

## 봉착용 유리를 이용한 알루미나 기판의 마이크로파 봉착

박성수 · 차무경 · 류봉기 · 신학기\* · 박찬영\*\* · 민성기\*\* · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과

\*경남정보대학 공업과학과

\*\*부경대학교 고분자공학과

### Microwave Sealing of Alumina Substrate with Sealing Glass

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

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

\*Department of Industrial Chemistry, Kyeongnam Information College, Pusan 617-701

\*\*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739

(1998년 8월 5일 받음, 1998년 12월 8일 최종수정본 받음)

**초 록** 재래식과 마이크로파 열원으로 알루미나 기판을 PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리로 봉착했을 때, 봉착용 유리의 결정화 거동 및 알루미나 기판과의 봉착상태를 조사하였다. 재래식 열처리된 시편에 비하여 마이크로파 열처리된 시편은 짧은 시간과 낮은 온도에서 열처리 되었음에도 불구하고 모유리 내에서 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 잘 성장하였고, 높은 결정화도를 보여주었다. 또한, 마이크로파 봉착 시편은 양호한 봉착 상태를 보여주었고, 봉착 곡강도는 거의 비슷하였다.

**Abstract** Alumina substrate was sealed by PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass using microwave heating. The crystallization behaviour of sealing glass and the state of sealing joint were investigated and were compared with those of conventionally sealed one. Compared to the conventional one, the microwave heat-treated sample had well-grown PbTiO<sub>3</sub> crystals and high degree of crystallinity even though it had shorter heat-treatment time and lower heat-treatment temperature. Also, the microwave sealed sample exhibited relatively a good sealing state and almost same bending strength.

### 1. 서 론

마이크로파는 주파수 범위가 0.3 내지 300GHz이고, 파장이 1 내지 1x10<sup>4</sup>mm인 전자파로서, 물질의 종류, 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도를 달리하는 특성을 가지고 있다. 마이크로파를 물질의 가열에 이용할 경우, 선택적 가열, 급속한 가열, 부피 발열 및 간편한 열원 조절 등의 장점을 가지므로 몇 십년 전부터 식품의 제조, 광물 및 펄프의 건조, 고무의 가황 등의 공정에 산업화가 이루어져 왔다.<sup>1~4)</sup> 마이크로파를 이용하는 산화화 공정에서는 공정 시간의 단축, 공정 공간의 축소 및 에너지의 절약 등의 경제성이 제공된다. 따라서, 마이크로파를 유기물의 합성, 무기물의 분해, 폐기물의 처리, 세라믹의 소결, 글라스의 열처리 등의 공정에 활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>5~9)</sup> 마이크로파를 물질의 가열 공정에 이용하면, 재래식 열원을 이용하는 공정에 비하여 가열 온도의 저하, 가열 시간의 단축 및 물질의 향상된 확산효과 등을 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 최근, 마이크로파를 고분자/세라믹, 세라믹/글라스 및 세라믹/금속의 접합 공정에 활용하였을 때, 접합의 가능성 또는 접합의 효율성을 검토하고 있지만,<sup>10~12)</sup> 전자 재료용 알루미나 기판을 봉착하는 공정에 마이크로파의 이용에 관하여 연구한 논문은 거의 없는 실정이다. 따라서, 본 연구는 PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 봉착용 유리를

사용하여 반도체용 알루미나 기판을 봉착하는 과정에 마이크로파 열원을 도입하기 위한 기초 연구로서, 봉착용 유리의 결정화 거동 및 알루미나 기판과의 봉착 상태를 재래식 열원을 이용한 과정과 비교 검토함으로써, 마이크로파가 봉착용 유리의 결정화 거동 및 알루미나 기판과의 봉착에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

특급 시약인 PbO, ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 Table 1에 주어진 무게 조성비<sup>13)</sup>에 따라 조합하여 알루미나 유발에서 혼합하였다. 혼합된 시료 약 100g을 백금 도가니에 넣어 일반 전기로에서 1100℃에서 2h 동안 충분히 용융시켰다. 이 용융물을 증류수로 수냉하여 건조시켜 프릿을 얻었다. 프릿의 유리화 상태는 먼저 육안으로 관찰한 후, X선 회절 분석법으로 확인하였다. 얻어진 프릿을 알루미나 유발에서 충분히 분쇄시켜 325메쉬 이하의 분말만을 취하여 봉착용 시료로 사용하였다.

시편들의 열처리 온도는 백금 도가니에 봉착용 시료를 약 70mg 정도를 넣고 TG-DTA (Seiko Instruments Inc., EXTRAR 6000)를 사용하여 10℃/min의 승온 속도로 측정하여 얻어진 DTA 곡선으로부터 선택하였다. 시편들의 열처리하는 약 2g의 봉착용 시료를 알루미나 기판 위에 도포하여 건조시킨 후, 일반 전기로와 마이크로파 가열 장치에

Table 1. Chemical composition of a batch

Constituent	wt%
PbO	78.0
ZnO	5.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.3
CaO	1.0
SiO <sub>2</sub>	1.2
TiO <sub>2</sub>	5.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5

서 일정한 시간 동안 각각 행하였다. 마이크로파 가열 장치는 주파수가 2.45GHz이고 출력이 700W인 가정용 전자레인지(LG Electronic Co.)를 개조하여 사용하였다. 마이크로파 차폐체인 8mm 직경의 스테인레스 스틸봉내로 K형 열전대를 삽입한 후, 시편에 최대한 가까이 근접시켜 온도를 측정했을 때, 마이크로파의 방해없이 시편의 정확한 온도 측정이 가능하였고, 온도 조절의 편차는  $\pm 2^\circ\text{C}$  이었다.

열처리된 시편들의 결정상의 동정은 X선 회절 장치(Rigaku Co., D-Max 3)를 사용하여 니켈 필터가 부착된 CuK $\alpha$ 로 측정된 X선 회절 패턴으로 분석하였다. 열처리된 시편들의 결정화도는 시편들의 X선 회절 데이터로부터 Ohlberg법<sup>14)</sup>을 적용하여 구하였다. 결정화도의 계산에 필요한 산란각은 모 유리의 높은 산란각도를 가지는 피크에 속하고, 부분 결정화된 시편의 결정화 피크의 산란각과 중첩되지 않는 조건에 만족되는 산란각은  $2\theta = 29.74^\circ$  이었다. 정확한 결정화도를 계산하기 위하여 시편들의 측정된 X선 회절 강도 데이터에서 공기 산란, 기계적 산란, 다중 산란, 비정합 산란 등에 대하여 수정하여 정합 산란 강도만을 취하였다.<sup>15,16)</sup> 열처리된 시편들의 미세구조는 1% HF 에칭액에 2min 동안 화학적으로 에칭한 후, 전자주사현미경(Jeol Co., JSM-5400)을 사용하여 관찰하였다. 봉착 시편들은 약 3g의 봉착용 시료에 증류수를 첨가하여 만든 슬러리를 상온에서 알루미늄 기판 사이에 균일하게 도포하

여 접합시키고, 50°C에서 24h 동안 건조시킨 후, 이 접합된 알루미늄 기판을 일반 전기로와 마이크로파 가열장치에서 열처리하여 만들었다. 봉착된 시편들의 봉착 강도는 만능시험기(Instron Co., Model6025)를 이용하여 cross head speed 0.5mm/min로 3개의 시편을 3점 하중법으로 측정하여 평균값으로 구하였다. 곡강도 시편은 20x50x1.5mm의 크기로 다이아몬드 절단기에서 절단하고, 44 $\mu\text{m}$  SiC 연마지로 연마하여 제작하였다.

### 3. 결과 및 고찰

시료들의 DTA 곡선으로부터 Ramsey 이론을 적용하여 분석한 결과,<sup>13,17)</sup> 봉착용 시료의 글라스 전이온도가 약 355°C, 융착온도가 약 427°C, 결정화 개시온도가 약 469°C 이었다. 따라서, 약 430°C에서 봉착용 시료에 의해 알루미늄 기판의 접합이 가능하고, 약 470°C에서는 모 유리 내에서 결정화가 일어난다고 사료되므로, 시편의 열처리 온도를 430°C, 450°C, 470°C 및 490°C로 선택하였다.

주어진 열처리 온도에서 열처리 조건에서 재래식과 마이크로파 열원에서 각각 열처리된 시편들의 결정화 거동을 조사하기 위하여 X선 회절분석을 행하였다. 재래식 열원에서 열처리된 시편들의 X선 회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 주어진 Fig. 1을 보면, 450°C 이하에서는 열처리 시간에 무관하게 결정 성장의 흔적을 확인할 수가 없지만, 470°C에서는 열처리 시간이 길수록 주결정상인 입방형 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 좀더 성장하고, 미소량의 2PbO · ZnO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 일부 석출되는 것을 확인할 수 있다. 490°C에서는 주결정상인 입방형 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 잘 성장하였지만, 60min 동안 열처리된 시편에서는 입방형 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 일부가 사면체형 PbTiO<sub>3</sub> 결정으로 상전이 하는 것을 알 수 있다.

마이크로파 열원에서 열처리된 시편들의 X선 회절패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 주어진 Fig. 2를 보면, 430°C 이하에서는 결정 성장의 흔적을 확인할 수가 없지만, 450°C

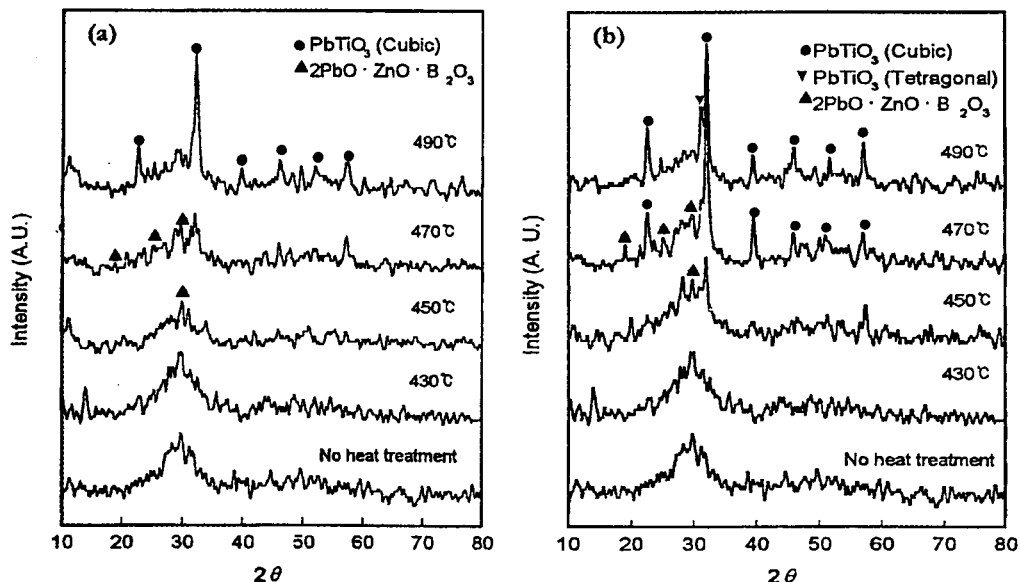


Fig. 1. XRD patterns of conventionally heat-treated samples at various temperatures for (a) 30min and (b) 60min.

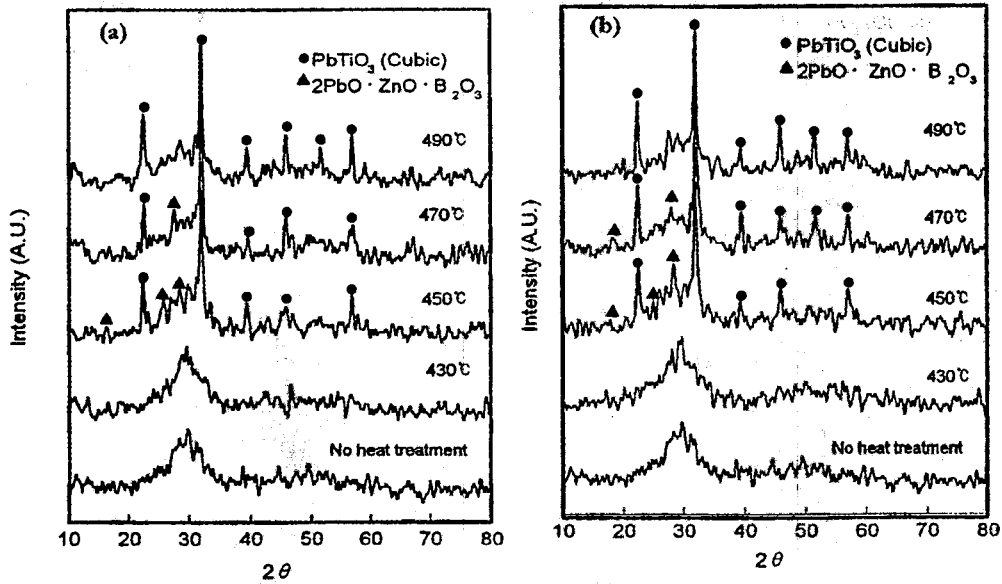


Fig. 2. XRD patterns of microwave heat-treated samples at various temperatures for (a) 15min and (b) 30min.

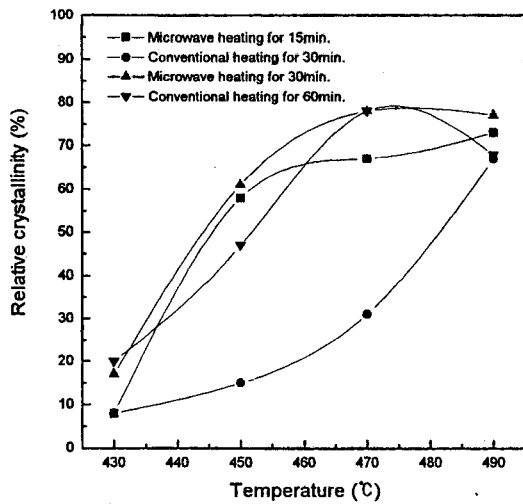


Fig. 3. The degree of relative crystallinity for conventionally and microwave heat-treated samples at various temperatures and times.

에서는 열처리 시간에 무관하게 주결정상인 입방형 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 성장하고, 2PbO · ZnO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 일부 석출되는 것을 확인할 수 있다. 470°C 이상에서도 열처리 시간에 무관하게 상전이가 일어나지 않고, 주결정상인 입방형 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 잘 성장한 것을 확인할 수 있다. 따라서, 재래식 열처리된 시편에 비하여 마이크로파 열처리된 시편이 짧은 시간 또는 낮은 온도에서 열처리 될지라도 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 잘 성장했다고 볼 수 있다. 또한, 마이크로파 열처리된 시편에서는 490°C에서 입방형 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 일부가 사면체형 PbTiO<sub>3</sub> 결정으로 상전이가 일어나지 않은 현상은 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 성장 및 상전이에 마이크로파가 영향을 주기 때문이라 사료된다.

재래식과 마이크로파 열원에서 열처리된 시편들의 결정

화도를 Fig. 3에 나타내었다. 30min 동안 재래식 열처리된 시편의 결정화도는 다른 조건에 비하여 상대적으로 매우 낮았다. 60min 동안 재래식과 15min 및 30min 동안 마이크로파 열처리된 시편들은 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화도가 급격히 증가하여 470°C에서 약 80%의 최대치에 도달한 후, 470°C 이상에서는 마이크로파 열처리된 시편들은 거의 일정한 값을 유지하고, 재래식 열처리된 시편은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 470°C 이상에서 재래식 열처리 시편의 결정화도가 감소하는 것은 입방형 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 일부가 사면체형 PbTiO<sub>3</sub> 결정으로 상전이가 일어났기 때문이다. 490°C에서 60min 동안 재래식 열처리된 시편에 비하여 15min 동안 마이크로파 열처리된 시편의 결정화도가 약 10% 정도 낮은 것은 사면체의 일어난 짧은 열처리 시간 때문이라고 사료된다. 430°C에서는 결정화도가 비슷하지만, 450°C에서 마이크로파 열처리된 시편들의 결정화도 증가율이 재래식 열원 열처리된 시편에 비하여 상대적으로 높다.

재래식 열처리된 시편들의 미세사진을 Fig. 4, 마이크로파 열처리된 시편들의 미세사진을 Fig. 5에 나타내었고, 이 결과는 Fig. 1과 2에 주어진 X선 회절 결과와 매우 잘 일치하였다. 450°C에서 30min과 60min 동안 재래식 열처리된 시편들에서는 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 성장 흔적을 거의 볼 수가 없지만, 450°C에서 15min과 30min 동안 마이크로파 열처리된 시편에서는 짧은 열처리 시간에도 불구하고 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 균일하게 잘 성장한 것을 볼 수 있다. 한편, 490°C에서는 열처리 열원에 무관하게 모두 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 잘 성장한 것을 볼 수 있지만, 60min 동안 재래식 열처리된 시편에서는 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 과대하게 성장한 것을 볼 수 있다. 이 결과는 모유리 내에서 PbTiO<sub>3</sub> 결정 성장의 정도는 열처리 시간 또는 온도의 증가에 따라 물질의 확산이 확대되기 때문이다.<sup>18,19)</sup> 즉, 490°C에서 재래식 열처리된 시편

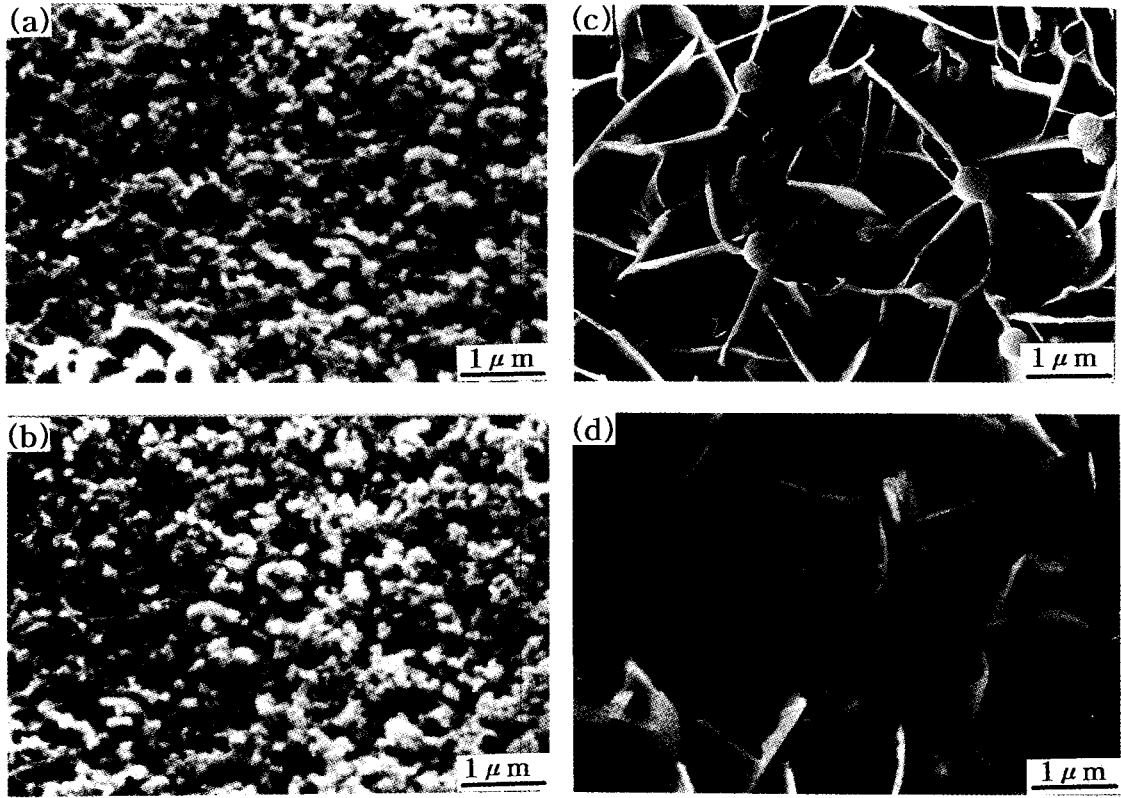


Fig. 4. Scanning electron micrographs of conventionally heat-treated samples; (a) at 450°C for 30min (b) at 450°C for 60min, (c) at 490°C for 30min, and (d) at 490°C for 60min.

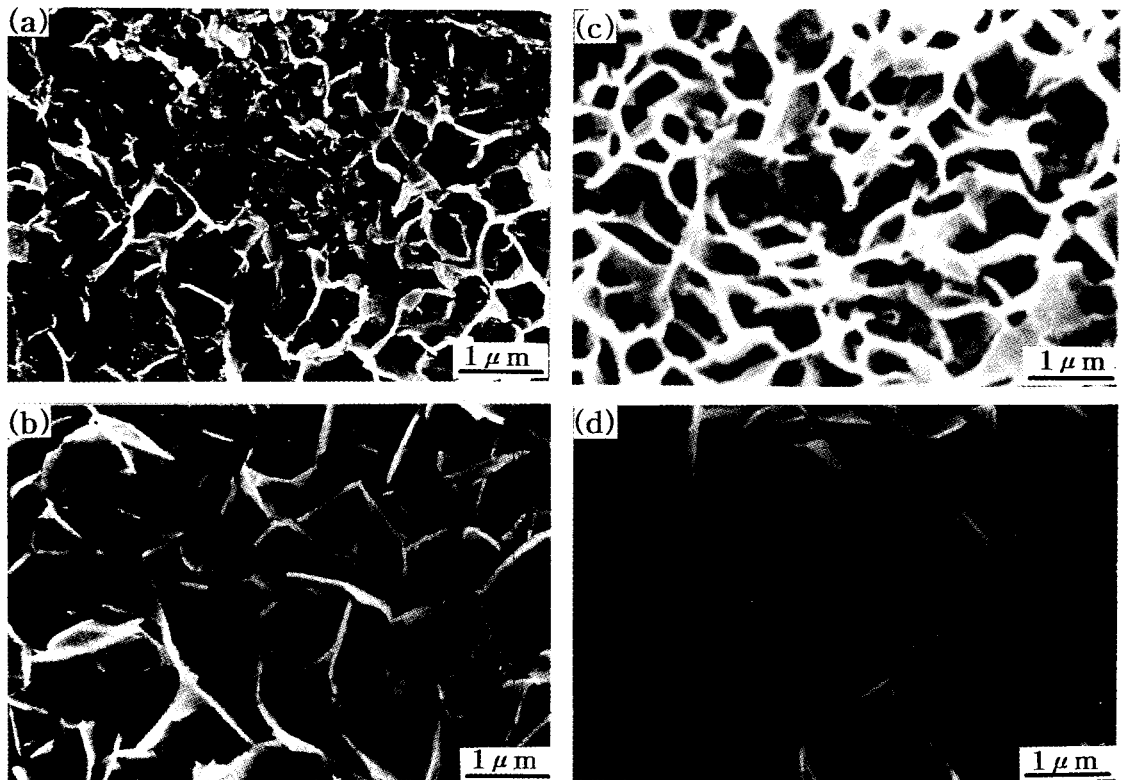


Fig. 5. Scanning electron micrographs of microwave heat-treated samples; (a) at 450°C for 15min (b) at 450°C for 30min, (c) at 490°C for 15min, and (d) at 490°C for 30min.

에서  $PbTiO_3$  결정이 보다 과대하게 성장한 것은 마이크로 파 열처리된 시편들에 비하여 2배 또는 4배의 긴 열처리

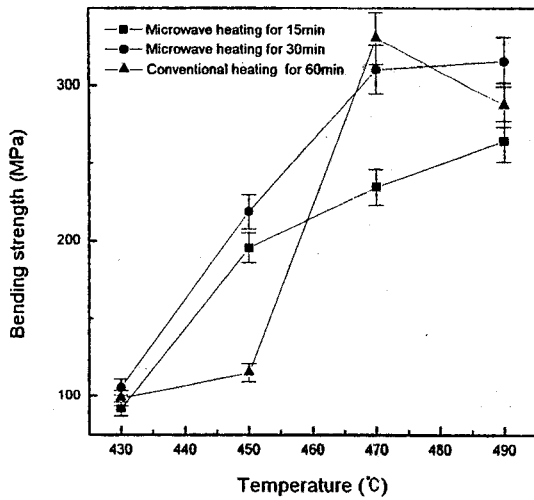


Fig. 6. The bending strength of conventionally and microwave heat-treated samples with various temperatures and times.

시간 때문이라고 사료된다.

재래식 열처리 시편에 비하여 마이크로파 열처리된 시편이 낮은 온도 또는 짧은 시간에서도 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 균일하게 잘 성장하는 현상은 다른 논문<sup>20, 21)</sup>에 보고된 바와 같이 마이크로파가 물질 내에 제공하는 향상된 확산 효과 때문이라고 사료된다. 즉, 마이크로파는 모유리 내에서 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 핵 생성 단계에서는 핵 생성을 억제하는 효과를 제공하지만, 마이크로파가 모유리 내에 존재하는 Ti<sup>4+</sup> 이온들의 확산을 크게 향상시키므로 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 임계 크기 이상으로 성장하면 마이크로파가 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 성장을 촉진하는 효과를 제공하기 때문이라고 결론지을 수 있다.

재래식과 마이크로파 열원에서 봉착된 시편들의 곡강도를 Fig. 6에 나타내었다. 재래식 봉착 시편에서는 곡강도가 450°C까지는 약 100MPa의 낮은 값을 유지하다가 470°C에서 최대치인 약 330MPa에 도달한 후, 490°C에서는 오히려 감소하였다. 이 결과는 450°C 이하에서는 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 성장되지 못하였고, 490°C에서는 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 과대 성장에 기인되었다고 사료된다. 한편, 마이크로파 봉착 시편에서는 열처리 시간 또는 열처리 온도가 증가할수록 곡강도는 꾸준히 증가하여 490°C에서는 15min의 열처리 시간에서 약 265MPa, 30min의 열처리 시간에서 약 315MPa의 최대치를 나타내었다. 시편들의 파괴면을 살펴보면, 봉착 계면에서 파괴가 일어나면 낮은 곡강도를 나타내었고, 봉착유리의 내부에서 파괴가 일어나면 높은 곡강도를 나타내었다. 재래식 봉착 시편과 비교하면, 마이크로파 봉착 시편의 최대 곡강도의 값은 비슷하지만 꾸준히 증가하는 경향은 마이크로파가 모유리 내의 PbTiO<sub>3</sub> 결정을 균일하게 잘 성장시켰기 때문이라고 사료된다. 재래식과 마이크로파 열원에서 봉착된 시편들의 단면 미세사진을 Fig. 7에 나타내었다. 주어진 Fig. 7을 보면, 재래식 봉착 시편(490°C, 60min)에 비하여 짧은 봉착 시간에도 불구하고 마이크로파 봉착 시편(490°C, 30min)에서 봉착유리(흰입자 부분)와 알루미늄 기판(검은 부분)과의 봉착 상태가 양호함을 볼 수 있다. 따라서, 마이크로파 봉착 시편의 균일한 봉

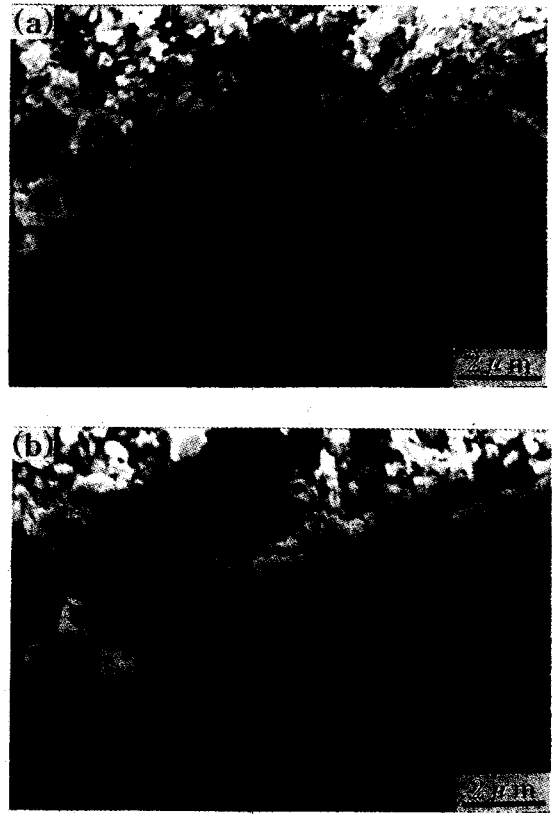


Fig. 7. Scanning electron micrographs of (a) a conventionally sealed sample at 490°C for 60min and (b) a microwave sealed sample at 490°C for 30min.

착 곡강도 및 양호한 봉착 상태는 봉착재료에 향상된 물질 확산능, 급속 가열 및 부피 가열을 제공하는 마이크로파 특성에 기인되었다고 사료된다.

#### 4. 결 론

재래식 열처리된 시편에 비하여 마이크로파 열처리된 시편은 짧은 시간 또는 낮은 온도에서 열처리 되었음에도 불구하고 주결정상인 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 균일하게 잘 성장되었다. 재래식과 마이크로파 열처리된 시편의 결정화도가 430°C에서는 비슷하지만, 마이크로파 열처리된 시편이 450°C에서는 높은 결정화도를 유지하였다. 이 결과는 마이크로파가 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 핵 생성의 단계에서는 핵 생성을 억제하는 효과가 있지만, PbTiO<sub>3</sub> 결정의 핵 생성이 일어난 후, 임계 크기 이상의 결정으로 성장하면 마이크로파가 Ti<sup>4+</sup> 이온들의 향상된 확산 효과를 제공하여 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 성장을 돕기 때문이라 사료된다. 재래식 봉착 시편의 최대 곡강도는 470°C, 60min에서 약 330MPa, 마이크로파 봉착 시편의 최대 곡강도는 490°C, 30min에서 약 315MPa 이었고, 재래식 봉착 시편에 비하여 마이크로파 봉착 시편의 봉착 상태가 양호함을 볼 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 국내 박사 후 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. W. H. Sutton, Am. Ceram. Soc. Bull., **68**, 376 (1989)
2. W. H. Sutton, Ceram. Trans., **59**, 3 (1995)
3. I. J. Chabinsky, MRS Symp. Proc., **124**, 17 (1988)
4. B. Krieger, MRS Symp. Proc., **347**, 57 (1994)
5. E. R. Peterson, MRS Symp. Proc., **347**, 697 (1994)
6. H. M. Kingston and L. B. Jassie, Anal. Chem., **58**, 2534 (1986)
7. M. J. Kennedy, Ceram. Trans., **59**, 43 (1995)
8. S. S. Park and T. T. Meek, J. Mater. Sci., **26**, 6309 (1991)
9. 박성수, 이윤복, 류수착, 장윤식, 박홍채, 한국재료학회지, **6**, 576 (1996)
10. H. Fukushima, T. Yamanka, and M. Matsui, MRS Symp. Proc., **124**, 267 (1988)
11. T. V. Yiin, V. V. Varadan, V. K. Varadan, and J. C. Conway, Ceram. Trans., **21**, 507 (1991)
12. F. L. Paulauskas and T. T. Meek, MRS Symp. Proc., **347**, 743 (1994)
13. 박성수, 차무경, 류봉기, 신학기, 박희찬, 한국요업학회지, **34**, 935 (1997)
14. S. M. Ohlberg and D. W. Strickler, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 170 (1962)
15. 박성수, 한국고분자학회지, **22**, 408 (1998)
16. 박성수, 장윤식, 류봉기, 박희찬, 한국요업학회지, **34**, 109 (1997)
17. T. H. Ramsey, Solid State Tech., **15**, 29 (1972)
18. R. R. Tummala, J. Mater. Sci., **11**, 125 (1976)
19. J. P. De Luca and C. G. Bergeron, J. Am. Ceram. Soc., **52**, 629 (1969)
20. J. D. Karz, R. D. Blake, and V. M. Kenkre, Ceram. Trans., **21**, 95 (1991)
21. M. A. Janney, H. D. Kimrey, W. R. Allen, and J. O. Kiggans, J. Mater. Sci., **32**, 1347 (1997)