

본 연구에서 측정된 열전도도 $29\sim 39\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 은 보고된 MgO의 열전도도와 유사하며, 표 3에 나타낸 것과 같이 고열전도도 세라믹으로 알려진 AlN 및 SiC 등의 열전도도에는 미치지 못하지만, Si_3N_4 , 알루미늄과 비슷하거나 우수한 값이다. 또한, AlN, SiC, Si_3N_4 와 같은 비산화물 및 알루미늄은 $1,500^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 소결하여야 하지만, LiF첨가 MgO는 900°C 의 낮은 온도에서 소결이 가능하므로 응용면에서 장점이 있을 것으로 생각된다.

$x=0.06$ 이상의 조성에서 열전도도가 낮아지는 결과는, LiF가 MgO격자 내로 치환 고용되어 Li^+ 및 F^- 가 phonon 산란을 일으켰기 때문인 것으로 생각된다. Slack은 다이아몬드 격자 내의 질소 및 AlN 격자 내의 산소불순물에 의한 phonon 산란에 의해서 열전도

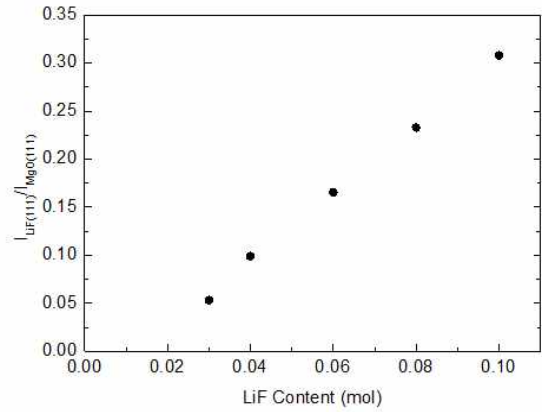


Fig. 6. $I_{\text{LiF}(111)}/I_{\text{MgO}(111)}$ of $x\text{LiF}-(1-x)\text{MgO}$ ceramics sintered at 900°C for 4 h.

도가 저하된다고 보고하였다 [11]. MgO(ICDD file number: 45-0946) 및 LiF(04-0857)는 같은 공간군($Fm\bar{3}m$, space group number: 225)을 나타내므로 소결 과정에서 MgO격자 내로의 LiF의 치환고용이 발생하였을 가능성이 높다. Kan 등도 Li^+ 이온의 Mg^{2+} 자리로의 치환고용일 일어남에 대해서 보고하였다 [12].

LiF첨가 MgO세라믹스의 분말 X-선 회절분석 결과를 그림 5에 나타내었다. MgO(\square) 및 LiF(\blacktriangledown)가 관찰되었으며, 이외에도 확인되지 않은 상의 회절피크(\blacklozenge)가 관찰되었다.

그림 6에 나타낸 것과 같이 Gauss함수를 사용하여 구한 MgO(111) 회절피크에 대한 LiF(111)회절피크의 강도비($I_{\text{LiF}(111)}/I_{\text{MgO}(111)}$)가 LiF의 함량에 대해서 직선적으로 변화하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 첨가된 LiF가 모두 MgO격자 내로 치환고용되는 않는다는 것을 시사한다. 따라서 고용되지 않은 LiF는 입계에 존재하게 되며, 입계상의 증가에 따라서 열전도도가 감소하였을 가능성도 있다. 향후 열전도도 저하에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

한편, Gauss함수를 사용하여 구한 MgO(200)회절피크에 대한 확인되지 않은 회절피크의 강도비($I_{\text{Unidentified}}/I_{\text{MgO}(200)}$)가 $x=0.03$ 조성(0.009)을 제외하면 0.012~0.013으로 일정한 값을 나타내는 결과로부터, 첨가된 LiF와는 무관한 상인 것으로 생각되며, MgO에 포함된 불순물과 관련이 있을 것으로 사료된다.

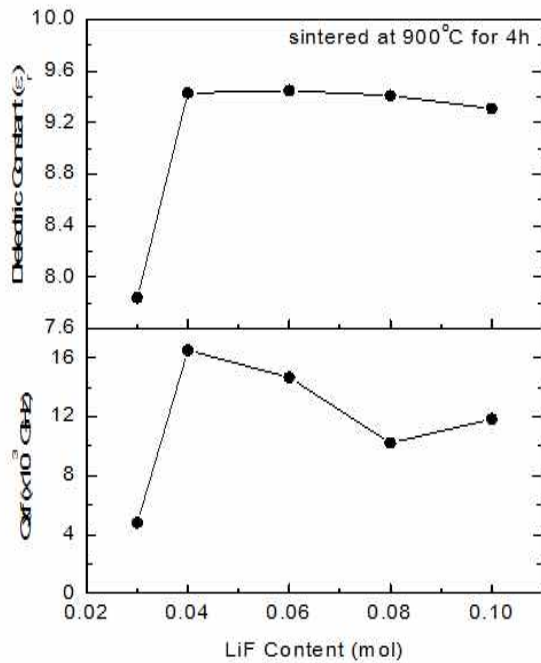


Fig. 7. Dielectric constant and quality factor ($Q \times f$) of $x\text{LiF}-(1-x)\text{MgO}$ ceramics sintered at 900°C for 4 h.

900°C 에서 4시간 소결한 LiF첨가 MgO세라믹스의 마이크로파 영역에서 측정된 유전상수 및 품질계수 ($Q \times f$)를 그림 7에 나타내었다. 유전상수 및 품질계수는 그림 2에 나타낸 상대밀도와 매우 유사한 거동을 나타내었다. $x=0.03$ 조성을 제외한 유전상수는 9.45~9.31을, 품질계수는 16,526~10,227 GHz의 값을 나타내었다. Kan 등은 0.04LiF-0.96MgO 조성에 대해서 유전상수 9.5와 품질계수 751,500 GHz를 보고하였다 [12].

본 연구에서 측정된 유전상수는 Kan 등이 보고한 값과 유사한 값을 나타내었으나, 품질계수는 매우 낮은 값을 얻었다. Kan 등은 도기니로 밀폐된 공간에서 950°C 에서 100시간 소결한 결과이며, 이러한 결과로부터 LiF첨가 MgO의 품질계수는 소결시간의 영향을 받는다는 점을 시사한다.

4. 결론

$x\text{LiF}-(1-x)\text{MgO}$ ($x=0.03\sim 0.10$ mol) 세라믹스의 소결거동, 미세구조, 열전도도 및 마이크로파영역 유전 특성에 대해서 연구하였다. $x=0.03$ 조성은 치밀화를 이

루기에는 LiF의 함량이 부족하였으며, LiF 함량이 0.06 mol 이상인 조성에서 높은 상대밀도를 얻을 수 있었다. 입자 편평화(contact flattening)가 일어난 결과로부터 액상소결에 의해서 치밀화가 이루어진 것으로 생각된다. $x=0.06$ 조성이 가장 높은 상온 열전도도를 나타내었다. LiF함량에 대한 마이크로파 영역에서의 유전상수 및 품질계수($Q \times f$)는 상대밀도와 유사한 거동을 나타내었다. 900°C 에서 4시간 소결한 $x=0.06$ 조성, 즉 0.06LiF-0.94MgO의 상대밀도, 열전도도, 유전상수 및 품질계수는 각각 97.8%, $39.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 9.45 및 14,671 GHz이었다.

REFERENCES

- [1] S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo, F. Gu, D. Y. Tang, Z. L. Dong, G. E. B. Tan, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, and L. B. Kong, *Prog. Solid State Ch.*, **41**, 20 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>]
- [2] R. Riedel and I. W. Chen, *Ceramic Science and Technology, Materials and Properties*, **2** (WILEY-VCH, Weinheim, 2010) p. 14.
- [3] A. J. Slifka, B. J. Filla, and J. M. Phelps, *J. Res. Inst. Stand. Technol.*, **103**, 357 (1998). [DOI: <http://dx.doi.org/10.6028/jres.103.021>]
- [4] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering* (Spring, New York, 2007) p. 647.
- [5] K. Itatani, T. Tsujimoto, and A. Kishimoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 639 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.011>]
- [6] R. W. Rice, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **41**, 271 (1962).
- [7] P. E. Hart and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 315 (1971). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12299.x>]
- [8] A. Kan, T. Moriyama, S. Takahashi, and H. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 09NF02 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.50.09NF02>]
- [9] R. M. German, *Liquid Phase Sintering* (Plenum Press, New York, 1985) p. 101. [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4899-3599-1_5]
- [10] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, *J. Mater. Sci.*, **44**, 1 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>]
- [11] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solid.*, **34**, 321 (1973). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90092-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(73)90092-9)]
- [12] A. Kan, H. Ogawa, and T. Moriyama, *J. Mater. Res.*, **27**, 915 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2012.314>]