

재래식 열과 마이크로파 에너지에 의해 열처리된 무기고분자의 결정화 거동에 관한 연구

박성수 · 차무경 · 류봉기 · 신학기* · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과

*경남전문대학 공업화학과

(1997년 6월 9일 접수)

The Study for the Crystallization Behavior of Conventionally Heated and Microwave Heat-treated Inorganic Polymers

S.S. Park, M.K. Cha, B.K. Ryu, H.G. Shin* and H.C. Park

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan National University

*Dept. of Indus. Chem., Kyeongnam Junior College

(Received June 9, 1997)

요 약

재래식 열과 마이크로파 에너지에 의해 열처리된 무기 고분자인 $PbO-ZnO-B_2O_3-TiO_2$ 계 봉착용 유리의 결정화 거동을 비교 검토하였다. DTA분석을 통하여 결정화 열처리를 위한 온도 및 유리의 특성점을 산출하여, 재래식 전기로와 개조된 가정용 전자레인지(LG Electronic Co., 2.45 GHz, 700W)에서 시편들의 열처리를 행하였다. 마이크로파에 의해 열처리된 시편은 재래식 열에 의해 열처리된 시편에 비하여 20°C 정도 낮은 450°C에서 $PbTiO_3$ 결정이 성장하였고, 약 20% 정도의 높은 결정화도를 나타내었다. 열처리 시간의 차이에 따라 490°C에서는 재래식 열에 의해 열처리된 시편의 $PbTiO_3$ 결정이 마이크로파에 의해 열처리된 시편에 비하여 과대하게 성장하였다.

ABSTRACT

This study investigated the crystallization behavior in $PbO-ZnO-B_2O_3-TiO_2$ system sealing glass, inorganic polymer heat-treated by conventional heat and microwave energy. After determining heat-treated temperature for crystallization and characteristic points by DTA analysis, samples were heat-treated in a classical electric furnace and a home-style microwave oven (LG Electronic Co., 2.45 GHz, 700 W). A microwave heat-treated sample had the growth of $PbTiO_3$ crystal at 450°C, 20°C lower than that of a conventionally heat-treated sample. Also, it had crystallinity about 20% higher than the conventionally heat-treated sample. At 490°C, the size of $PbTiO_3$ crystal in the conventionally heat-treated sample was larger than that in the microwave heat-treated sample due to longer heat-treated time.

Key words : Microwave, Conventional, Heat-treated, Sealing glass, Crystallinity

1. 서 론

마이크로파에 의한 가열은 급격한 가열성에 의한 물성의 변화, 균일한 가열에 의한 복잡한 태의 제품 제조, 가열의 선택성 및 열원의 신속한 공급/차단에 의한 열효율의 증가 등이 가능하다. 따라서, 몇 십년 전부터 에너지의 절약 및 생산 자동화의 도구로써 마이크로파 에너지를 이용한 펄프의 가공 건조, 식품의 가공, 고분자 재료의 합성, 광물 파립 분말의 건조 등에 관한 연구가 수

행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히, 최근에는 마이크로파를 고분자/세라믹, 세라믹/글라스 및 세라믹/금속의 접합 공정에 응용하여 접합의 가능성과 효율성을 제시하였지만⁶⁻⁸⁾, 접합 물질에 대한 마이크로파의 가열 특성을 체계적으로 연구한 논문은 거의 없는 실정이다.

마이크로파의 특성을 이용한 반도체 기관의 봉착공정의 개발은 기존의 재래식 열을 이용한 봉착 공정에 비하여 제품의 물성 향상, 공정 시간의 단축, 에너지의 절약 및 공정 공간의 축소 등이 제시된다. 따라서, 본 연구에

서는 마이크로파 에너지를 이용한 반도체 기판의 봉착 가능성에 관한 기초 연구로서 무기 고분자인 I.C. package용 기 개발된 PbO-ZnO-B₂O₃계 봉착용 유리⁹⁾를 재래식 열처리와 마이크로파 에너지로 열처리 하였을 때 봉착용 유리의 결정화 거동을 비교 검토하여 마이크로파가 결정화 거동에 미치는 영향을 고찰해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

특급 시약 PbO, ZnO, B₂O₃, CaO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, P₂O₅ 등의 원료를 Table 1에 주어진 조성⁹⁾에 따라 조합하여, 알루미늄아 유발에서 충분히 혼합하였다. 알루미늄아 도가니에 100g 정도의 혼합된 시료를 담은 전기로에서 1100°C, 2h 동안 충분히 용융시킨 후, 증류수 중에 급냉하여 건조시킨 후 비정질 frit를 얻었다. 얻어진 비정질 frit는 알루미늄아 유발에서 충분히 분쇄하여 325 mesh를 통과한 미세 분말을 봉착용 시료로 사용하였다. 이 봉착용 시료는 완전한 비정질상 이었다.

2.2. 마이크로파 가열 장치

본 실험에서는 마이크로파 가열 장치로서 주파수 2.45 GHz, 출력 700 W인 가정용 전자 레인지(LG Electronic

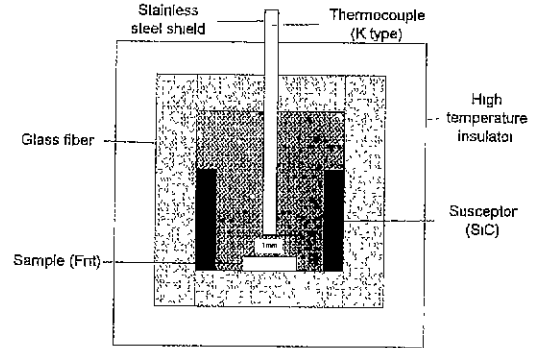


Fig. 2. The schematic diagram of a reaction cavity.

Co.)를 Fig. 1과 같이 개조하여 사용하였다. 온도계기(Hanyoung MX-9)를 전자레인지의 마그네트론 파워 릴레이에 접속하여 on-off방식으로 시편의 온도를 제어하였다. 반복된 실험의 결과, 전자레인지의 중앙이 전자기장이 최대이므로, 급급된 마이크로파가 효율적으로 시편을 가열하기 위하여 고온용 단열재로 만들어진 반응실이 오븐의 중앙에 오도록 바닥에 저온용 단열재를 놓았다. 반응실의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 또한, 시편이 가열될 때 반응실의 온도를 균일하게 유지하기 위하여 반응실의 내부를 유리섬유로 재단열시켰다. 상온에서 시편이 마이크로파를 잘 흡수하지 않기 때문에 마이크로파 흡수체인 SiC 판을 반응실 내에 설치하였다. 시편의 온도 측정은 반응실 윗면에 지름 1 cm의 구멍을 뚫어 열전대가 들어갈 수 있도록 하였으며, K-type 열전대를 시편에 최대한 가까이 고정시키고 스테인레스 스틸로 만들어진 차폐재로 마이크로파로부터 열전대를 차폐함으로써 정확한 시편의 온도 측정이 가능하였다.

2.3. 기기 분석

결정화 열처리 온도를 선택하기 위하여, TG-DTA(Seiko Instruments Inc.; EXTRAR 6000)를 사용하여 입도를 조정된 비정질 frit 시료를 백금 도가니에 70 mg 정도 넣고 10°C/min의 승온 속도로 DTA를 측정하였다. 사용된 표준 물질은 α -Al₂O₃ 분말 이었다. 결정화 열처리를 위하여 비정질 frit 시료를 알루미늄아 기판위에 도포한 후 주어진 열처리 조건에 따라 재래식 전기로와 개조된 전자레인지에서 각각 열처리하였다.

급냉한 frit의 비정질상 확인과 결정화 열처리된 시편의 결정상을 동정하기 위하여 X선 회절 분석기(Rigaku Co., D-Max 3)를 사용하여 X선 회절 분석을 행하였으며, 측정 조건은 Ni-filtered CuK α , 40 kV-30 mA, 4°/mm의 주사 속도이며, 측정 범위는 $2\theta=10\sim 80^\circ$ 로 하였다. 열처리된 시편들의 결정화도는 시편들의 X선 회절 패턴으로

Table 1. Chemical Composition of Samples.⁹⁾

Content	wt%
PbO	78.0
ZnO	5.0
B ₂ O ₃	8.3
CaO	1.0
SiO ₂	1.2
TiO ₂	5.0

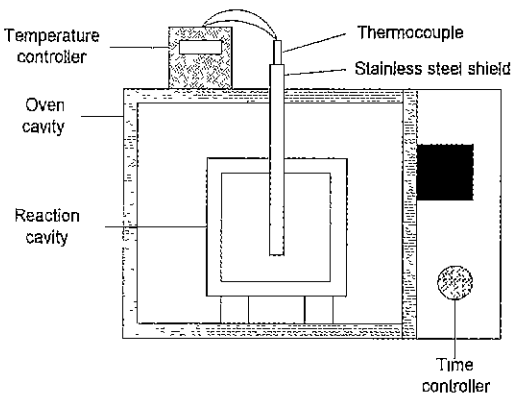


Fig. 1. The schematic diagram of a microwave heating system.

부터 Ohlberg법¹⁰⁾에 따라 아래에 주어진 식 (1)을 사용하여 구하였다.

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{100(I_g' - I_x')}{I_g'} \quad (1)$$

여기서 I_g' 는 모유리의 비정질 산란 강도이고, I_x' 는 부분 결정화된 시편의 비정질 산란 강도이다. 부분 결정화된 시편의 정확한 비정질 산란 강도를 얻기 위하여 실험적으로 구한 X선 회절 데이터에서 공기 산란, 기계적 산란 및 Compton 산란의 수치 만큼 보정을 하였다. 열처리된 시편들의 미세구조는 HF 용액에 4분간 chemical etching한 표면을 주사형 전자현미경(Jeol Co., JSM-5400)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

K-type 열전대와 on-off식 온도 제어를 부착 개조한 가정용 전자레인지의 온도 제어 능력을 시험하기 위하여 가열 온도를 430°C로 설정한 후, 시편을 가열하였을 때, 가열 시간에 따른 시편의 온도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 약 60초가 경과하면서부터 시편의 온도가 상승하여 약 430초가 경과하면서 설정 온도인 430°C에 도달하는 것을 볼 수 있었으며, 약 ±5°C정도로 온도가 일정하게 유지되므로 비교적 정확하게 온도가 제어 되었다고 사료된다.

시편의 결정화 열처리 온도를 선택하기 위하여 Bergeron과 Ramsey의 이론^{11,12)}과 DTA 분석을 행한 결과, 시편의 DTA 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. a점은 고체 유리가 점성 액체로 전이하기 시작하는 전이 온도(T_g)이며, b점은 융착온도(T_{co})이며, c점은 결정화 개시 온도

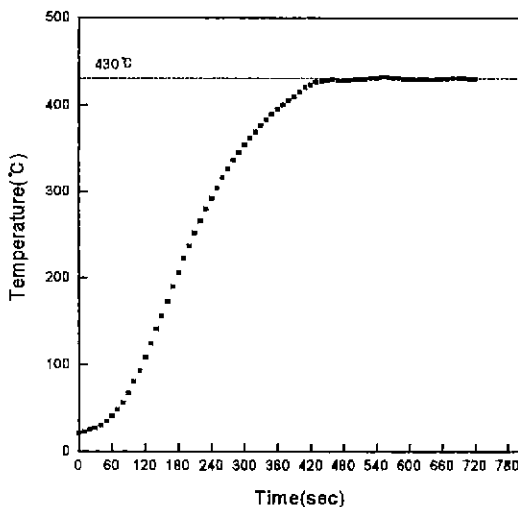


Fig. 3. The profile of controlled temperature in a microwave heating system.

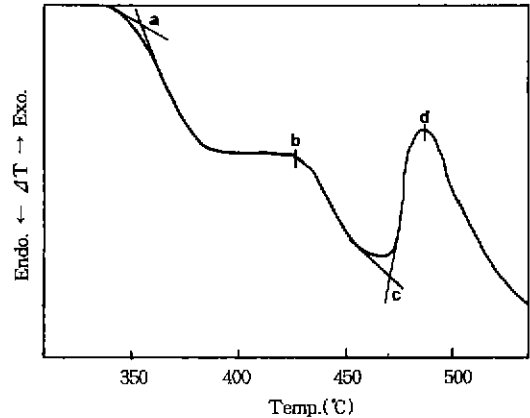


Fig. 4. DTA curve of sample at heating rate, 10°C/min.

(T_c), d점은 최대 결정화 피크 온도(T_p)이다. 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 시편의 T_g 가 355°C, T_{co} 가 427°C이므로 낮은 온도인 430°C에서 붕착이 가능하고, T_c 가 469°C이므로 470°C 부근 영역에서 충분한 결정화가 일어난다고 사료되어지므로 시편의 열처리 조건을 Table 3과 같이 선택하였다.

Table 3에 주어진 열처리 조건에 따라 재래식 열과 마이크로파에 의해 결정화 열처리된 시편들의 결정화 거동을 비교 검토하기 위하여 X선 회절 실험을 행하였다. 재래식 열에 의해 열처리된 시편들의 X선 회절 패턴을 Fig. 5, 마이크로파에 의해 열처리된 시편들의 X선 회절 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 재래식 열에 의해 열처리된 시편의 경우, 450°C 이하에서는 결정 성장의 흔적을 확인할 수가 없었지만, 470°C에서 cubic형 $PbTiO_3$ 결정이 주결정상으로 성장하였고, 미소량의 $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 결정이

Table 2. DTA Data of Sample at Heating Rate, 10°C/min.

	T_g	T_{co}	T_c	T_p
Temp.(°C)	355	427	469	487

T_g : Glass transition temp. T_{co} : Coalescence temp.

T_c : Primary crystallization temp.

T_p : Crystallization peak temp.

Table 3. Heat-Treated Schedule of Samples.

Heat-treated temp (°C), Holding time (h)	
Conventional	Microwave
430, 1	430, 0.5
450, 1	450, 0.5
470, 1	470, 0.5
490, 1	490, 0.5

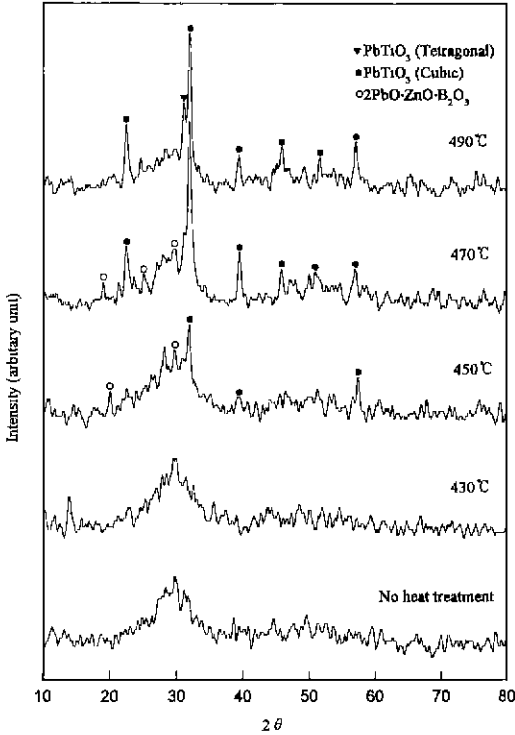


Fig. 5. XRD patterns of conventionally heat-treated samples at various temperatures for 1h.

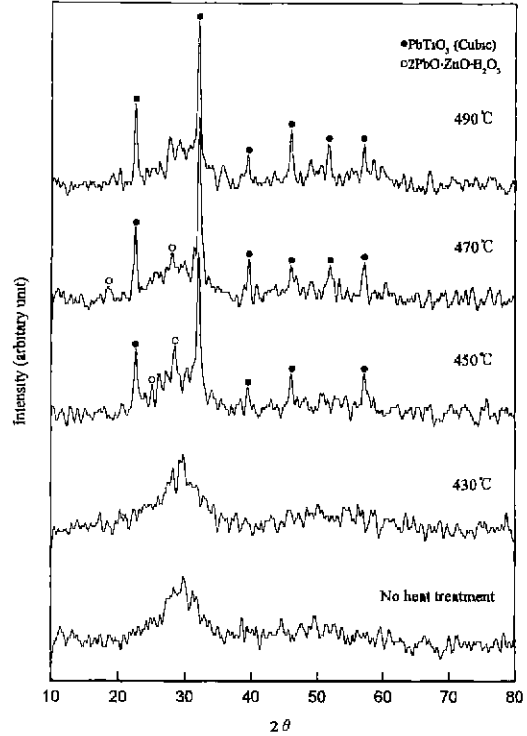


Fig. 6. XRD patterns of microwave heat-treated samples at various temperatures for 30 min.

석출되었음을 확인할 수 있었다. 490°C에서는 주결정상인 cubic형 $PbTiO_3$ 결정이 잘 성장하였음을 확인할 수 있었지만, 주결정상의 일부가 tetragonal형 $PbTiO_3$ 결정으로 상전이하였다. 한편, 마이크로파에 의해 열처리된 시편의 경우, 430°C 이하에서는 결정 성장의 흔적을 확인할 수가 없었고, 450°C에서는 cubic형 $PbTiO_3$ 결정이 주결정상으로 성장하였고 미소량의 $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 결정이 석출되었음을 확인할 수 있었다. 470°C 이상에서는 상전이가 일어나지 않고, 주결정상인 cubic형 $PbTiO_3$ 결정으로 잘 성장한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, X선 회절 분석의 결과로부터 마이크로파에 의해 열처리된 시편이 재래식 열에 열처리된 시편에 비하여 20°C 정도 낮은 온도에서 $PbTiO_3$ 결정의 성장이 이루어졌다고 결론지을 수 있다.

재래식 열원과 마이크로파 에너지에 의해 450°C에서 열처리된 시편의 주사 전자현미경의 사진을 Fig. 7, 490°C에서 열처리된 시편의 주사 전자현미경의 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 450°C에서 1시간 동안 재래식 열에 의해 열처리된 시편의 경우, 결정 성장의 흔적을 거의 볼 수가 없었지만, 450°C에서 30분 동안 마이크로파에 의해 열처리된 시편의 경우, 짧은 열처리 시간에도 불구하고 주결정상인 $PbTiO_3$ 결정이 잘 성장한 것을 볼 수 있었다.

한편, 490°C에서 1시간 동안 재래식 열에 의해 열처리된 시편과 30분 동안 마이크로파에 의해 열처리된 시편 모두 주결정상인 $PbTiO_3$ 결정이 균일하게 잘 성장하였지만, 재래식 열에 의해 열처리된 시편의 $PbTiO_3$ 결정이 보다 과도하게 성장하였음을 볼 수 있었다. 이 결과는 Fig. 5와 Fig. 6에 주어진 재래식 열원과 마이크로파에 의해 열처리된 시편들의 X선 회절 패턴과 매우 잘 일치하였다.

모유리에서 $PbTiO_3$ 결정의 성장은 $PbO \text{ glass} + TiO_2 \rightarrow PbTiO_3 + \text{glass}$ 의 반응 기구에 따라 시간과 온도의 함수인 확산에 의한 물질 이동의 결과라고 볼 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 따라서, 490°C에서 재래식 열에 의해 열처리된 시편의 $PbTiO_3$ 결정이 보다 과도하게 성장한 이유는 재래식 열에 의해 열처리된 시편은 1시간, 마이크로파에 의해 열처리된 시편은 30분간 열처리되었기 때문이며, 시편 내에서 결정화가 일어나기 시작하면 $PbTiO_3$ 결정의 성장의 정도는 열처리 시간의 차이에 의해 매우 영향을 잘 받는다고 사료된다. 한편, 마이크로파에 의해 열처리된 시편이 재래식 열에 열처리된 시편에 비하여 20°C 정도 낮은 열처리 온도 또는 450°C에서 짧은 열처리 시간의 조건에서 주결정상인 $PbTiO_3$ 결정이 균일하게 잘 성장한 이유는 마이크로파가 물질내의 원자의 이동성을 크

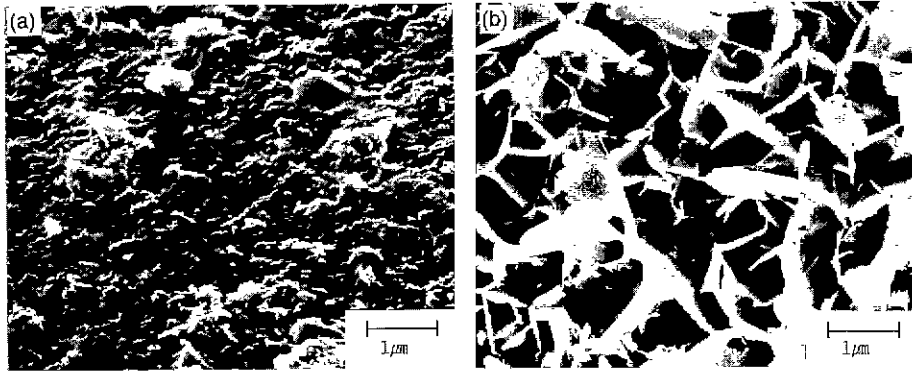


Fig. 7. Scanning electron micrographs of (a) a conventionally heat-treated sample at 450°C for 1h and (b) a microwave heat-treated sample at 450°C for 30 min.

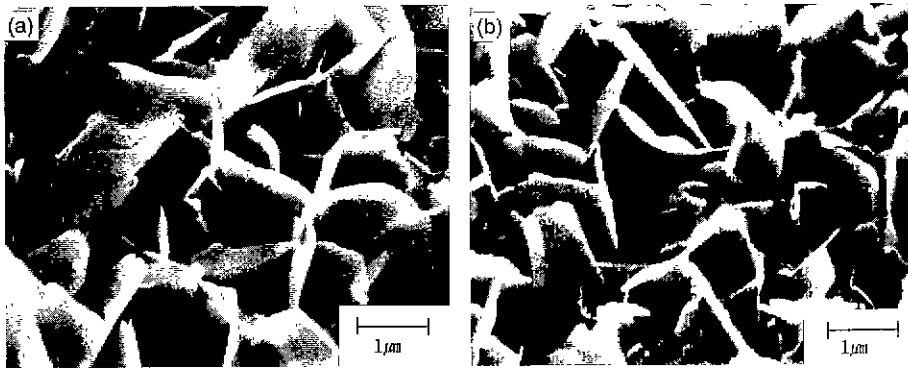


Fig. 8. Scanning electron micrographs of (a) a conventionally heat-treated sample at 490°C for 1h and (b) a microwave heat-treated sample at 490°C for 30 min.

계 증가시켜 확산에 의한 물질의 이동을 향상시킨다는 보고^{16,17)}와 같이, 마이크로파에 의해 열처리된 시편은 마이크로파 장내에서 시편 내에 존재하는 이온들의 향상된 확산 효과에 의해 재래식 열에서 열처리된 시편보다 짧은 열처리 시간 또는 낮은 열처리 온도에서 주결정상인 $PbTiO_3$ 결정이 균일하게 잘 성장되었다고 사료된다.

시편들의 결정화도를 계산하기 이전에, 모유리의 비정질 회절 강도와 부분 결정화된 시편들의 X선 산란 강도를 구하기 위하여 선택되어지는 Bragg 각은 모유리의 비정질 회절 강도가 높은 부분에서 구해지며 부분적으로 결정화된 시편의 결정화 피크와 중첩되지 않아야 되므로, 이 조건에 만족되는 Bragg 각은 29.74° 이었다. 따라서, 이 각도에 얻은 모유리의 비정질 회절 강도와 부분 결정화된 시편들의 회절 강도를 식 (1)에 대입한 결과, 각각 다른 온도에서 재래식 열과 마이크로파에 의해 열처리된 시편들의 결정화도의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 재래식 열과 마이크로파에 의해 열처리된 시편 모두가 열처리 온도의 증가함에 따라 결정화도가 점점 증가하다가

470°C 부근에서 최대치가 거의 일정한 값으로 나타나는 것을 볼 수 있었다. 열처리된 시편들의 결정화도의 경향은 Fig. 5와 6에 주어진 X선 회절 분석의 결과와 Fig. 7과 8에 주어진 주사 전자현미경 분석의 결과와 잘 일치하였다. 430°C, 470°C 및 490°C에서 재래식 열에 의해 열처리된 시편과 마이크로파에 의해 열처리된 시편의 결정화도는 거의 같았지만, 450°C에서는 마이크로파에 의해 열처리된 시편이 재래식 열에 의해 열처리된 시편보다 20% 정도 높은 결정화도를 나타내었다. 이 결과는 다른 논문^{16,17)}에 보고된 바와 같이, 마이크로파가 비정질 시편 내에서 $PbTiO_3$ 결정의 핵 생성 단계에서는 핵 생성을 억제하지만, $PbTiO_3$ 결정이 임계 결정 크기 이상으로 성장하면 마이크로파 장내에서 이온들의 향상된 확산 효과에 의해 $PbTiO_3$ 결정의 성장을 돕는다고 사료된다.

4. 결 론

무기 고분자인 $PbO-ZnO-B_2O_3-TiO_2$ 계 봉착용 유리를

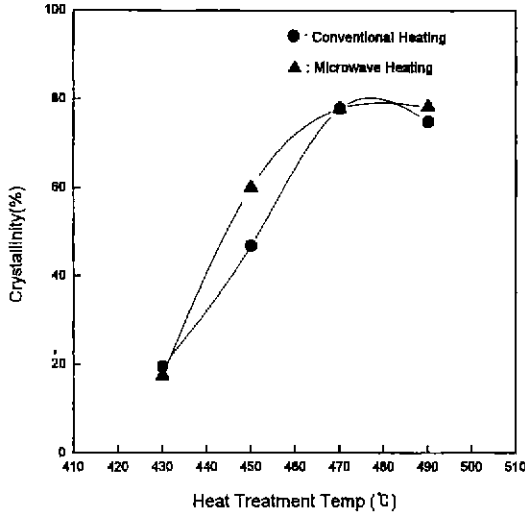


Fig. 9. The degree of crystallinity for conventionally heat-treated and microwave heat-treated samples at various temperatures.

재래식 열과 마이크로파에 의해 열처리된 시편들의 결정화 거동을 비교 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 개조된 가정용 전자 레인지(주파수: 2.45 GHz, 고주파 출력: 700 W)를 이용하여 마이크로파 흡수체인 SiC를 사용하여 PbO-ZnO-B₂O₃-TiO₂계 봉착용 유리의 가열이 가능하였다.

2. 490°C에서 재래식 열에 의해 열처리된 시편의 PbTiO₃ 결정이 마이크로파에 의해 열처리된 것보다 상대적으로 성장한 이유는 재래식 열에 의해 열처리된 시편은 1시간, 마이크로파에 의해 열처리된 시편은 30분간 열처리되었으므로, 시편의 열처리된 시간의 차이에 의해 영향을 받았다고 사료된다

3. 마이크로파에 의해 열처리된 시편이 재래식 열에 의해 열처리된 시편에 비하여 짧은 열처리 시간 또는 20°C 정도 낮은 열처리 온도에서 PbTiO₃ 결정이 균일하게 잘 성장하였다. 한편, 430°C, 470°C 및 490°C에서 재래식 열에 의해 열처리된 시편과 마이크로파에 의해 열처리된 시편의 결정화도는 거의 같았지만, 450°C에서는 마이크로파에 의해 열처리된 시편이 재래식 열에 의해 열처리된 시편보다 약 20% 정도 높은 결정화도를 나타내었다. 이 결과로부터 마이크로파가 PbTiO₃ 결정의 핵 생성 전의 단계에서는 핵생성을 억제하는 효과를 주지만, PbTiO₃ 결정의 핵 생성이 일어난 후 결정이 성장하기 시작하면 이온들의 향상된 확산 효과가 제공되어 PbTiO₃ 결정의 성장을 돕는다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 국내 박사후연수지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(21), 376 (1989).
2. E. A. Maguire and D. W. Readey, "Microwave-Absorbing Ferrite Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(9-10), 434 (1976).
3. D. S. Patil and B. C. Mutsuddy, "Microwave Sintering of Alumina Ceramics in a Single Mode Applicator," *Ceram. Trans.*, **21**, 301 (1991).
4. M. K. Krage, "Microwave Sintering of Ferrites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(11), 1232 (1981).
5. W. R. Tinga and E. M. Edwards, "Dielectric Measurement Using Swept Frequency Techniques," *J. Microwave Power*, **3**(3), 144 (1968).
6. H. Fukushima, T. Yamanka and M. Matsui, "Microwave Heating of Ceramics and Its Application to Joining," *Proc. MRS*, **124**, 267 (1988).
7. T. V. Yiin, V. V. Varadan, V. K. Varadan and J. C. Conway, "Microwave Joining of Si-SiC/Al/Si-SiC," *Ceram. Trans.*, **21**, 507 (1991).
8. F. L. Paulauskas and T. T. Meek, "Processing of Thermoset Prepreg Laminates Via Exposure to Microwave Radiation," *Proc. MRS*, **347**, 743 (1994).
9. 손명모, 박희찬, 이현수, 강원호, "세라믹 Package 봉착용 유리의 결정화에 관한 연구," *한국재료학회지*, **1**(4), 206 (1991).
10. S. M. Ohlberg and D. W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 170 (1962).
11. T. H. Ramsey, "Use of DTA in Controlling Behavior of Solder Glass in the Ceramic Package," *Solid State Tech.*, **15**(1), 29 (1972).
12. E. M. Ravinovich, "Thermal Expansion of Composite Glass-Ceramic Cements," *Inorg. Mater.*, **10**(7), 1153 (1974).
13. R. R. Tummala, "Low-Temperature and Low Expansion Glass-Crystal Composites by the Formation of Perovskite Lead Titanate," *J. Mater. Sci.*, **11**, 125 (1976).
14. J. P. De Luca and C. G. Bergeron, "Diffusion of Lead in a Lead Borate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(11), 629 (1969).
15. D. G. Grossman and J. O. Isard, "Lead Titanate Glass Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 230 (1969).
16. J. D. Karz, R. D. Blake and V. M. Kenkre, "Microwave Enhanced Diffusion?," *Ceram. Trans.*, **21**, 95 (1991).
17. M. A. Janney, H. D. Kimrey, W. R. Allen and J. O. Kiggans, "Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating," *J. Mater. Sci.*, **32**, 1347 (1997).