

# 인산염계 저융점 유리의 열적 특성 및 결정화에 관한 연구 (Thermal properties & crystallization of low melting Phosphate glasses)

윤태민, 윤영진, 이용수, 강원호  
단국대학교 신소재공학과

## Abstract

본 연구는 친환경재료로서 생체, 전자, 환경재료로서 관심이 증가하고 있는 인산염계 저융점 유리의 열적특성 및 결정화에 대한 연구를 진행하였다.  $K_2O-CaO-P_2O_5$  삼성분계 인산염 유리에 대해  $P_2O_5$  함량이 40~60mol% 범위의 조성을 선정하여 전통 용융법에 의해 제조하였으며, 제조된 유리의 전자 패키징 및 저온소결 첨가제용 frit으로의 적용 가능성을 평가하기 위한 기초 연구로서, DSC, TMA를 통해 열적특성을 평가하였다. 제조된 유리의 연화온도는 320~550°C였으며, 열팽창 계수는  $26\sim60\times 10^{-6}/^{\circ}C$ 의 범위였다. 제조된 유리의 열분석 결과로부터 최적 결정화 온도를 조사하였으며, 결정화 유리를 제조하여 XRD를 통해 결정상을 조사하였다.

## 1. Introduction

현재 전자기기의 디지털화, 고주파화, 소형 경량화가 진행 될수록 이에 수반된 전자부품의 고집적화, 경박 단소화, 고기능화가 필수적이다.<sup>[1]</sup> 이러한 경향에 따라 전자 Package 봉착용 유리 및 glass/ceramics 복합 저온소결용 glass frit의 사용이 점차로 증가하고 있다.<sup>[2]</sup> 저융점 봉착용 유리 및 저온소결용 glass frit으로는 현재까지 대부분 PbO계열 유리가 사용되어졌으나, 그 유독성 때문에 이를 대체할 수 있는 새로운 조성의 저융점 유리재료의 개발이 절실하다.<sup>[3]</sup> 따라서 친환경 재료로서의 Phosphate glass의 관심은 점차 증가되어가고 있으며, Phosphate glass의 낮은 용융온도와 낮은 유리전이온도 및 연화온도 특성 때문에 glass to metal seals, thick film paste, 광학적 소자의 molding 및 저온 enamels for metal 등 많은 응용분야에 대한 관심이 고조되고 있다.<sup>[4]</sup>

본 연구에서는, 환경적으로 매우 유해한 PbO대신 최근 관심이 고조되고 있는  $P_2O_5$ 를 주성분으로 한 phosphate 유리를 제조하고, 전이온도, 연화온도, 열팽창율 등의 열적특성 및 결정화 특성을 조사하였다.

## 2. Experimental

유리의 기본조성은  $K_2O-CaO-(40\sim60)P_2O_5$ (mol%)의 삼성분계 Phosphate glass를 사용하였으며, 조성과 유리제조후의 외관특성을 Table 1.에 나타내었다. 유리의 제조는 습식혼합을 통하여 균질한 batch를 제조한 후, 전기로에서 백금도가니를 사용하여 전통적인 용융법에 따라 제조하였다. 용융조건으로서는 인산의 분해온도 부근인 450°C에서 끓어 넘치는 것을 방지하기 위해 30분간 유지하였으며, 800°C에서 1시간동안 calcination을 실시한 후 1000~1200°C에서 1시간동안 유지시켜 용융물을 제조하여 공기중의 흑연판위에 부어 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 각 유리의 전이온도, 연화온도, 열팽창율을 측정하기 위하여 DSC(Shimadzu, DSC-50), TMA(Rigaku, TMA 8140)를 사용하여 열분석을 실시하였다. 또한 열분석 결과를 토대로하여 최적 결정화 온도를 선정하였으며, 최적 핵생성온도까지는 승온속도 5°C/min, 2시간유지, 최대 결정화온도까지는 승온속도 3°C/min, 5시간유지의 두 단계 열처리를 행하여 결정화 유리를 제조한 후 XRD(Chimadzu, XD-D1)를 이용하여 결정상을 조사하였다.

Table 1. The Composition of Phosphate glasses(mole%)

	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	appearance
40C60P	40	0	60	glass
30C60P	30	10	60	glass
20C60P	20	20	60	glass
10C60P	10	30	60	viscous glass
0C60P	0	40	60	viscous glass
50C50P	50	0	50	glass
40C50P	40	10	50	glass
30C50P	30	20	50	glass
20C50P	20	30	50	glass
10C50P	10	40	50	opaque
0C50P	0	50	50	opaque
60C40P	60	0	40	opaque
50C40P	50	10	40	opaque
40C40P	40	20	40	glass
30C40P	30	30	40	glass
20C40P	20	40	40	glass
10C40P	10	50	40	opaque
0C40P	0	60	40	opaque

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 조성변화에 따른 열분석

열분석은 Table 1.에 나타난 조성표에서 외관상 안정한 유리가 형성된 조성에 대해 DSC 분석을 실시하였으며, CaO함량 변화에 따른 DSC 곡선 변화를 Fig. 1~3에 나타내었다. 분석결과 CaO의 함량이 증가할수록 전이온도 및 연화온도는 고온부로 이동함을 확인 할 수 있었다.(Fig. 4~5) 이는 CaO의 함량이 많아짐에 따라 divalent cation인 Ca<sup>2+</sup>가 phosphate 유리의 chain 형태의 구조 사이에서 결합제로서 작용하여 phosphate 유리의 구조를 강하게 하기 때문으로 생각되며, CaO 함량 증가에 따른 구조의 강화에 따라 열팽창계수는 감소하게 됨을 확인할 수 있었다.(Fig. 6) 열분석 결과 연화점은 각 조성에 따라 320~550℃의 범위로 패키징이나 저온소결 첨가제로의 가능성을 보여주고 있으나, 열팽창율이 26~60×10<sup>-6</sup>/℃의 범위로 높아 조성의 변화를 통한 변화가 필요할 것으로 생각된다.

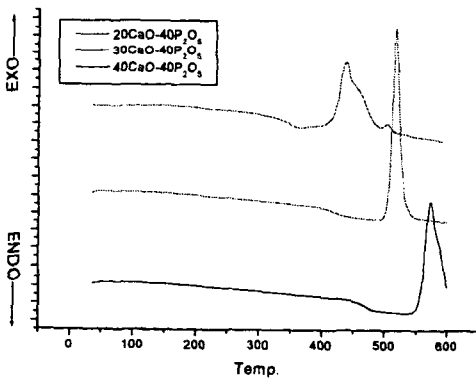


Fig. 1 DSC curves as CaO content in 40mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content

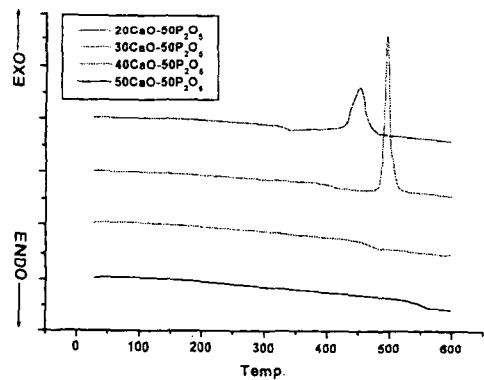


Fig. 2 DSC curves as CaO content in 50mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content

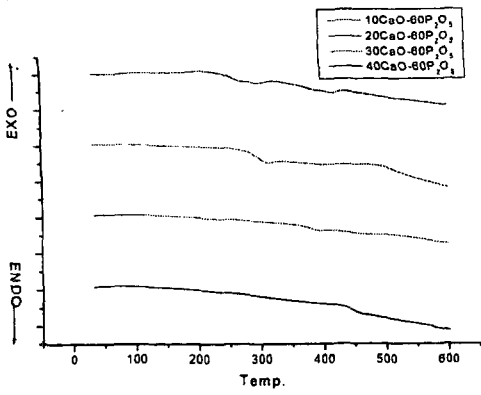


Fig. 3 DSC curves as CaO content in 60mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content

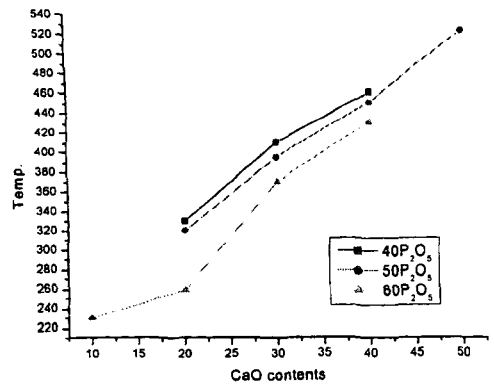


Fig. 4 Variable Tg Temp. as CaO content

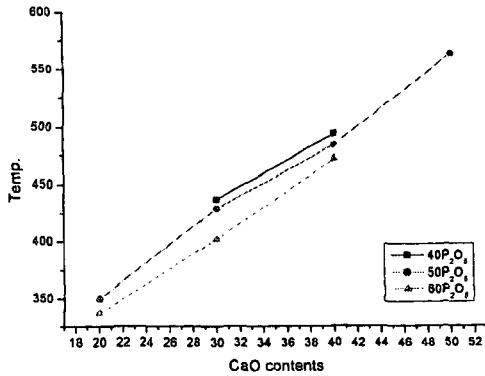


Fig. 5 Variable Ts Temp. as CaO content

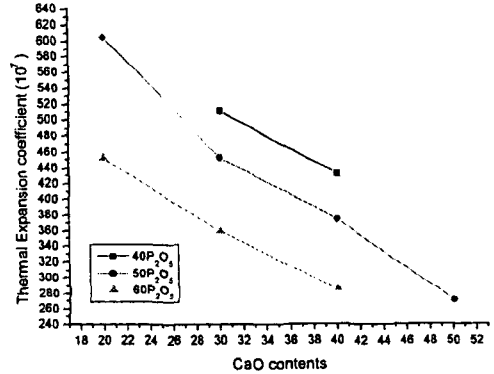


Fig. 6 Variable thermal expansion coefficient as CaO content(30~330°C)

### 3.2 열처리에 따른 결정화 및 결정상 분석

DSC 곡선으로부터 40, 50mol%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 조성에서 결정화 온도를 보여주는 발열 peak가 나타난다. 따라서 발열 peak가 나타나는 조성에 대해 조성별로 유리전이온도에서부터 50°C 위까지 10°C 간격으로 열처리 한 후 DSC분석을 실시하여 아래의 Marrotta method 방법을 이용하여 최적 핵형성 온도를 산출하였으며, 그 결과는 Table 2.에 나타내었다.

$$\left( \frac{1}{T_P} - \frac{1}{T_{P_0}} \right) \times 10^4 (K^{-1}) \dots\dots\dots \text{Eq. 1.}$$

여기서, T<sub>p</sub>는 열처리후의 발열피크 온도이며, T<sub>p0</sub>는 열처리하지 않은 시편의 발열피크 온도이다.

Table 2. Heat treatment Temp. for preparation of glass ceramics

Composition	Nucleation Temp.	Crystallization Temp.
30C50P	395 °C	490 °C
20C50P	320 °C	450 °C
40C40P	460 °C	565 °C
30C40P	405 °C	515 °C
20C40P	320 °C	445 °C

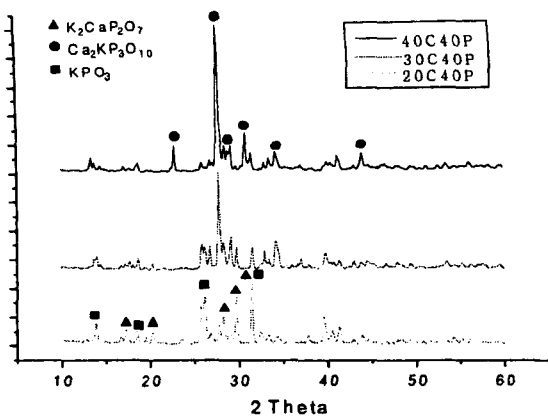


Fig. 7 XRD patterns of 40mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content

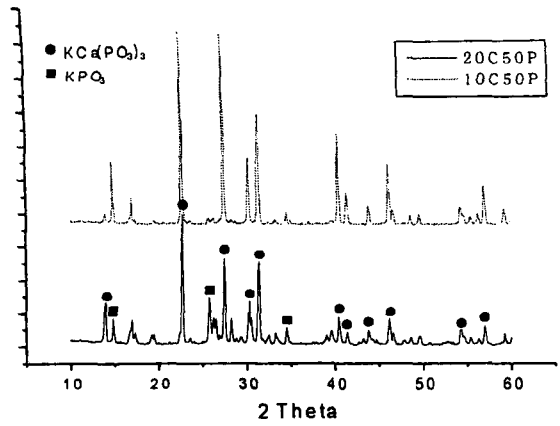


Fig. 8 XRD patterns of 50mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content

Table 3. Analysis of Crystal phase

Samples	Crystal Phase
30C50P	KCa(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> KPO <sub>3</sub>
20C50P	KCa(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> KPO <sub>3</sub>
40C40P	Ca <sub>2</sub> KP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> KPO <sub>3</sub>
30C40P	Ca <sub>2</sub> KP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> KPO <sub>3</sub>
20C40P	K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> KPO <sub>3</sub>

DSC분석결과 결정화 발열 peak를 나타내는 조성의 유리에 대해 최적 핵형성 온도(승온속도 5°C/min)와 최고 결정성장온도(승온속도 3°C/min)에서 두 단계의 열처리를 실시한 후 XRD를 통해 결정상 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 7~8에 나타내었다. 조성에 대한 결정상은 Table 3.에 나타내었다. 50mol%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>조성인 30C50P와 20C50P에서 생성되는 결정상은 KCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 KPO<sub>3</sub>결정상이며, K<sub>2</sub>O의 함량이 증가함에 따라 KPO<sub>3</sub>결정상은 급격히 증가한다. 60mol%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성인 40C40P, 30C40P와 20C40P에서 생성되는 결정상은 K<sub>2</sub>O의 함량이 증가함에 따라 KPO<sub>3</sub>결정상이 증가하며, 결정상은 Ca<sub>2</sub>KP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>에서 K<sub>2</sub>CaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>으로 변화하였다. 이런 결정화가 유리의 기계적 강도의 증가와 화학적 안정성 향상 등에 기여할 것인가에 대해서, 그리고 결정화에 의한 열적 특성 변화(열팽창율)는 추가적인 연구가 필요하다.

## References

- [1] 한국 과학 기술원, "세라믹 기판 제조 기술", 과학기술처, pp. 3~4, (1994)
- [2] 손명모, 박희찬, 이현수, 강원호, "세라믹 Package 봉착용 유리의 결정화에 관한 연구", 한국재료학회지, 1(4), pp.206~213, (1991)
- [3] 이창식, 유재륜, 정경원, 최승철, "전자 패키징용 Pb free 저융점 유리의 제조", 한국세라믹학회지, 38(7), pp. 628~633, (2001)
- [4] P.Y. Shin, S.W. Yung and T.S. Chin, "Thermal and corrosion behavior of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CuO glasses", J. Non-cryst. Solids, 224, pp.143~152, (1998).