

저온소결 세라믹 기판용 Cordierite계 결정화유리의 합성 및 특성조사에 관한 연구: (I) MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리분말의 결정화 및 수축거동

이근현 · 김병호 · 임대순
고려대학교 재료공학과
(1992년 5월 12일 접수)

Synthesis and Characterization of Cordierite Glass-Ceramics for Low Firing Temperature Substrate: (I) Crystallization and Shrinkage Behavior of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Powders

Keun Heon Lee, Byong Ho Kim and Dae Soon Lim
Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University
(Received May 12, 1992)

요 약

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 조성에 flux로 CeO₂를 첨가하여 치밀한 저온소결기판용 결정화유리를 제조하고자 하였다. 1500°C에서 유리를 용융한 후 볼밀링하여 얻은 유리분말을 성형하여 800~1000°C에서 3시간 동안 소결하였다. 소결 온도변화에 따른 유리분말 성형체의 수축거동 및 결정화특성을 XRD, DTA 및 TMA로 조사하였다. 실험결과 CeO₂의 첨가에 따라 유리전이온도 및 연화온도가 낮아졌으며 결정화온도는 증가하여 수축율도 증가하였다. CeO₂의 첨가는 μ-cordierite상의 생성을 억제하였으며 α-cordierite상의 생성은 촉진하여 결정화특성을 향상시켰다.

ABSTRACT

Dense glass-ceramics for low firing temperature substrate were prepared by addition of CeO₂ flux to the glass of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. Glass powders were fabricated by melting at 1500°C and ball milling. Glass powder compacts were sintered at 800~1000°C for 3h. The crystallization and the shrinkage behaviors of glass powder compacts were analyzed by XRD, DTA and TMA. The shrinkage of glass powder compact increased with increasing the amount of CeO₂. Because the softening temperature decreased and the crystallization temperature increased with increasing the amount of CeO₂. Apparently, addition of CeO₂ prevented formation of μ-cordierite phase from the glass-ceramics and improved formation of α-cordierite phase. Therefore crystallization properties were enhanced.

1. 서 론

Cordierite계 결정화유리는 기계적 특성 및 전기절연성이 양호하고 특히 유전율이 1MHz에서 5 정도로 매우 작으며 1000°C 이하의 저온에서 소결이 가능하기 때문에 저온소결기판재료로서 매우 적합한 재료이다¹⁾. 따라서 cordierite계 결정화유리기판으로 Al₂O₃ 기판을 대체하려는 많은 연구가 시도되어 왔다^{2,3)}

저온소결기판용 결정화유리기판의 제조방법은 모유리 분말을 제조하여 성형한 후 열처리를 통해 치밀화시키

면서 동시에 원하는 결정상을 surface crystallization에 의해 석출시키는 것이다. 따라서 결정화유리기판제조시 소결성과 결정화특성이 모두 우수한 모유리조성을 선정하는 것이 매우 중요하다.

MgO-Al₂O₃-SiO₂계의 유리는 점도가 높아 기판용 결정화유리를 제조하기 위한 조성영역은 MgO-Al₂O₃-SiO₂계에서도 비교적 용융온도가 낮은 부분이지만(Fig. 1의 A 영역), 이 조성도 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계, CaO-Al₂O₃-SiO₂계 등의 다른 조성과 비교하면 점도가 매우 높아 난소결성을 나타낸다⁴⁻⁶⁾ 소결성을 증진시키기 위해서는 유리의 점

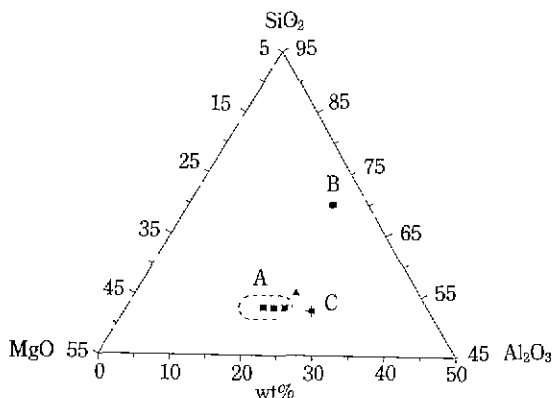


Fig. 1. Phase diagram of MgO-Al₂O₃-SiO₂ in various experiments.

●: Zdaniewski⁸⁾, ■: McMillan⁴⁾, ▲: stoichiometric, ☆: this experiment

도를 낮추는 flux를 첨가해야 하는데 이러한 첨가제가 결정화특성을 저해하지 않도록 첨가제의 종류 및 양을 적합하게 제어하여야 한다. 특히 알칼리산화물은 flux로서 좋은 특성을 보이지만 기판에 존재하는 알칼리원소는 배선재료나 solder 등과 반응하므로 사용할 수 없는 제약이 있다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 란타나이드원소는 활성이 낮으면서 유리의 점도를 낮춘다는데⁷⁾ 착안하여 flux로 CeO₂를 사용하고자 하였다.

Cordierite의 결정화과정은 먼저 준안정상인 μ-cordierite상이 생성된 후 α-cordierite상으로 reconstructive transformation한다고⁷⁾ 알려져 있는데 CeO₂를 flux로 사용하기 위해서는 CeO₂가 결정화특성을 저해하지 않아야 한다. CeO₂에 관련된 연구로는 Zdaniewski⁸⁾가 화학량론적인 cordierite 조성보다 SiO₂가 많이 첨가되어 있으며, 용융온도가 1600°C로 매우 높은 조성의 유리에 (Fig. 1의 B) 핵생성속진제로 CeO₂를 첨가하여 bulk crystallization에 대한 결정화를 조사한 바 있다. 그 결과 CeO₂는 μ상의 생성을 억제하며, 유리전이온도 및 결정화온도를 상승시키기 때문에 결정화의 활성화에너지를 증가시킨다고 보고하였다. 그러나 결정화유리기판을 제조하기 위한 조성영역에서 (Fig. 1의 A) CeO₂ 첨가에 의한 surface crystallization 특성에 대해서는 밝혀져 있지 않다.

본 연구의 목적은 1000°C 이하의 저온에서 소결성과 결정화특성이 우수한 MgO-Al₂O₃-SiO₂계의 조성을 개발 하는데 있다. 그 방법으로 화학량론적인 cordierite 조성부근의 한 조성을 설정하고 (Fig. 1의 C) flux로 CeO₂를 첨가하여 모유리를 제조하므로써 결정화유리 제조시 소결성을 증진시키고자 하였다. 또 CeO₂ 첨가가 결정화특

성에 미치는 영향도 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 모유리 제조 및 특성조사

모유리의 조성은 무게비로 20.21 MgO-24.44 Al₂O₃-49.35 SiO₂-5.00 TiO₂-1.00 B₂O₃를 기본조성으로 하였으며 기본조성에 CeO₂를 각각 2, 5, 10 wt%를 첨가하였다. 조성명은 기본조성을 H5로 하고 CeO₂를 2, 5, 10 wt% 첨가함에 따라 각각 H5C2, H5C5, H5C10으로 명명하였다. 각 원료를 평량한 후 PET 통에 알루미늄과 함께 넣고 5시간 동안 불밀링하여 혼합하였다. batch를 알루미늄도가나에 담아 1500°C의 전기로에서 4시간 용융한 후 450°C로 유지된 서냉로에서 로냉하여 모유리를 제조하였다. 모유리를 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 30/200 mesh 유리분말을 취해 Gas Pyconometer (QUANTA-CHROM, Model No. PK-240)로 진밀도를 측정하고 TMA (Rigaku, Model PTC-10A, TMA unit)를 이용하여 유리전이온도 (T_g), 연화온도 (T_s) 및 열팽창계수를 측정하였다.

2.2. 결정화특성 조사

소결용 유리분말을 제조하기 위해 30/200 mesh의 모 유리분말을 에틸알코올에 분산시켜 알루미늄과 함께 알루미늄 jar에 넣고 72시간 동안 습식불밀링한 후 입도분석기 (SEISHIN, Model No. SK-5000)로 입도분석한 결과 각 조성의 평균입도는 모두 3~4 μm로 비슷하였다. 이 소결용 분말의 surface crystallization 특성을 조사하기 위해 시차열분석기 (Rigaku, Model PTC-10A, DTA unit)를 이용하여 승온속도를 2.5, 5, 10, 20°C/min으로 변화시키면서 시차열분석한 후 결정화온도를 측정하고 Kissinger 방법⁹⁾을 이용하여 결정화의 활성화에너지를 측정하였다. 유리분말을 φ10 mm의 원형 mold에서 1.7 ton/cm²의 압력으로 성형하여 각 온도에서 1시간 열처리한 후 급냉하여 X-선 회절분석계 (Rigaku, Model No. D/Max-2A)로 결정상을 동정하였다. 측정조건은 회절각 (2θ)이 7~60°, CuKα, 30 KV, 10 mA, scan speed 4°/min, cps 1000으로 하였다.

2.3. 수축거동 조사

유리분말을 φ10 mm의 원형 mold에서 1.7 ton/cm²의 압력으로 성형하여 각종 온도에서 3시간 소결한 후 선 수축율을 측정하였다. 승온속도는 600°C까지는 5°C/min, 그 후 소정온도까지는 2.5°C/min으로 하였다.

Table 1. Glass Transition Temperature (T_g) and Softening Temperature (T_s) of Mother Glasses

Sample	T_g (°C)	T_s (°C)
H5	753.0 ± 1.0	840.0 ± 2.4
H5C2	744.5 ± 0.5	814.0 ± 1.4
H5C5	735.0 ± 1.0	806.0 ± 1.6
H5C10	733.7 ± 0.7	801.0 ± 2.2

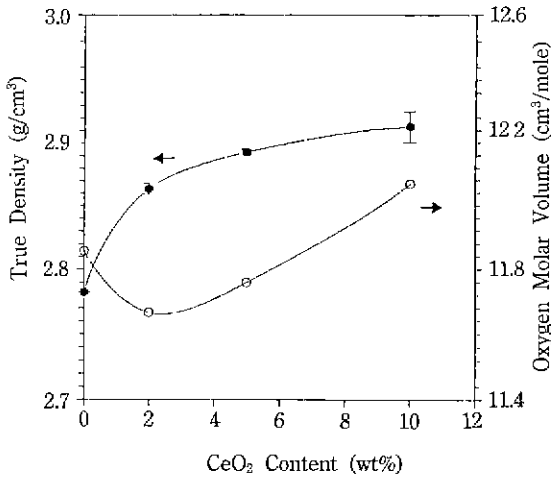


Fig. 2. Effects of CeO_2 on true density and oxygen molar volume of mother glasses.

열처리시 온도증가에 따른 유리분말성형체의 수축거동을 조사하기 위해 유리분말을 $\phi 5$ mm의 원형 mold에서 1.7 ton/cm²의 압력으로 성형한 후 TMA로 수축율을 측정하였다. 이때 성형체의 두께는 1 ± 0.1 mm가 되도록 하였다. 한편 승온속도를 2.5, 5, 10, 20°C/min으로 변화시키면서 수축율을 측정한 후 Kissinger 방법⁹⁾을 사용하여 승온속도에 따라 동일 물리변화량이 되는 온도를 측정하여 소결의 활성화에너지를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 특성

Table 1에 유리전이온도(T_g)와 연화온도(T_s)를 나타내었다. 일반적으로 유리조성에 탄타나이드원소를 첨가하면 유리의 점도가 감소한다고 알려져 있는데⁷⁾ 본 실험에서도 CeO_2 첨가에 따라 유리전이온도와 연화온도가 감소하여 유리의 점도가 낮아졌음을 알 수 있다. 유리의 구성원소가 많으므로 Ce이 어떻게 결합을 하고 있는지 명확히 알 수는 없지만 모든 구성원소가 산화물이 될

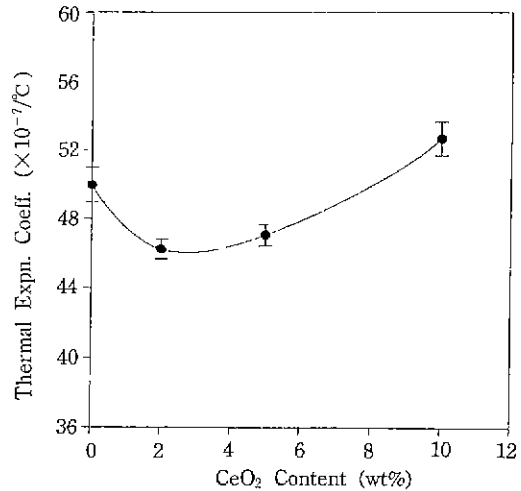


Fig. 3. Effect of CeO_2 on thermal expansion coefficient of mother glasses.

경우 Ce은 8배위이고 이온장세기가 0.83, 전자친화력이 1.1인 점 등으로 보아 망목형성이온으로 작용하기는 어려우며 망목수식이온으로 작용하여 유리전이온도 및 연화온도를 낮춘 것으로 생각된다¹⁰⁾. 유리연화온도가 낮아지면 보다 낮은 온도에서 유리의 점성유동이 발생할 수 있으므로 CeO_2 의 첨가는 유리분말의 소결성을 증진시킬 수 있을 것으로 기대된다.

모유리의 진밀도는 CeO_2 첨가에 의해 증가되었으며 2 wt% 첨가(H5C2)하였을 때 증가폭이 가장 컸고 CeO_2 첨가에 따라 증가폭이 작아졌다(Fig. 2). 일반적으로 조성이 같은 서냉유리와 급냉유리의 경우는 밀도를 측정함으로써 원자간 결합력의 대소를 비교할 수 있으나 본 실험에서는 조성이 다르므로 밀도값으로 원자간 결합력을 비교하는 것은 의미가 없다. 따라서 조성이 다른 경우는 유리의 물체적으로 비교하는 것이 적절할 것이다. 본 연구에서는 유리의 체적은 주로 이온반경이 큰 산소이온으로 구성되어 있으므로 1몰 산소이온이 차지하는 물체적을 구해¹¹⁾ 원자간 결합력의 상대적인 대소를 비교하고자 하였다 1몰 산소이온의 물체적은 다음의 식을 사용하여 구하였다.

$$V = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{\sum X_i n_i}$$

여기서 V는 1몰 산소이온의 체적, ρ 는 유리의 밀도, M은 유리의 평균 분자량, X_i 는 성분 i의 몰분율, n_i 는 산화물에서의 산소수이다. 계산결과 CeO_2 를 2 wt% 첨가하였을 때 물체적이 가장 작았으며 5, 10 wt% 첨가할 경우 다시 증가하므로 CeO_2 를 2 wt% 첨가한 유리의 원자간 결합

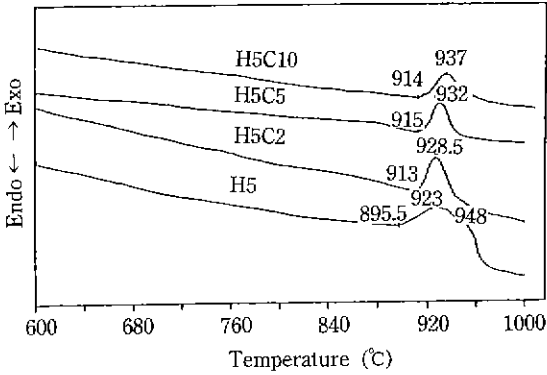


Fig. 4. DTA curves of mother glasses; heating rate=10 °C/min, H5: CeO₂ free glass, H5C2: 2 wt% CeO₂, H5C5: 5 wt% CeO₂, H5C10: 10 wt% CeO₂.

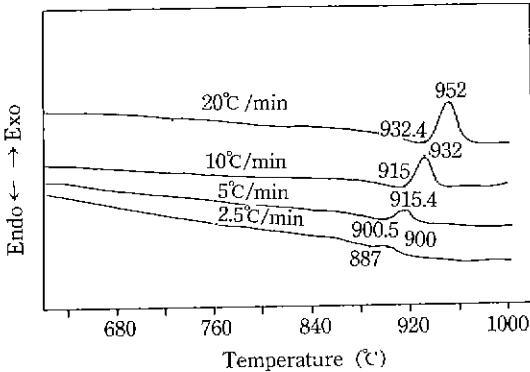


Fig. 5. DTA curves of H5C5 glass with various heating rates.

력이 가장 클 것으로 생각된다(Fig. 2). CeO₂를 2 wt% 첨가하였을 때 진밀도의 증가폭이 큰 것은 물체적의 감소 때문이며 5, 10 wt%의 경우 물체적이 증가함에도 진밀도가 증가하는 것은 분자량이 큰 CeO₂의 영향으로 판단된다. 유리의 열팽창계수를 측정된 결과도 물체적의 경우와 같이 CeO₂를 2 wt% 첨가한 경우 가장 낮은 값을 나타내었으며 CeO₂ 첨가량이 더 많아지면 다시 증가하기 시작하였다(Fig. 3). 일반적으로 원자간 결합력이 감소하면 유리전이온도와 연화온도와 같은 유리특성온도는 낮아지고 1몰 산소이온의 체적과 열팽창계수는 증가할 것으로 생각할 수 있다. CeO₂를 2, 5, 10 wt% 첨가한 유리의 경우 이와 같은 결과를 나타내어 CeO₂ 첨가에 따라 유리특성온도는 낮아지고 1몰 산소이온의 체적과 열팽창계수는 증가하고 있다. 그러나 CeO₂를 첨가하지 않은 유리와 CeO₂를 2 wt% 첨가한 유리를 비교하여 보면 다른 결과를 보이고 있다. 즉 CeO₂를 2 wt% 첨가하였을

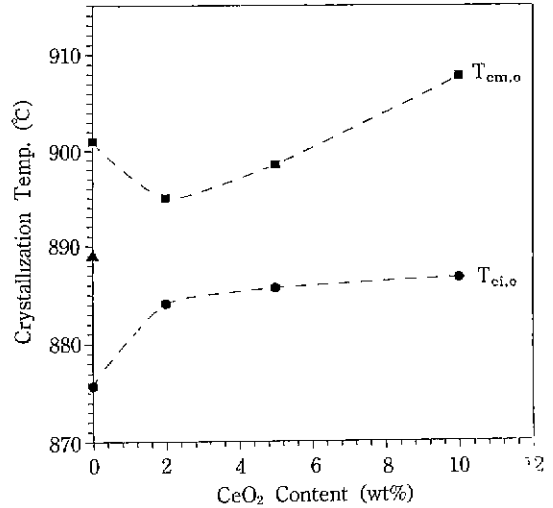


Fig. 6. Effect of CeO₂ on crystallization temperature of mother glasses: T_{ci,o}=initial crystallization temperature, T_{cm,o}=maximum crystallization temperature, ▲ shows the first maximum temperature for CeO₂ free glass (H5).

때 첨가하지 않은 유리(H5)에 비해 유리특성온도, 물체적, 열팽창계수가 모두 감소하였다. 이 결과는 CeO₂의 첨가에 의해 유리가 다른 구조적 상태로 변화되기 때문이라 생각되며 이에 따라 유리의 결정화 특성도 변화될 것으로 예상된다.

3.2. 결정화 특성

온도변화에 따른 유리의 surface crystallization 특성을 조사하기 위해 불밀링하여 얻은 결정화유리제조용 유리 분말을 시차열분석하였다(Fig. 4). 유리를 열분석할 때 일반적으로 나타나는 유리전이온도 및 연화온도는¹²⁾ 나타나지 않았다.

CeO₂를 첨가하지 않은 H5조성의 유리는 2개의 발열 피크가 겹쳐 나타났는데 일반적으로 MgO-Al₂O₃-SiO₂계의 유리에서 cordierite 결정상이 생성되는 과정은 먼저 SiO₂가 이루는 stuffed β-quartz상인 μ-cordierite 결정상이 생성되고 온도가 높아짐에 따라 stuffing 정도가 변하면서 α-cordierite 결정상으로 변태한다고 알려져 있다⁶⁾. 따라서 2개의 피크는 각각 μ-cordierite 결정상의 생성과 μ→α-cordierite 결정상으로의 변태에 의한 것이라고 생각된다. 그러나 CeO₂를 첨가한 조성의 유리는 한개의 발열피크만이 나타나 CeO₂ 첨가에 의해 결정화 형태가 변화하였다.

시차열분석으로 측정되는 발열피크의 온도는 측정시의

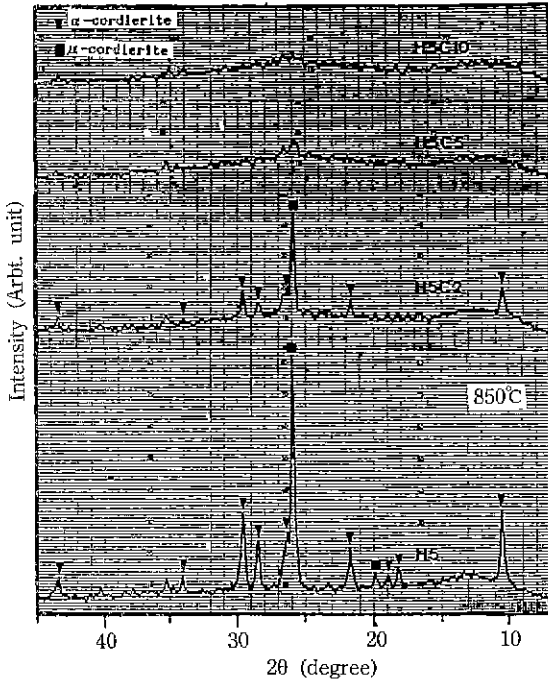


Fig. 7. XRD patterns of heat-treated glasses at 850°C for 1 hr.

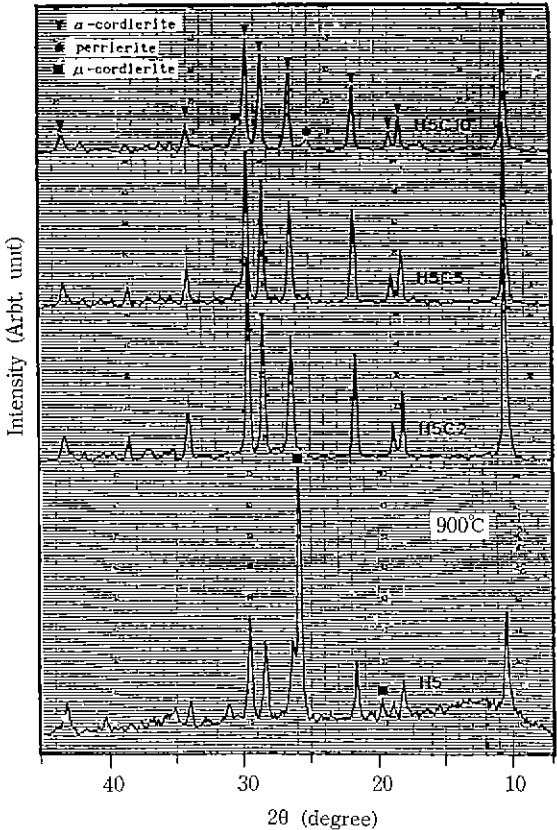


Fig. 8. XRD patterns of heat-treated glasses at 900°C for 1 hr.

승온속도에 따라 고온으로 이동하므로 승온속도의 영향을 배제하여 반응피크의 온도를 측정하고자 하였다. 승온속도를 2.5, 5, 10, 20°C/min으로 변화시키면서 반응피크의 온도를 측정함(Fig. 5) 후 승온속도에 대해 plot하여 y절편을 구해 승온속도가 0°C/min일 때의 결정화시작온도($T_{c,0}$)와 최대결정화온도($T_{c,m,0}$)를 측정하였다(Fig. 6). 그 결과 CeO_2 를 첨가한 유리의 결정화시작온도는 CeO_2 를 첨가하지 않은 H5조성보다 10°C 정도 상승하였다. 유리분말의 소결은 유리의 점성유동에 의해 진행되며 소결시 결정화가 발생하면 치밀화를 방해하게 되므로¹¹⁾ CeO_2 첨가에 의해 결정화시작온도가 상승된다는 것은 소결성이 증진된다는 것을 의미한다. 그러나 CeO_2 첨가량 변화에 따른 결정화시작온도의 변화는 거의 없었다.

최대결정화온도는 CeO_2 를 2wt% 첨가하였을 때 첨가하지 않은 경우보다 낮아졌으나 CeO_2 를 5, 10 wt% 첨가하였을 때 다시 상승하여 결정화시작온도와는 다른 경향을 나타내었다. 최대결정화온도와 결정화시작온도의 차이인 $\Delta T(T_{c,m,0} - T_{c,0})$ 는 CeO_2 를 2wt% 첨가한 H5C2가 가장 작아 결정화속도가 가장 빠른 것을 알 수 있다.

열처리시 생성되는 결정상을 조사하기 위하여 850, 900°C에서 1시간 열처리한 후 X-선 회절분석한 결과를

Fig.7과 8에 나타내었다. 850°C에서 열처리한 경우 시차열분석결과 결정화시작온도가 가장 낮았던 CeO_2 를 첨가하지 않은 유리에서 결정상이 가장 발달하였으며 μ -cordierite와 α -cordierite상이 혼존하였다 CeO_2 를 첨가한 조성은 결정상의 회절피크강도가 낮았고 특히 CeO_2 를 5wt% 이상 첨가한 경우 결정상의 회절피크가 거의 나타나지 않았다. 900°C에서 열처리하였을 때 CeO_2 를 첨가하지 않은 조성(H5) 850°C에서 열처리한 경우와 큰 차이가 없이 μ -cordierite상이 다량 잔존하였으며 또한 2 θ 가 10~20°인 곳에서 기준선이 높은 것으로 보아 잔류유리상이 상당량 존재하는 것으로 생각된다. 그러나 CeO_2 를 첨가한 조성은 μ -cordierite상이 존재하지 않았고 α -cordierite상만이 급격히 발생하였으며 회절피크강도도 컸고 회절피크의 기준선(base line)으로 볼 때 결정화 정도도 매우 높았다. 따라서 열분석결과 중(Fig. 4) CeO_2 를 첨가하지 않은 조성에서 나타난 2개의 발열피크는 각각 μ 상의 생성과 α 상으로의 변태에 해당되며, CeO_2 를 첨가한 조성에서 나타난 1개의 발열피크는 α 상의 생성에

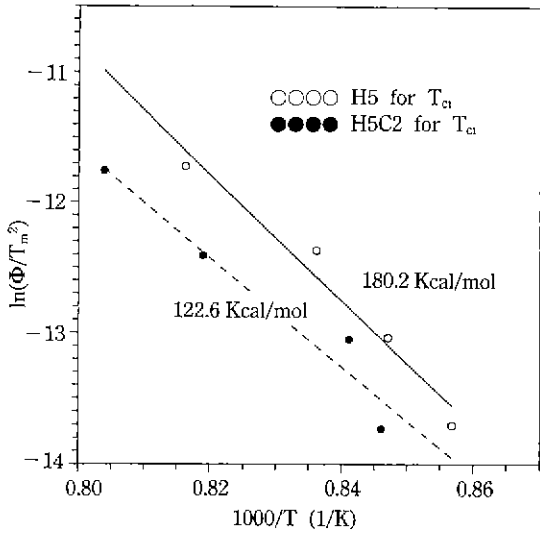


Fig. 9. Plot of $\ln(\phi/T^2)$ vs. $1/T$ for calculating activation energy by Kissinger method; SLOPE = $-\Delta E/R$.

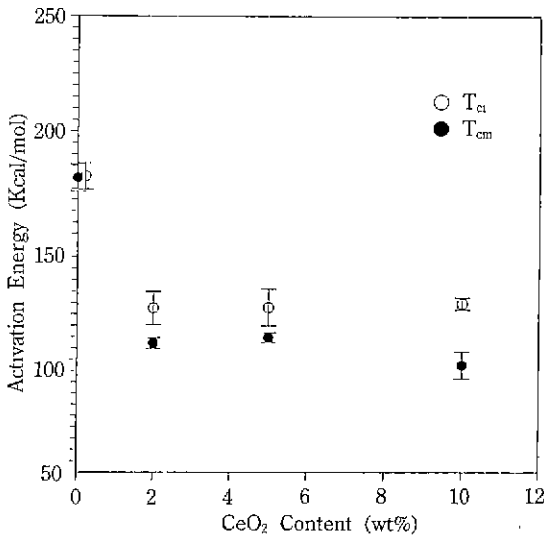


Fig. 10. Effect of CeO_2 on activation energy of crystallization of mother glasses.

해당됨을 확인할 수 있다. 즉 CeO_2 의 첨가에 의해 유리의 결정화시작온도가 상승되면서 μ 상의 생성이 억제되고 α 상의 생성이 촉진되었으며 결정화정도도 증진되었다. Fig. 7과 8을 종합하여 보면 CeO_2 가 5 wt% 이상 첨가된 경우 μ 상의 생성은 거의없이 α 상이 바로 생성되었으나 $900^\circ C$ 에서 열처리하면 perrierite ($Ce_2Ti_2Si_2O_{11}$)로 판단되는 소량의 2차상이 발생하였다. 따라서 시차열분석결과 중 결정화시작온도는 CeO_2 첨가량에 따라 차이가 없으나

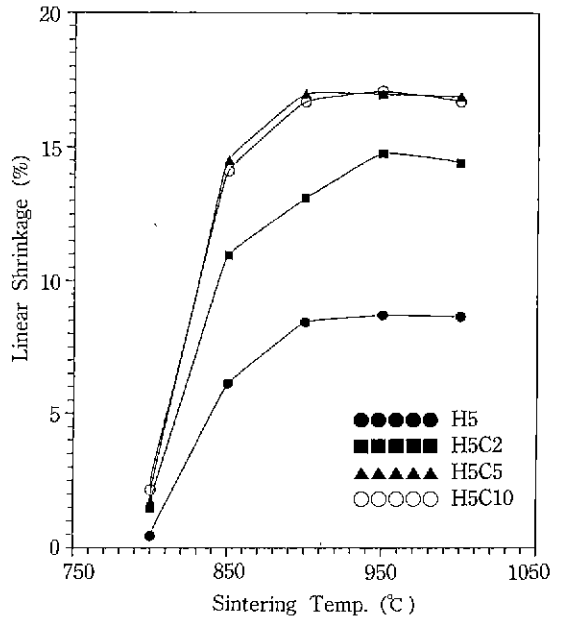


Fig. 11. Linear shrinkages of compact bodies of glass powders after sintering at various temperatures for 3 hrs.

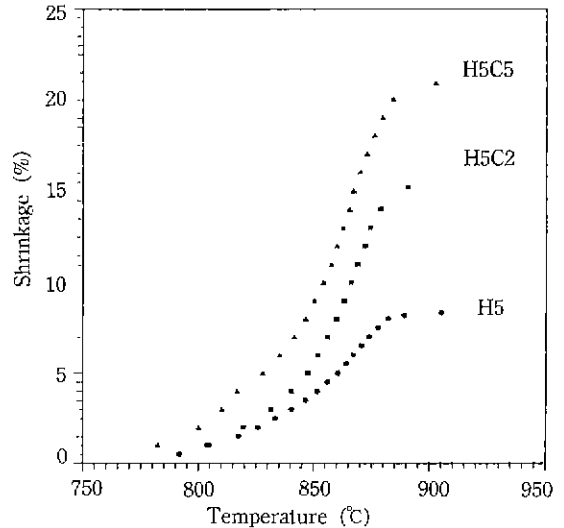


Fig. 12. Shrinkages of compact bodies of H5, H5C2, H5C5 glass powders with temperature; TMA was used, heating rate = $5^\circ C/min$.

최대결정화온도는 CeO_2 가 5, 10 wt% 첨가됨에 따라 상승한 것은(Fig. 6) 2차상 발생에 기인한 것이라 생각된다. 결정화유리에 존재하는 2차상은 결정화유리의 전기적, 기계적 특성에 나쁜 영향을 미치므로 CeO_2 의 첨가량은

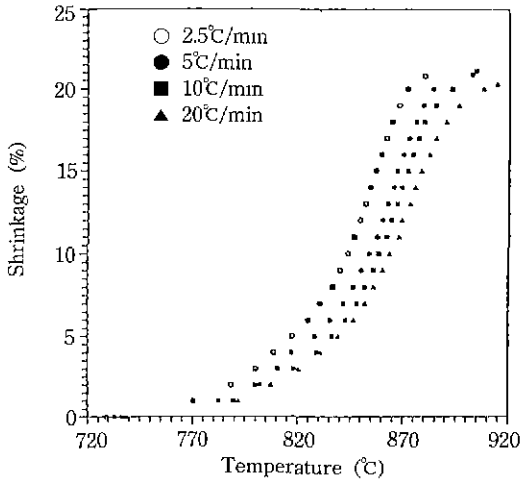


Fig. 13. Effect of heating rate on shrinkage of compact bodies of H5C5 glass.

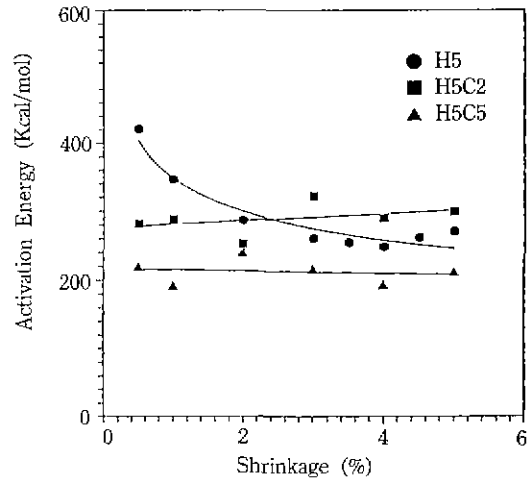


Fig. 14. Activation energies for sintering of compact bodies of H5, H5C2, H5C5 glass powder with various shrinkages.

가급적 적을수록 좋다고 생각된다.

CeO₂가 결정화에 미치는 영향을 정량적으로 조사하기 위해 결정화의 활성화에너지를 아래의 Kissinger식⁹⁾을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{d[\ln(\phi/T^2)]}{d(1/T)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

여기서 ϕ 는 승온속도, ΔE 는 활성화에너지, R 은 기체상수, T 는 반응피크의 온도이다. 따라서 $\ln(\phi/T^2)$ vs. $1/T$ 로 plot하면(Fig. 9) 기울기는 $-\Delta E/R$ 과 같으므로 활성화에너지를 구할 수 있다. 이렇게 구한 활성화에너지 결과를 Fig. 10에 나타내었다. CeO₂를 첨가하지 않은 경우는(H5) 앞에서 설명했듯이 2개의 최대결정화온도를 가지므로 결정화의 활성화에너지는 2개의 최대결정화온도에서 각각 얻은 값을 합하여 구하였다. 결정화시작온도(T_c)와 최대결정화온도(T_m)에서 구한 활성화에너지는 CeO₂를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우에 비해 모두 60 kcal/mole 이상 감소하여 CeO₂가 결정화를 촉진하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 CeO₂ 첨가량에 따라서는 큰 변화가 없었다. 본 실험의 조성보다 SiO₂ 첨가량이 많은 조성으로(Fig. 1의 B) bulk crystallization에 대해 연구한 Zdanewski⁸⁾는 CeO₂ 첨가에 의해 유리전이온도 및 결정화온도가 높아지고 결정화의 활성화에너지가 증가된다고 보고하였는데 본 실험에서는 유리전이온도는 낮아지고 결정화온도는 상승하였으며 결정화의 활성화에너지는 감소하여 MgO-Al₂O₃-SiO₂계에서 유리조성에 따라 CeO₂가 미치는 영향이 다르다는 것을 알 수 있다.

3.3. 수축거동

Fig. 11은 각 조성의 유리분말을 성형하여 850~1000 °C에서 3시간 열처리한 후 선수축율을 조사한 결과이다. CeO₂ 첨가량에 따라 선수축율이 증가하였으며 5, 10 wt% 첨가된 경우는 거의 같은 값을 나타내었다. 즉 CeO₂ 첨가에 따라 유리전이온도가 낮아지고 결정화온도가 상승한 결과에서 예상했듯이 CeO₂ 첨가에 의해 소결점이 증진된 것을 알 수 있다. 그러나 CeO₂를 2 wt% 첨가한 경우 CeO₂를 5, 10 wt% 첨가한 경우보다 수축율이 낮았다.

Fig. 12는 온도변화에 따른 유리분말성형체의 수축거동을 조사하기 위해 H5C5와 선수축율이 거의 비슷한 H5C10 조성을 제외한 H5, H5C2, H5C5 유리분말을 성형한 후 TMA를 사용하여 5°C/min으로 승온하면서 온도변화에 따른 수축율을 측정된 결과이다. CeO₂의 첨가량이 증가할수록 즉 유리의 연화온도가 낮을수록 수축율은 증가하였다. 모든 곡선은 2개의 기울기를 갖는 형태를 나타내었으며 두 직선의 접점의 온도는 CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 접점의 온도는 모두 연화온도보다 약간 높은 온도에서 나타나 이 지점에서 점성유동이 급격하게 진행되는 것으로 생각된다.

각 조성 유리의 소결에 대한 활성화에너지를 측정하는 것은 조성간의 비교 뿐만 아니라 결정화의 활성화에너지와 비교하는데도 유익하다. 소결에 대한 활성화에너지 측정에는 여러가지 error 요인이 있어 정확한 값을 측정하려면 정밀한 방법을 사용하여야 하지만¹⁴⁾ 본 실험에서는 상대적인 비교를 하기 위해 승온속도를 달리하여

TMA로 수축율을 측정한 후 승온속도가 물리적, 화학적 변화량에 미치는 영향을 응용한 Kissinger 방법을⁹⁾ 사용하여 H5, H5C2, H5C5에 대해 활성화에너지를 측정하였다. 승온속도 변화에 따라 동일 물리량($\Delta l/l_0$)이 얻어지는 온도를 측정한 후 $\ln(\phi/T^2)$ vs. $1/T$ 를 plot하여 기울기로 활성화에너지를 측정하였다(Fig. 13, 14). 각 수축율에서 plot한 직선식의 상관계수가 0.8~0.99로 직선식에서 상당히 벗어나는 것도 있어 정량적으로 활성화에너지값을 비교하기는 어려우나 경향성을 보면 CeO_2 를 첨가하지 않은 조성에 비해 2, 5 wt% 첨가된 조성의 경우 소결의 활성화에너지가 낮아 CeO_2 의 첨가에 의해 소결성이 증진됨을 확인할 수 있다. CeO_2 를 첨가하지 않은 경우 수축율이 2% 이하일 때는 활성화에너지가 매우 컸는데 이 결과는 CeO_2 가 첨가된 조성에 비해 점성유동이 시작되는 온도가 높기 때문이라고 생각된다. 소결에 대한 활성화에너지와 결정화에 대한 활성화에너지를 비교하여 보면 결정화의 활성화에너지가 소결의 활성화에너지에 비해 매우 작으므로 소결과 결정화가 동시에 일어나는 경우 결정화과정이 더 우세하게 발생될 것이라는 것을 알 수 있다¹³⁾.

4. 결 론

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에 CeO_2 를 2, 5, 10 wt% 첨가하여 제조한 유리분말의 결정화특성 및 수축거동을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) CeO_2 를 10 wt%까지 첨가하였을 때 CeO_2 첨가량에 따라 유리의 연화온도가 낮아지고 결정화온도는 상승하였으며 CeO_2 를 5 및 10 wt% 첨가한 경우 소결성이 급격히 증가하였다.

2) CeO_2 첨가에 의해 결정화온도가 상승하였고 결정화의 활성화에너지는 감소하였으며 X-선 회절분석상으로 보아 결정화정도도 증가하였다.

3) CeO_2 를 첨가하지 않은 경우 초상으로 μ -cordierite 결정상이 발생한 후 α -cordierite 결정상으로 전이하였으나 CeO_2 를 첨가한 경우 μ 상의 생성이 억제되면서 α 상의 생성이 우세하였다. 특히 CeO_2 가 5 및 10 wt% 첨가된 경우 μ 상은 거의 생성되지 않았으나 2차상인 perrierite($\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$)가 소량 생성되었다.

4) 결정화특성, 수축거동 및 2차상의 생성 정도 등을 종합하여 볼 때 저온소결기판용 cordierite계 결정화유리의 조성은 CeO_2 가 5 wt% 첨가된 조성이 가장 적합하다고 생각된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. K. Kata *et al.*, "Low Dielectric Constant New Materials for Multilayer Ceramic Substrate," *IEEE Trans on Compo., Hby., Manf. Tech.*, **13**(2), 448-451 (1990).
2. 電子材料工學會編, 機能回路用セラミック基板, 1, 4, 10章, 工業調査會, 1985.
3. 紫田 良昌, 近藤 和夫, "我が社の低温焼成基板," *エレクトロニク・セラミクス*, 87年 5月號, 17-23.
4. P.W. McMullan *et al.*, "Development of the Alpha-cordierite Phase in Glass Ceramics for use in Electronic Devices," *Glass Technology*, **26**(6), 286-292 (1985).
5. E.M. Levin *et al.*, Phase Diagrams For Ceramists, pp. 2526-2539, The American Ceramic Society, Inc., 1984.
6. 上井 勲 等, "コ-ディライト組成ガラス粉末の焼結と結晶化過程," *窯業協會誌*, **74**(10), 325-335 (1966).
7. M.B. Volf, Chemical Approach to Glass, pp. 391-405, Elsevier, 1984.
8. W. Zdaniewski, "Crystallization and Structure of a $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ Glass-ceramics," *J. Mat. Sci.*, **8**, 192-202 (1973).
9. W. Wm. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, pp. 148-150, 2nd ed. John Wiley & Sons, 1974.
10. W. Vogel, Chemistry of Glass, pp. 33-40, The American Ceramic Society Inc., 1985.
11. 이정훈역, 유리공학, pp. 162-179, 반도출판사, 1989.
12. 김병호저, 결정화유리, pp. 133-136, 민음사, 1984.
13. T.J. Clark, J.S. Reed, "Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), 837-846 (1986).
14. J.L. Woolfreg, M.J. Bannister, "Non-isothermal Technique for Studying Initial-Stage Sintering," *J Am Ceram. Soc.*, **55**, 390 (1972).