

Steatite 자기의 전기적 특성에 미치는 알칼리 토금속 산화물의 영향

이종근, 이병하, 전승관
한양대학교 등과대학
(1979년 2월 22일 접수)

Effects of Alkaline Earth Oxides on Electrical Characteristics of Steatite Porcelain

Chong-Keun Lee, Byung-Ha Lee, Seung-Kwan Chun

Hanyang Univ.

(Received Feb. 22, 1979)

ABSTRACT

The middle point of composition within the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ has been studied for applicability as ceramics dielectrics.

A Kyul Sung Tale of high purity, magnesia clinker of Sam-wha chemical company, C.P. aluminium oxide, calcium carbonate, red lead, barium carbonate which was made into frit were used the raw materials.

A number of steatite ceramics were prepared under carefully controlled condition and the water absorption, linear shrinkage, power factor, dielectric constant and dielectric loss were measured at elevated temperature.

When we used magnesia clinker as flux, the quantity of this flux was 0.05mole, sintering temperature was continued for 2 hrs. at 1,270°C.

From this conditions, we could get the data whose power factor was 0.142%, water absorption was zero, linear shrinkage was 8.76%, dielectric constant was 5.63, dielectric loss was 0.00799.

When we used red lead as flux, the quantity of this flux was 0.033mole and 0.066mole, sintering temperature was continued for 2hrs. at 1,260°C.

From this conditions, we could get the data whose water absorption was zero, linear shrinkage was 8.03%, and 8.48%, power factor was 0.136% and 0.062%, dielectric loss was 0.0072 and 0.0037.

When we used barium carbonate made into frit as flux, the quantity of this flux was 0.02mole, sintering temperature was continued for 2hrs. at 1,270°C.

From this conditions, we could get the data whose water absorption was zero, linear shrinkage was 8.44%, power factor was 0.138%, dielectric constant was 5.69, dielectric loss was 0.0074.

I. 序 論

Steatite 磁器素地는 diel. loss factor와 力率이 적고 國內資源을 利用하여 製造가 容易하고 製品製造時 比

較的 生産損失이 적기 때문에 眞空管케이스, 안테나소켓, 마이크로노즐의 基板, 高周波銅軸케이블의 絶緣物 등에 많이 쓰이는데¹⁾ 國內에는 이에 對한 技術開發이 잘 되지 않았기 때문에 이에 對한 生産이 없는 實情이

다.

本 研究는 Fig. 1의 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 三成分系에서 low loss bodies 領域內에 中間點을 택한 후 alkaline earth oxides²⁻⁵⁾ (CaO, PbO, MgO, BaO)를 添加劑로 택하여 添加劑의 量을 바꾸어 가며 여러가지 燒成條件 下에서 溫度를 달리한 素地를 製造하여 物理的 特性이 우수하고 電氣的 特性이 우수한 steatite 素地 製造方法을 究明코져 하였다. 電氣的 特性은 주로 高周波用 絕緣體에 알맞는 誘電損失係數에 對하여 研究하였다. 國際電子材料協約에 의하면 Table 1⁶⁾에 주어진 等級 중 L-3~L-5에 속하는 誘電損失係數를 가진 素地⁷⁾가 高周波絕緣體로 適合하다고 言及하였다. 故로 本 研究는 이 範圍를 기준으로 max. loss factor가 0.008 以下가 되며 力率이 0.17 以下인 steatite 磁器製造條件을 究明하므로써 第四次 經濟開發期間 中の 電子工業發展에 이바지함은 물론 國產原料의 活用度를 높이며 電子

窯業製品의 輸入代替 效果를 얻고자 하였다.

Table 1. The International Agreement of Grade for Electronic Material

Grade	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6
Maximum loss factor	0.150	0.070	0.035	0.016	0.008	0.004

II. 實驗方法 및 結果

1. 原料 및 素地調合

本 實驗에 使用된 主原料는 國內에서 生産되는 鑛物中 電氣磁器素地用으로 알맞는 結城滑石과 三華化成에서 生産되는 magnesia clinker와 化學的으로 純粹한 Al₂O₃를 使用하였다.

滑石과 magnesia clinker는 jaw crusher를 使用하여 粗碎한 다음 pot mill에서 約 50時間 微粉碎하여 53 μ

Table 2. Chemical Composition of Raw Materials (wt %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss
Kyul sung talc	61.88	0.4	0.064	8.24	25.04	0.22	0.033	3.62
Magnesia clinker	2.60	0.62	0.05	3.5	92.2	tr.	tr.	0.88

Table 3. Batch Composition of the Steatite Green Bodies (mole)

Series No.	Kyul sung Talc	Magnesia clinker	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	Pb ₃ O ₄	MgO	BaCO ₃
S	0.8736	0.1264	0.0726				
C-1	0.8736	0.1264	0.0726	0.01			
C-2	0.8736	0.1264	0.0726	0.02			
C-3	0.8736	0.1264	0.0726	0.03			
C-4	0.8736	0.1264	0.0726	0.04			
C-5	0.8736	0.1264	0.0726	0.05			
P-1	0.8736	0.1264	0.0726		0.033		
P-2	0.8736	0.1264	0.0726		0.066		
P-3	0.8736	0.1264	0.0726		0.099		
P-4	0.8736	0.1264	0.0726		0.132		
P-5	0.8736	0.1264	0.0726		0.165		
M-1	0.8736	0.1264	0.0726			0.01	
M-2	0.8736	0.1264	0.0726			0.02	
M-3	0.8736	0.1264	0.0726			0.03	
M-4	0.8736	0.1264	0.0726			0.04	
M-5	0.8736	0.1264	0.0726			0.05	
F-1	0.8736	0.1264	0.0726				0.01
F-2	0.8736	0.1264	0.0726				0.02
F-3	0.8736	0.1264	0.0726				0.03
F-4	0.8736	0.1264	0.0726				0.04
F-5	0.8736	0.1264	0.0726				0.05

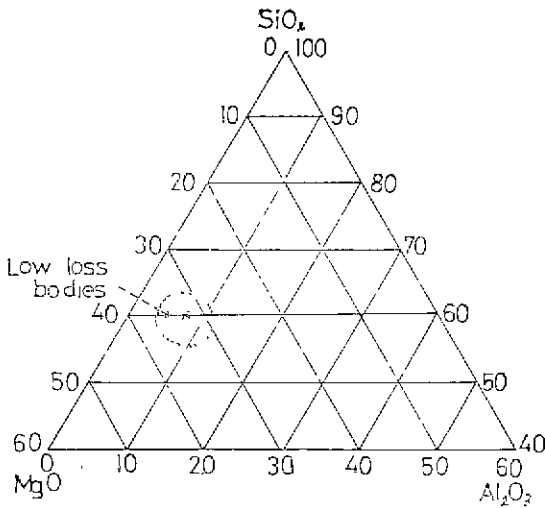


Fig. 1 System MgO-Al₂O₃-SiO₂

以下로 하였다. 이 滑石과 magnesia clinker의 化學組成은 Table 2와 같다.

各 試料의 素地調合은 Table 3과 같다. Table 3²에서 S는 MgO·Al₂O₃·SiO₂ 三成分系(Fig. 1)內에서 low loss bodies 領域內의 中間點(MgO·0.0839 Al₂O₃·1.2198 SiO₂)을 擇하여 添加劑를 添加하지 않고 調合한 것이다. C-Series는 S에 添加劑로 CaO를 添加한 것으로 0.01mole을 첨가한 것을 C₁, 0.02mole을 첨가한 것을 C₂로 하여 C₃까지 區分하였다. 이하의 Series에서도 마찬가지로 하였다. P-Series는 添加劑로 PbO를 使用한 것이고 M-Series는 添加劑로 MgO를 使用하였으며 F-Series는 BaCO₃가 水溶性 物質이므로 이를 BaCO₃:SiO₂=1:3이 되게 하여 frit로 製造하여 添加劑로 使用하였다. 各 첨가劑의 添加量은 各各 0.01mole, 0.02mole, 0.03mole, 0.04mole, 0.05mole로 하였으며 混合은 V-mixer를 使用하여 3時間동안 하였다.

2. 成形 및 燒成

成形時의 粘結劑로서는 5% P. V. A. 水溶液을 素地 重量에 對하여 4%를 加한 후 自動 mortar에서 充分히 混練한 다음 2,000kg/cm² 壓力으로 直徑 2.65cm, 厚度 0.185cm인 試片을 各 種類마다 5개씩 加壓成形하였다. 이 試片을 110°C로 維持된 乾燥機에 넣어 恒量이 될 때까지 乾燥하였다. 乾燥된 試片을 SiC 發熱體 電氣爐를 使用하여 180°C/hr의 加熱速度로 加熱하여 各己 最高燒成溫度 1,240°C, 1,250°C, 1,260°C, 1,270°C, 1,280°C, 1,290°C에서 2時間 維持시킨 후

自然冷却시켰다.

3. 吸水率 測定

吸水率은 各 試片을 KSL-3114에 依하여 測定한 후 平均値로 하였다. 여기에 對한 結果는 Series 별로 Table 4~8에 나타내었다.

4. X-線 回折分析

燒成된 製品의 生成結晶이 steatite의 主結晶인 clinoenstatite인 것을 확인하기 위하여 各 試片을 日本 shimadzu社製 Diffractometer를 使用하여 X-線 回折分析을 行하였다.

5. 收縮率 測定

收縮率은 各 試片을 KSL-4004(70)에 依하여 線收縮率을 求한 후 平均値로 하였다. 그 結果는 Series 별로 Table 4~8에 나타내었다.

6. 電氣의 特性 調査

各 試片에 對한 電氣의 特性을 調査하기 위하여 steatite 磁器의 圓板型 試片의 兩面을 平滑하게 研磨하여 110°C로 維持된 乾燥器에서 完全히 乾燥시킨 후 圓板의 直徑과 厚度를 Vernier Caliper로 測定하였다. 그리고 兩面에 지름이 1.62cm 되게 導電塗料(silver paste GA-i0. Metal Foil & Power Mfg. Co. Japan)를 고르게 바른 후 硬化시켜 그 위에 端子를 붙였다. 이 試片을 다시 110°C로 3시간 동안 乾燥시킨 후 乾燥氣에 保管하여 電氣의 特性에 對한 測定에 使用하였다. 誘電率 및 力率은 常溫에서 Q-meter (Boonton Radio Corp. U. S. A., Model No. 260-A)로 靜電容量 및 Q값을 1 MHz에서 測定한 후 다음 式⁷⁾에 依해 算出하였다.

誘電率 $K=11.3 c \cdot t/s$

$C=靜電容量(\mu f)$

$t=試片의 平均厚度(cm)$

$S=電極面積(cm^2)$

力率(%) = $100/Qz$

$Qz=(C_1-C_2)Q_1Q_2/C_1(Q_1-Q_2)$

$C_1=試料의 꺼우지 얇고 共鳴시킬 時 回路의 蓄電容量$

$Q_1=試料를 꺼우지 얇고 共鳴시킬 時 回路의 Q값$

$C_2=試料를 꺼웠을 時 回路의 靜電容量$

$Q_2=試料를 꺼웠을 時 回路의 Q값$

이와 같이 하여 算出된 誘電率 및 力率을 가져브 誘電損失係數를 計算한 結果 各 Series별로 Table 4~8과 같이 나타났다.

Table 4. Physical and Electrical Data on "S" Series (1MHz)

Series No.	Firing temp. (°C)	Dielectric const.	Power factor (%)	Diel. loss factor	Shrinkage (%)	Absorption (%)
S	1,250	5.9	0.664	0.089	6.186	3.58
	1,260	5.619	0.201	0.011	7.62	0.65
	1,270	4.468	0.236	0.011	8.01	0

Table 5. Physical and Electrical Data on "C" Series (1MHz)

Series No.	Firing temp. (°C)	Dielectric const.	Power factor (%)	Diel. loss factor	Shrinkage (%)	Absorption (%)
C ₁	1,250	3.68	1.318	0.0485	6.56	0.62
	1,260	4.9	0.306	0.0160	7.81	0.51
	1,270	5.47	0.203	0.0111	8.63	0.36
C ₂	1,250	4.96	0.907	0.0450	7.19	0.53
	1,260	5.156	0.289	0.0149	8.47	0.20
C ₃	1,250	2.99	1.004	0.0300	7.58	0.18
	1,260	5.38	0.156	0.0084	8.52	0.11
C ₄	1,250	3.82	0.492	0.0188	7.95	0.16
C ₅	1,250	3.73	1.272	0.0475	8.24	0.15

Table 6. Physical and Electrical Data on "P" Series (1MHz)

Series No.	Firing temp. (°C)	Dielectric const.	Power factor (%)	Diel. loss factor	Shrinkage (%)	Absorption (%)
P ₁	1,250	6.776	0.172	0.0117	7.64	0.07
	1,260	5.79	0.136	0.0072	8.03	0
P ₂	1,250	5.664	0.137	0.0077	7.95	0.06
	1,260	6.11	0.062	0.0037	8.48	0
P ₃	1,250	6.588	0.541	0.0350	8.19	0.04
	1,260	5.39	0.954	0.0540	8.76	0
P ₄	1,250	3.682	0.778	0.0300	8.33	0.03
P ₅	1,250	5.919	0.277	0.0164	8.33	0

Table 7. Physical and Electrical Data on "M" Series (1MHz)

Series No.	Firing temp. (°C)	Dielectric const.	Power factor (%)	Diel. loss factor	Shrinkage (%)	Absorption (%)
M ₁	1,250	6.21	1.61	0.0386	4.92	2.89
	1,260	9.19	0.235	0.0216	5.76	1.21
	1,270	5.73	0.258	0.0148	7.44	0
	1,280	—	—	—	—	—

Steatite 자기의 전기적 특성에 미치는 알칼리 토금속 산화물의 영향

M ₂	1, 250	3. 12	0. 975	0. 0304	5. 03	1. 92
	1. 260	8. 23	0. 249	0. 0205	5. 87	0. 72
	1, 270	4. 36	0. 321	0. 0140	7. 34	0
	1, 280	5. 68	2. 44	0. 1356	8. 14	0
M ₃	1, 250	1. 65	1. 889	0. 0321	5. 20	0. 94
	1. 260	4. 82	0. 374	0. 0180	5. 90	0. 66
	1, 270	5. 54	0. 211	0. 0117	7. 39	0
	1, 280	0. 62	1. 809	0. 0113	8. 33	0
M ₄	1, 250	4. 75	0. 687	0. 0331	5. 30	0. 70
	1, 260	6. 53	0. 291	0. 019	6. 19	0. 61
	1, 270	2. 51	0. 406	0. 0102	7. 20	0
	1, 280	4. 85	1. 932	0. 0937	8. 48	0
M ₅	1, 250	3. 92	0. 730	0. 0286	5. 49	0. 68
	1, 260	2. 50	0. 402	0. 0099	6. 64	0. 54
	1, 270	5. 63	0. 142	0. 0079	8. 76	0
	1, 280	4. 66	1. 923	0. 0896	8. 52	0

Table 8. Physical and Electrical Data on "F" Series (1MHz)

Series No.	Firing temp. (°C)	Dielectric const.	Power factor (%)	Diel. loss factor	Shrinkage (%)	Absorption (%)
F ₁	1, 250	4. 369	1. 369	0. 0578	7. 38	1. 13
	1, 260	5. 393	0. 136	0. 0720	7. 76	0. 14
	1, 270	5. 411	0. 214	0. 0116	8. 14	0
F ₂	1, 250	6. 496	0. 655	0. 0426	7. 38	0. 91
	1, 260	4. 507	0. 153	0. 0069	7. 77	0. 02
	1, 270	5. 69	0. 138	0. 0074	8. 44	0
F ₃	1, 250	5. 485	0. 248	0. 0136	7. 85	0. 65
	1, 260	4. 745	0. 216	0. 0103	8. 32	0
	1, 270	5. 234	0. 409	0. 0214	8. 52	0
F ₄	1, 250	3. 596	0. 305	0. 0109	7. 90	0. 24
	1, 260	4. 916	0. 189	0. 0109	8. 43	0
	1, 270	6. 104	0. 233	0. 0142	8. 54	0
F ₅	1, 260	5. 919	0. 277	0. 0164	8. 33	0
	1, 270	6. 104	0. 233	0. 0142	8. 62	0

III. 考 察

本 實驗에 使用된 燒成滑石과 三華化成 製品의 magnesia clinker는 Table 2에서와 같이 高周波用 絶緣材料의 特性 維持에 좋지 않은 영향을 주는 Na의 含量이 적기 때문에 主原料로 擇하였다. 本 實驗의 燒成溫度를 1,240°C, 1,250°C, 1,260°C, 1,270°C, 1,280°C, 1,290°C로 나누어 燒成하여 本 結果 첨가제를 첨가하지 않은 S는 1,280°C에서 bloating 現象이 생겼으며 첨가제를 CaCO₃로 擇한 C-Series에서는 添加量의 變化에 따라 1,260°C, 1,270°C, 1,280°C에서 融着 또는 bloating 現象이 일어났다. 또한 첨가제를 MgO로 擇한 M-Series는 1,290°C에서 bloating 現象이 일어났다. 첨가제를 PbO로 擇한 P-Series는 1,270°C에서 melting 現象을 일으켰으며 BaCO₃를 첨가제로 擇한 F-Series에서는 1,280°C에서 融着되였다. 그리브트 各 試片에 對한 物理的 電氣的 特性 調査는 吸水率의 0~0.03%¹⁾ 이네를 나타내는 溫도와 bloating 또는 응착이 안되는 溫度에서 燒成된 製品만 가지고 常溫에서 行하였다.

1. 物理的 特性

物理的 特性은 磁器化의 尺度가 될 뿐 아니라 使用中 그 電氣的 特性에 영향을 주는 吸水率과 製品製造時 生産損失에 영향을 미치는 收縮率에 關하여 調査하였다. 高周波絶緣材料로 利用할 수 있는 steatite 製品의 吸水率은 0~0.03%¹⁾이고 線收縮率은 10% 未滿인 것이어야 한다고 R. S. LAMARS²⁾가 發見하였다. 첨가제를 첨가하지 않은 S는 1,270°C에서 吸水率은 zero가 되었으며 그때의 線收縮率은 8.01%이었다. 첨가제를 CaCO₃로 擇한 C-Series는 Table 5와 같이 吸水率은 0~0.03% 範圍內에 드는 것은 없었다. 따라서 C-Series는 吸水率 面에서 高周波絶緣材料로는 使用될 수가 없었다. MgO를 添加劑로 擇한 M-Series에서는 Table 7과 같이 1,270°C, 1,280°C에서 高周波絶緣材料에 使用할 수 있는 吸水率을 나타내었으며 그때의 線收縮率은 7.34~8.7%이었다. 그리고 BaCO₃를 frit로 하여 使用한 F-series는 Table 8과 같이 1,260°C, 1,270°C에서 吸水率은 zero가 되었으며 그때의 線收縮率은 7.3~8.6% 範圍內에 있었다. 또한 Pb₃O₄를 添加劑로 添加한 P-Series는 1,250°C 이상에서 만족할만한 吸水率을 나타냈으며 線收縮率은 7.64~8.76%이었다.

2. X-線 回折分析

各 試片을 X-線 回折分析을 行하여 本 結果 生成結

晶은 clinostatite였으며 그 以外の 結晶은 검출되지 않았다.

結晶은 各 serics 모두 흡수율이 zero가 되는 溫度에서 가장 증계 나타났으며 그 以上에서는 多少 감소 현상을 보였다.

3. 電氣的 特性

國際電子材料協約(Table 1)에 依하여 高周波絶緣體는 誘電損失係數가 0.035~0.008 範圍가 適當하다고 言及하였다.²⁾

따라서 本 研究의 電氣的 特性 調査는 現在 使用되고 있는 steatite 製品이 가지는 特性인 力率 0.17, 誘電率 5.8에 가까운 값¹⁾ 中 誘電損失係數가 0.008 以下가 되는가를 調査하였다. Table 4에서와 같이 添加劑를 添加하지 않은 S-Series 中 吸水率이 zero가 되는 溫度인 1,270°C에서의 誘電損失係數는 適合하였으나 力率과 誘電率面에서 좋지 않았다.

Table 5의 C-Series 中에서 C₃는 1,260°C에서 力率 誘電率, 誘電損失係數 모두 좋았으나 吸水率은 0.11%로 좋지 않아 高周波絶緣體인 steatite 磁器製造에 CaCO₃를 첨가제로 使用하는 것은 適合하지 못하였다.

Table 6과 같이 P-Series는 誘電損失係數面에서는 P₃만 除外하고는 다 適合하였다. 그 中 PbO를 0.01 mole 添加한 P₁과 0.02mole 添加한 P₂를 1,260°C에서 燒成하였을 경우 誘電率, 力率, 誘電損失係數가 상당히 증계 나타났으며 物理的인 特性도 좋았다.

Table 7과 같이 M-Series는 誘電損失係數가 添加劑의 添加量의 증가와 溫度의 上昇에 따라 減少하였다. 物理的인 特性과 電氣的인 特性을 관련지어 보던데 MgO를 添加劑로 添加하였을 경우 몇가지만 除外하고는 大部分이 優秀하였으며 특히 添加量이 5%인 M₅가 燒成溫度 1,270°C에서 가장 좋은 誘電損失係數를 나타냈으며 동시에 誘電率과 力率도 現在의 良好한 steatite 製品이 갖는 값과 비슷하였다.

Table 8과 같이 BaCO₃를 frit로 하여 添加劑로 使用한 F-Series는 1,250°C에서 燒成한 F₁, F₂만 除外하고는 誘電損失係數는 좋게 나타났다. 그 中 frit를 0.02 mole 添加한 F₂가 1,270°C에서 誘電率, 力率, 誘電損失係數, 物理的 特性面에서 가장 優秀하였다.

IV 結 論

高周波絶緣體인 steatite磁器 製造時 alkaline earth oxides를 添加劑로 擇하였을 경우 物理的 電氣的 特性面에서 優秀한 steatite磁器의 製造條件은 다음과 같다.

1. CaCO_3 를 添加劑로 使用하였을 경우 電氣의 特性은 좋았으나 吸水率 面에서 좋지 않아 steatite 磁器 製造時 CaCO_3 를 添加劑로 擇하는 것은 適當하지 못하다.

2. Pb_3O_4 를 添加하였을 경우 最適添加量은 0.033 mole과 0.066mole, 燒成溫度는 1,260°C(溫度上昇率; 180°C/hr)로 하여 그 溫度에서 2時間 維持시킨 것이 가장 좋았으며 그 結果 吸水率은 0, 線收縮率 8.03%와 8.48%이었으며 1 MHz에서 測定된 力率은 0.136%와 0.062% 誘電率 5.79와 6.11, 誘電損失係數 0.0072와 0.0037로 나타났다.

3. MgO 를 添加劑로 使用하였을 경우 添加量은 0.05 mole, 燒成溫度 1,270°C에서 2時間 維持시킨 것이 가장 좋았으며 그 結果는 吸水率 0, 線收縮率 8.76%, 誘電率 5.63, 力率 0.142%, 誘電損失係數 0.0079로 나타났다.

4. BaCO_3 를 frit 化하여 添加하였을 경우 添加量은 0.02mole, 燒成溫度 1,270°C에서 2時間 維持시킨 것이 가장 좋았으며 그 結果 吸水率은 0, 線收縮率은 8.44%이었으며 1 MHz에서 測定된 力率은 0.138%, 誘電率 5.69, 誘電損失係數 0.0074로 나타났다.

이는 1,260~1,270°C의 낮은 溫度에서 現在 使用되고 있는 steatite 製品에서 가지는 特性인 力率 0.17%, 誘電率 5.8, 誘電損失係數 0.0098 보다 優秀한 電氣의 特性을 가지는 steatite 製品을 製造할 수 있음을 알 수 있다.

끝으로 本 研究는 1978年度 峨山社會福祉事業財團의 研究費로 이루어졌으며 이에 謝意를 表한다.

〈參考 文獻〉

- 1) 窯業工學ハンドブック, p.1068.
- 2) R. S. Lamar, "Furture Development in Low-Loss Steatite Bodies using Yellowstone Talc", *Amer. Ceram. Soc., Bull.*, **32**(1), 12-15 (1953).
- 3) H. D. Rigtegerink, R. O. Grisdale, and S. O. Morgen, "Relation, Between Chemical Composition and Dielectric Properties of Ceramic Materials with Low Dielectric Losses", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **25** (15), 439-443 (1942)
- 4) Hans Thurnauer and A. R. Rodriguez, "Notes on the Constitution of Steatite" *J. Amer. Ceram. Soc.*, **25**(15), 443-450 (1942)
- 5) R. S. Lamar and W. W. Gaskins, "Ultra Fine Talcs in Low-Loss Steatite Bodies", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **33**(4), 111-116 (1954).
- 6) R. L. Stone, "Physical Chemistry of Firing Ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **26**(10), 333-334 (1943)
- 7) Herbert F. G. Ueltz, "Crystalline and Glassy Phases of Steatite Dielectric," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **27**(2), 33 (1944).