

저온 소성용 유리-알루미나 복합체에서 유리 입자크기에 따른 소결거동

박덕훈 · 김봉철 · 김정주 · 박이순*

경북대학교 무기재료공학과

*경북대학교 고분자공학과

(2000년 2월 17일 접수)

Effects of Glass Particle Size on Sintering Behaviors of the Glass-Alumina Composites for Low Firing Temperature

Duck-Hoon Park, Bong-Chull Kim, Jeong-Joo Kim and Lee-Soon Park*

Department of Inorganic Materials Engineering,

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received February 17, 2000)

초 록

저온 소성용 유리-알루미나 복합체 소결시 유리분체의 입자크기에 따른 소결거동을 조사하였다. 유리는 저온 소성이 가능한 Pb-B-Si-Al-O계로 분쇄시간을 각각 24시간, 48시간 그리고 96시간으로 변화시켜 2.72 μm , 2.67 μm 그리고 1.33 μm 의 서로 다른 평균입도를 가지는 유리분체를 제조하였다. 유리-알루미나 복합체를 소결하는 경우 최대 치밀화를 이루는 온도가 존재하며, 그 이상의 온도에서 소결하는 경우 치밀화가 오히려 저하되는 과소결 현상이 관찰되었다. 최대 치밀화를 이루는 온도는 사용 유리분체의 입자크기가 1.33 μm 에서 2.72 μm 로 커짐에 따라 425°C에서 475°C로 증가하였다. 한편 유리분체의 입자크기가 작은 경우 최대 치밀화 온도보다 높은 온도에서 소결하였을 때 급격한 밀도감소 현상을 나타내었다.

ABSTRACT

Sintering behaviors of the glass-alumina composites for low firing temperature were investigated as a function of the particle size of glass frit. The system of glass frit was Pb-B-Si-Al-O. The median particle sizes of the glass frits were 2.72 μm , 2.67 μm and 1.33 μm , which were prepared with changing ball-milling times as 24 h, 48 h and 96 h. The glass-alumina composites showed maximum density at certain temperature, and further heating led to dedensification behaviors, so called over-firing. The sintering temperature, which showed maximum density, raised from 425°C to 475°C with increase of particle size of glass frit from 1.33 μm to 2.72 μm . Especially, the over firing behaviors, which were occurred at high sintering temperatures, were greatly increased with decrease of particle size of glass frit.

Key words : Particle size, Maximum density, Over-firing

1. 서 론

저온 소성용 유리-산화물 복합체는 유리-유리 접합, 유리-금속 접합 그리고 각종 반도체 소자의 봉착 등에서 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 특히 최근에는 평판 표시 소자의 한 종류인 PDP(Plasma Display Panel)의 격벽 재료나 유전체 재료에서도 응용이 진행되고 있다.³⁾ 이러한 저온 소성용 유리-산화물 복합체는 납이나 아연 등을 포함한 저융점 유리에 산화물을 첨가하여 혼합한 것으로, 혼합되는 산화물로는 알루미나, β -유크립타이트, 코디어라이트 등이 있으며 용도에 따라 그 종류가 달라지게 된다.⁴⁾ 이러한 유리-산화물 복합체는 저온 소성이 가능할 뿐 아니라 산화물 첨가에 따라 균열의 전파를 늦추거나 멈추게 하여 표면결함으로부터 발생되는 파괴를 줄일 수 있으며 동시에 유전율, 열팽창계수, 영

률 등의 물리적 특성을 조절할 수 있는 장점이 있다.^{5,7)} 그런데 이러한 특성들은 기본적으로 치밀화가 잘 제어된 재료에서 고려될 수 있는 것들이기 때문에 재료의 치밀화에 대한 고찰은 필수적이며, 이를 위해서는 적절한 소결온도, 시간, 분체의 입도, 입자형태, 부피분율 등의 공정변수가 결정되어야 한다.

일반적으로 소결은 표면 자유에너지를 감소시키는 방향으로 진행되는데 그 구동력은 입자표면의 곡률, 외부에서 가해지는 압력 그리고 화학반응 등으로 다양하게 설명되어질 수 있다.⁸⁾ 이 중에서 입자표면의 곡률은 외부에서 가해지는 압력이나 화학반응이 없다고 가정할 때 가장 중요한 소결의 구동력으로 고려되며 입자가 작을수록 소결 구동력은 증가하게 된다. 또한 Coble⁹⁾ 등에 따르면 소결단계를 목성장하는 초기단계, 기공의 형태가 원통형으로 존재하는 중간단계

그리고 고립 기공을 형성하는 마지막 단계로 나눌 수 있는데, 입자의 크기가 작을수록 기공이 고립되는 소결의 마지막 단계에 빨리 도달하게 된다.

그 외 소결과정에서 화학반응, 산화반응, 상전이, 고립된 기공 내에 포획된 기체, 고용체에서 발생하는 기체, 불균일 혼합 등으로부터 발생할 수 있는 부가적인 현상은 특정한 재료에서 소결에 상당히 큰 영향을 미칠 수 있다. 특히 저온 소성용 유리분체 제조과정 중 H_2O 및 유기용매 등의 기체를 발생할 수 있는 물질이 분체표면에 흡착되는 경우, 기체를 발생시킬 수 있는 물질들이 완전히 분해되어 제거되기 전에 소결이 진행되어 고립기공물이 형성하면 더 이상의 높은 온도에서 기체발생에 의한 기공팽창을 유발하여 과소결 현상이 생길 가능성이 크다.¹⁰⁻¹²⁾

Jean 등¹³⁾은 붕규산 유리-코디어라이트 복합체에서 치밀화 기구에 대한 연구를 행하였다. 이 복합체에서는 유리와 산화물간 반응이 없는 계이며, 활성화에너지로부터 주된 치밀화 기구는 유리의 재분배 과정에 관련된 점성유동기공으로 추정하였다. 또한 Jean 등¹⁴⁾은 유리입자와 첨가되는 산화물의 크기가 치밀화거동에 주는 영향을 조사하였는데, 여기서 코디어라이트의 입자크기가 증가할수록, 유리의 입자크기가 작을수록 치밀화는 증대된다고 하였다. 이러한 결과들은 유리 입자크기의 감소에 따른 치밀화 구동력의 증가와 코디어라이트와 유리분체 사이의 입자크기 비의 증가에 따른 유리의 재분배 거리의 감소에 의한 것이라고 하였다. 특히 코디어라이트와 유리분체 사이의 입자크기 비가 크게 되면 코디어라이트의 입자들의 공극에 점성유동을 하는 유리입자가 균일한 최밀층진을 형성하기 때문에 보다 용이하게 치밀하고 균일한 미세구조를 가지는 소결체를 만들 수 있게 한다고 하였다. 그 외 구 등¹⁵⁾은 유리-알루미나 복합체에서 유리의 함량과 연화점이 소결특성에 미치는 영향에 대한 연구에서 유리의 함량이 증가함에 따라 복합체의 소결 밀도는 증가함을 보였고, 유리의 연화점이 낮을 경우 시편의 변형이 쉽게 일어날 수 있음을 지적하였다.

이와 같이 지금까지의 연구에서는 대부분 유리-산화물계 소결 시 치밀화 및 치밀화 속도에 관련된 것으로 요약되며, 기공이 고립되는 시점을 기준으로 적정한 소결온도를 예측하거나 또한 그 이상의 소결온도에서 발생할 수 있는 현상에 대한 고찰은 현재로서는 불충분한 실정이다. 특히 소결 온도를 낮추기 위해 연화점이 낮은 유리가 사용된 경우에 대해서는 유리표면에 흡착된 물질의 영향으로 미세한 소결 온도 변화 및 유리 입자크기 변화에 의해서도 치밀화 거동은 크게 달라질 것으로 추정된다. 따라서 본 실험에서는 현재 상용화되고 있는 PDP용 격벽 재료보다 낮은 온도에서 소성이 가능한 유리-알루미나 복합체를 선정하여 유리분체의 입자크기를 변화시키는 경우 소결온도에 따른 치밀화 거동과 함께 고립기공이 형성되는 소결온도의 변화에 대하여 고찰하였다. 동시에 고립기공이 형성되는 시점과 최대 치밀

화를 이루는 온도와의 상관관계 및 이 온도 이상에서 발생할 수 있는 과소결 현상을 알아보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 출발원료는 시약급의 PbO (品川化工, 99.5%, Japan), SiO_2 (高純度化學研究所, 99.9%, Japan), H_3BO_3 (太平洋金屬, 99.7%, Japan) 그리고 Al_2O_3 (Sumitomo, ALM43, Japan)였다. 먼저 조성을 67.3 wt% PbO , 9.6 wt% B_2O_3 , 19.2 wt% SiO_2 그리고 3.9 wt% Al_2O_3 가 되도록 각각 칭량한 다음 지르코니아 불을 이용하여 6시간 동안 건식 혼합하였다. 혼합분체는 백금도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 $1200^\circ C$ 에서 30분 동안 용융시킨 후, 물에 급랭시켜서 유리를 제조하였다. 이때 유리의 조성은 별도의 예비실험에 의해 $500^\circ C$ 부근에서 소성이 가능한 것으로 선정하였고, Al_2O_3 는 유리의 상 분리를 막고 안정화된 유리를 얻기 위해 첨가하였다.^{4,16)} 아르키메데스 원리로 측정된 유리의 밀도 값과 주사전자현미경(SEM : JEOL, JSM-5400, Japan)의 사진에서 관찰한 유리의 기공율로부터 제조된 유리의 진밀도는 $4.97 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 였고, TMA(Rigaku, TAS 100, Japan)를 이용한 결과 이 유리의 전이점(T_g)은 $425^\circ C$, 연화점(T_s)은 $475^\circ C$ 그리고 열팽창계수는 $5.4 \times 10^{-6}/^\circ C$ 로 나타났다. 다음으로 유리를 막자사발을 이용하여 조 분쇄한 후, 서로 다른 입도를 갖는 유리분체를 제조하기 위해 에틸알콜 용매에 지르코니아 불을 이용하여 24시간, 48시간 그리고 96시간 동안 각각 미 분쇄하였다. 이때 미 분쇄된 유리분체는 X-선 회절분석(Material Analysis and Characterization, M03XHF, Japan)으로 비정질임을 확인하였고, 입도 분석기(Shimadzu, SA-CP3, Japan)를 이용하여 입자크기를 측정하였다.

그리고 분쇄시간을 달리한 각각의 유리분체에 평균입경이 $2.19 \mu m$ 인 알루미늄분체를 30 vol%첨가하여 혼합하였다. 혼합은 습식으로 하였는데 에틸알콜 용매에 지르코니아 불을 사용하여 2시간 동안 불밀링하였다. 이때 분쇄효과를 억제하기 위해 불의 양을 줄였다. 혼합 후 건조된 분체를 지름 10 mm인 원통형몰드로 가성형하고, 이를 다시 100 MPa의 정수압으로 3분 동안 가압하여 성형밀도가 일정한 유리-알루미나 복합체 시편을 제조하였다. 이때 바인더는 저온 소성으로 이루어지는 본 실험에 부가적인 영향을 줄 수 있기 때문에 사용하지 않았다. 성형된 시편은 공기 중에서 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $400^\circ C$ 에서 $550^\circ C$ 사이의 온도에서 $25^\circ C$ 간격으로 소결온도를 서로 달리하였으며, 최종온도에서 10분간 유지 후 로빙하였다.

소결 시편의 밀도 및 기공율은 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 미세구조 관찰은 주사전자현미경으로 행하였고, 이렇게 관찰된 미세구조사진을 이용하여 Point counting 방법으로 기공크기 및 갯수를 측정하였다. 아울러

과소결 현상의 발생요인에 대한 고찰을 위하여 FT-IR (BRUKER, IFS120HR, Germany)과 TG-DTA(Rigaku, TAS 100, Japan)를 이용하였으며, 열처리조건을 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 분쇄시간을 달리한 유리분체의 주사전자현미경사진과 입도 분포 분석결과를 동시에 나타내었다. (a)는 24시간, (b)는 48시간 그리고 (c)는 96시간 동안 각각 볼밀링한 유리분체이다. 분체의 형상은 모두 불규칙하고 각진 모양임을 알 수 있다. 그리고 입자 크기에 따른 상대적인 양과 누적분포에 나타난 바와 같이 분쇄시간이 증가할수록 미세한 입자의 분율이 증가하였으며, 측정된 유리분체의 평균 입경은 24시간 분쇄한 경우 2.72 μm , 48시간 분쇄한 경우 2.67 μm 그리고 96시간으로 장시간 분쇄한 경우 1.33 μm

였다. 특히 24시간 분쇄한 것과 96시간 분쇄한 것의 입경차이는 2배 이상인 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 분쇄시간이 서로 다른 유리분체에 각각 30 vol%의 알루미나를 혼합한 시편의 소결온도에 따른 상대밀도 및 개기공량의 변화를 동시에 나타내었다. 시편의 성형 밀도는 24시간, 48시간 그리고 96시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우 각각 59.3 \pm 0.9%, 60.0 \pm 1.1% 그리고 59.2 \pm 0.8%의 값을 나타내어 유리분체의 분쇄시간과는 무관하게 모두 비슷한 값을 나타내었다. 그런데 모든 시편에서 소결온도가 증가하는 경우 특정한 온도에서 최대의 밀도를 나타낸 다음 그 이상의 소결온도에서는 오히려 밀도가 감소하는 거동을 나타내고 있다. 96시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우에는 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 급격한 치밀화가 일어나 425 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대 치밀화를 나타낸 다음 그 이상의 소결온도에서는 급격히 밀도가 저하되었다. 그런데 24시간 분쇄하여 상대적

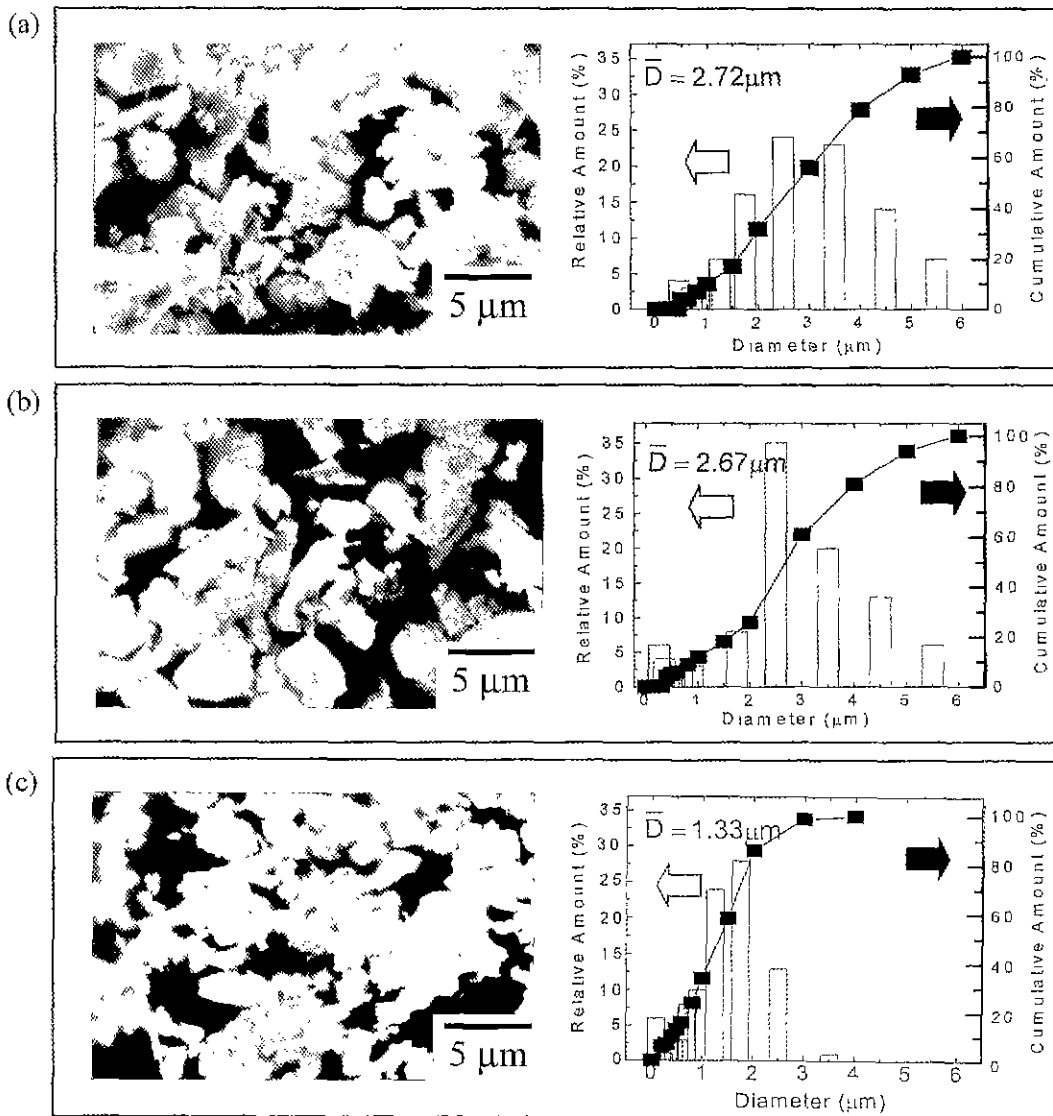


Fig. 1. SEM photographs and particle size distributions of (a) 24 h, (b) 48 h, and (c) 96 h ball milled glass frits.

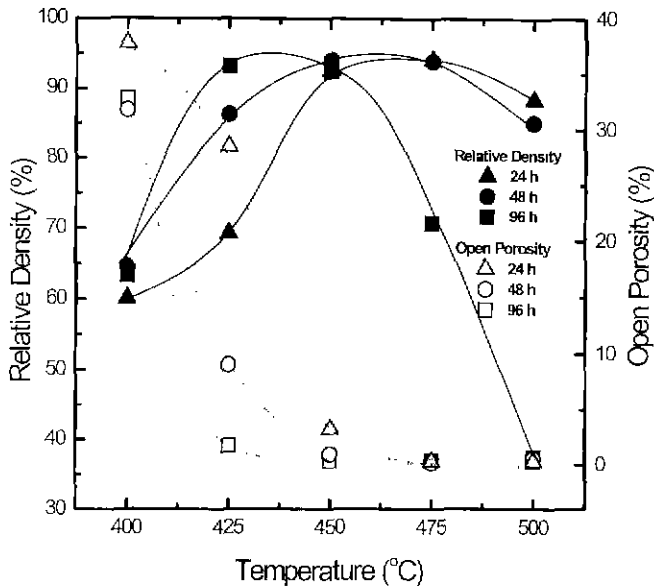


Fig. 2. Variations of relative density and open porosity of glass-alumina specimens as a function of sintering temperature and ball milling time.

으로 조대한 유리분체를 사용한 경우에는 치밀화가 억제되어 475°C 부근의 고온에서 최대 치밀화를 나타내었다. 이로써 사용된 유리분체의 분쇄시간이 증가함에 따라, 즉 유리분체의 입자크기가 작아질수록 최대 치밀화 되는 온도는 감소하고 있음을 알 수 있다.

한편 모든 시편에서 소결온도가 높아짐에 따라 개기공의 양은 점차적으로 감소하다가 특정한 온도에서 소멸되었다. 이때 개기공이 소멸되는 소결온도는 사용된 유리분체의 분쇄시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 관찰할 수 있는데, 24시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우는 475°C 부근에서 개기공이 사라졌고, 48시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우는 450°C 부근에서 그리고 96시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우는 425°C 부근에서 사라졌다. 고상 소결은 입자사이에 목이 성장하는 초기단계, 입자사이의 기공들이 서로 연결되는 중간단계 그리고 모든 기공이 고립화하는 말기단계로 나눌 수 있다.⁹⁾ 이와 같이 개기공이 소멸하는 온도가 분쇄시간이 증가함에 따라 각각 475, 450, 그리고 425°C로 변화한다는 것은 분쇄시간을 길게 하여 유리 입자크기가 작아질수록 소결의 진행이 빨라진다는 것을 의미한다. 아울러 개기공 소멸시점이 최대 치밀화 온도와 일치하고 있는데, 이는 개기공이 모두 사라지는 시점에서 최대 치밀화가 이루어짐을 암시하고 있다. 한편 96시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우에는 500°C에서 소결하였을 때 상대밀도가 40%이하로 급격히 저하됨을 알 수 있다. 이 경우에도 개기공 소멸 후 소결온도를 상승하더라도 더 이상의 개기공 형성이 없는 것으로 보아 최대 치밀화 이후의 밀도저하는 모두 고립기공의 성장으로 고려된다.

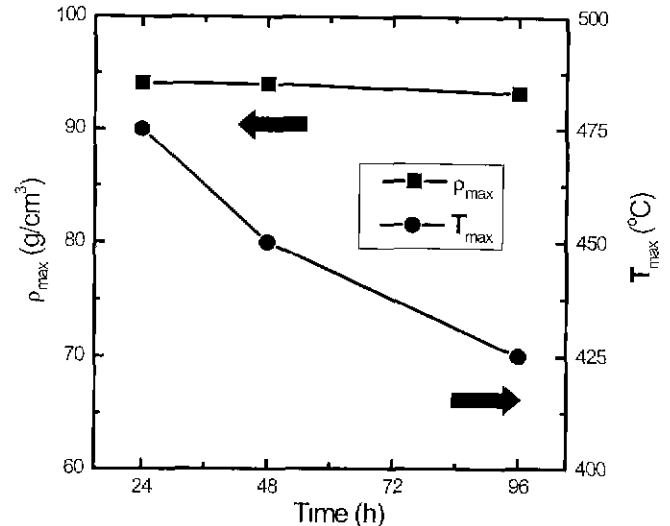


Fig. 3. Variations of maximum relative density (ρ_{\max}) and ρ_{\max} 's temperature (T_{\max}) of glass-alumina specimens as a function of ball milling time.

Fig. 3에는 유리분체의 분쇄시간에 따른 최대 치밀화를 나타낸 소결온도와 그 경우의 상대밀도 변화를 나타내었다. 최대 치밀화에 도달했을 때의 상대 밀도는 사용된 유리분체의 분쇄시간이 24시간, 48시간 그리고 96시간인 경우에 각각 $94.1 \pm 0.8\%$, $94.0 \pm 0.9\%$ 그리고 $93.2 \pm 0.5\%$ 를 나타내어 분쇄시간에 관계없이 비슷한 값을 나타내었다. 일반적으로 고상 소결체에서 고립기공이 형성되는 것은 소결모델에 따라 약간 달라질 수 있지만 대부분 93~96% 범위에 있는 것을 고려할 때 이들 값과 일치함을 알 수 있다.¹⁷⁾ 한편 최대 치밀화 시의 소결온도는 유리분체의 분쇄시간에 따라 거의 직선적으로 감소하고 있다. 즉 24시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우 475°C에서, 48시간의 경우 450°C에서 그리고 96시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우 425°C에서 최대 치밀화를 나타내었다.

Fig. 4에는 24시간 분쇄한 유리분체를 사용하여 제조된 시편의 소결온도에 따른 미세구조 변화를 나타내었다. (a)는 450°C에서 소결한 시편의 미세구조 사진으로서 불규칙한 형상의 기공이 시편 내부에 존재함을 알 수 있다. 이러한 기공은 유리가 점성유동을 하여 혼합된 분체사이에 존재하는 공극을 채우는 과정에서 형성된 것으로 현재 평형 상태의 기공 형태를 나타내지는 못하고 있다. 왜냐하면 일반적으로 유리와 같이 등방적 계면특성을 갖는 재료 속에 존재하는 평형기공 형태는 구형으로 고려되기 때문이다.¹⁸⁾ 그리고 기공 내부에서 알루미늄분체도 일부 관찰되는데 이 또한 유리의 점성유동이 충분히 진행되지 못했음을 나타내고 있다. (b)는 475°C에서 소결한 시편으로 (a)에서 존재하였던 불규칙한 형상의 기공들이 소결온도가 증가함에 따라 평형형태인 구형으로 변화되고 있음을 알 수 있다. 사진에 관찰된 기공의 갯수는 $(1.70 \pm 0.03) \times 10^7$ 개/cm²를 나타내었다. 그

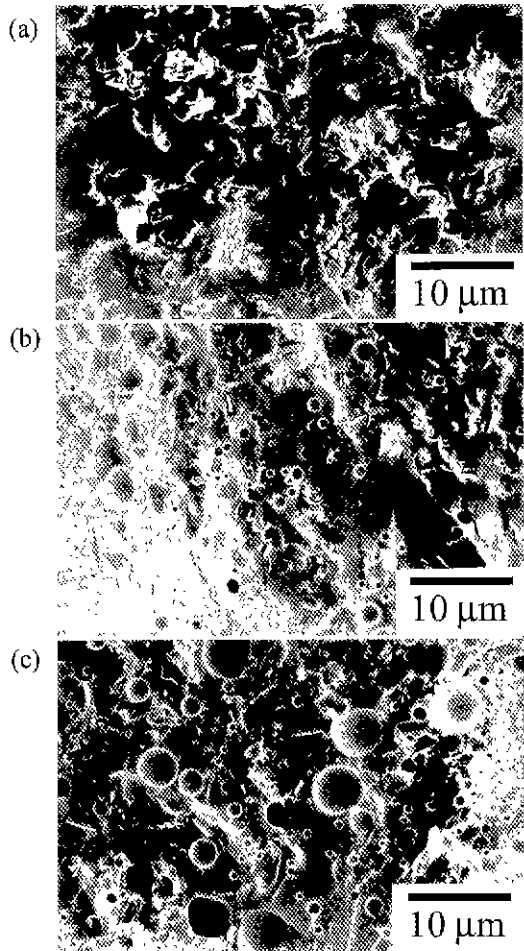


Fig. 4. Microstructures of glass-alumina specimens sintered at (a) 450°C, (b) 475°C and (c) 500°C. The used glass powders were ball milled for 24 h.

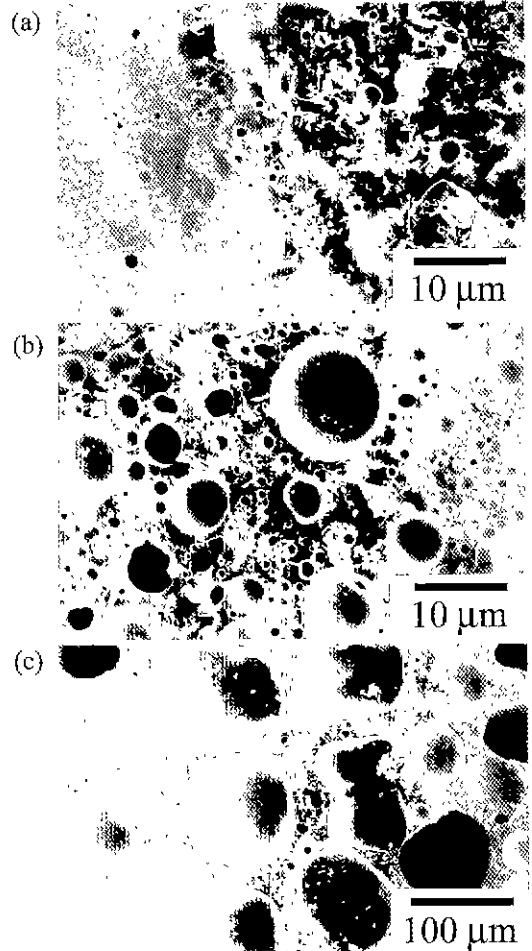


Fig. 5. Microstructures of glass-alumina specimens sintered at (a) 450°C, (b) 475°C and (c) 500°C. The used glass powders were ball milled for 96 h.

리고 (c)는 500°C에서 소결한 것으로 (b)에서 관찰된 기공보다 다소 팽창된 모습을 관찰할 수 있는데 기공의 갯수는 $(1.30 \pm 0.27) \times 10^7$ 개/cm²를 나타내었다. (b)와 (c)의 기공갯수를 비교해 보면 소결온도가 올라감에 따라 기공이 합쳐하여 감소한 것을 알 수 있다.

Fig. 5에는 96시간 분쇄한 유리분체를 사용한, 즉 미세한 유리분체를 사용하여 제조한 시편의 소결온도에 따른 미세구조 변화를 나타내었다. (a)는 450°C에서 소결한 시편의 미세구조 사진으로서 이미 대부분의 기공은 구형의 형상을 가지는 고립기공으로 존재함을 알 수 있는데 사진에 관찰된 기공의 갯수는 $(3.30 \pm 0.67) \times 10^7$ 개/cm²를 나타내었다. (b)는 475°C에서 소결한 시편으로서 450°C에서 소결한 시편의 기공보다 팽창한 모습을 보이며 기공의 갯수는 $(3.00 \pm 0.53) \times 10^7$ 개/cm²를 나타내었다. (c)는 500°C에서 소결한 시편으로서 기공의 직경이 $70 \pm 40 \mu\text{m}$ 로 나타나 상당히 팽창한 것을 알 수 있는데, 기공의 갯수는 $(1.30 \pm 0.20) \times 10^4$ 개/cm²로 나타나 기공의 합체가 상당히 이루어진 것을 알 수 있다.

지금까지의 실험 결과는 사용된 유리분체의 입자크기가 미세할수록 최대 치밀화를 이루는 소결온도는 낮아지고, 동시에 최대 치밀화를 이룬 소결온도보다 높은 온도에서 소결하는 경우 기공팽창 즉 과소결이 유발되는 것으로 요약된다.

첫째 최대 치밀화를 이루는 온도가 사용된 유리분체의 크기에 따라 변화되는 것은 소결 구동력과 치밀화 시 입자사이의 목성장 및 기공 채움에 필요한 물질이동의 거리의 개념으로 고려될 수 있다. 치밀화의 구동력은 외부압력이나 화학반응이 없을 때 입자의 곡률 반경으로 표현되는데 곡률 반경이 작아지면, 즉 입자크기가 작아질수록 치밀화의 구동력은 증가하게 된다. 96시간 분쇄한 유리분체의 경우 입자크기가 작기 때문에 곡률 반경도 작아서 보다 큰 소결구동력을 가져 낮은 온도에서도 치밀화가 일어나게 된다. 그리고 입자크기의 변화는 치밀화 시 입자사이의 목성장 및 기공 채움에 필요한 물질이동의 거리 또한 변화시키는데, 물질이동의 거리는 입자반경과 직선적인 관계에 있다. 입자크기 변화에 따른 소결속도의 변화는 구동력과 물질이동 거리

를 동시에 고려하여 Herring의 scaling law¹⁹⁾와 동일하게 유도할 수 있는데, 소결의 메카니즘이 점성유동인 경우는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.²⁰⁾

$$\text{Sintering rate} = \frac{A}{\eta G}$$

이때 A는 상수이고, η 는 점도이며, G는 입자크기이다. 여기서 입자크기가 작을수록 소결속도가 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 본 실험에 사용된 유리-알루미나 복합체에서는 유리분체의 부피분율이 70 vol%로서 충분히 크기 때문에 소결과정을 점성유동 기구로 고려하는데 무리가 없을 것으로 추정된다.

둘째 최대 치밀화를 갖는 온도 이상에서 소결하는 경우 치밀화가 저하되는 과소결 현상은 유리분체 표면에 흡착된 물질에 의한 기체발생과 포획된 기공의 합체에 의한 기공팽창 두 기구와 관련된 것으로 고려되었다. 즉 유리분체는 소성시 입자사이의 목성장으로 치밀화를 하게 되며 소결 진행과 아울러 기공은 고립되게 된다. 이때 포획된 기체가 확산하기 어려운 경우에는 고립기공의 소멸은 어렵게 된다. 따라서 급격한 기공팽창 현상은 유리분체 표면에 흡착된 물질이 완전히 연소되지 않은 상태에서 소결이 진행되어 고립기공 내에 포획된 다음 소결온도가 증가함에 따라 기체를 발생시켜 일어난 것으로 보여진다.¹⁰⁾ 동시에 조직 속에서 팽창하는 각각의 기공들은 이웃하는 기공과 만나서 합체도 유발될 수 있는데 합체 후의 기공의 부피는 곡률 반경의 증가에 따른 내부압력의 감소로 합체전의 기공의 부피보다 더욱 커지게 된다.

Fig. 6에는 흡착된 물질의 존재를 확인하기 위하여 24시간과 96시간 분쇄한 유리분체의 FT-IR 측정결과를 나타내었다. 분자의 공명에 의한 적외선 흡수로부터 유리분체 표면의 분자결합 상태를 알 수 있는데, 96시간 분쇄한 유리분체의 경우 파수(wave number) 3500 cm^{-1} 에서는 OH의 결합과 H₂O의 흡착을 나타내는 흡수대를, 1600 cm^{-1} 에서는 H₂O의 흡착만을 나타내는 흡수대를 관찰할 수 있다.²¹⁾ 그리

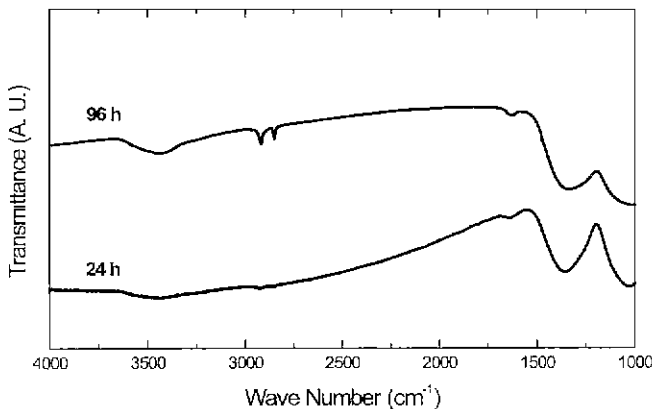


Fig. 6. FT-IR analysis of ball milled glass frit.

고 파수 2900 cm^{-1} 과 2800 cm^{-1} 에서는 CH의 결합을 나타내는 흡수대를 관찰할 수 있다. 한편 24시간 분쇄한 유리분체의 경우에는 96시간 분쇄한 경우에서 관찰되었던 흡수대가 아주 미미하게 나타난 것을 알 수 있다. 여기서 H₂O는 공기중의 수분으로부터 흡착된 것으로 보이며, OH와 CH는 불밀링 과정에서 에탄올에 의해 결합된 것으로 추정된다.

Fig. 7은 분쇄시간이 서로 다른 유리분체들의 TG 및 DTA 결과를 동시에 나타내었다. TG결과에 따르면 열처리 온도가 올라감에 따라 점차적으로 무게가 감소하다가 300°C 부근에서 급속한 무게감소가 관찰되었고, 450°C 이상에서는 무게변화가 미소하였다. 특히 유리분체의 분쇄시간에 따른 무게변화는 분쇄시간을 증가시킨 경우 더 많이 발생하였는데, 24시간, 48시간 그리고 96시간으로 증가함에 따라 0.5, 1.0, 그리고 1.8%로 질량감소 또한 증가하였다. 이렇게 분쇄시간이 증가함에 따라 무게감소가 큰 것은 입자크기가 작아져서 입자의 비표면적이 증가하기 때문에 흡착된 물질이 더 많이 존재한 것으로 보여진다. 또한 이들 유리분체의 DTA 결과에 따르면 세 경우 모두 작은 흡열 피이크가 130°C 부근에서 관찰되었고, 200°C와 300°C 부근에서 발열 피이크가 관찰되었다. Fig. 6에 나타난 결과를 고려해 볼 때 130°C의 흡열 피이크는 흡착된 H₂O나 유기물의 증발에 의한 것으로 보여지며, 200°C와 300°C 부근에서 나타난 발열 피이크는 유기물의 연소에 의한 것으로 보여진다.²²⁾ 특히 300°C 부근에서 나타난 발열 피이크는 TG결과와 급격한 무게감소 곡선과 관련된 것으로 나타나 유기물의 연소가 상당히 일어난 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 5에 나타낸 96시간 분쇄한 유리분체를 사용한 경우와 동일한 조건의 시편을 400°C에서 2시간 동안 유지시켜 흡착된 물질을 충분히 연소시킨 다음 500°C에서 10분간 소결한 시편의 주사전자현미경 사진이다. 이 시편의 상대밀도는 85.0±0.4%로 나타났는데 시편의 밀도가 40% 이하인 Fig. (5)의 (c)와 비교해보면 고립기공의 기체발생에

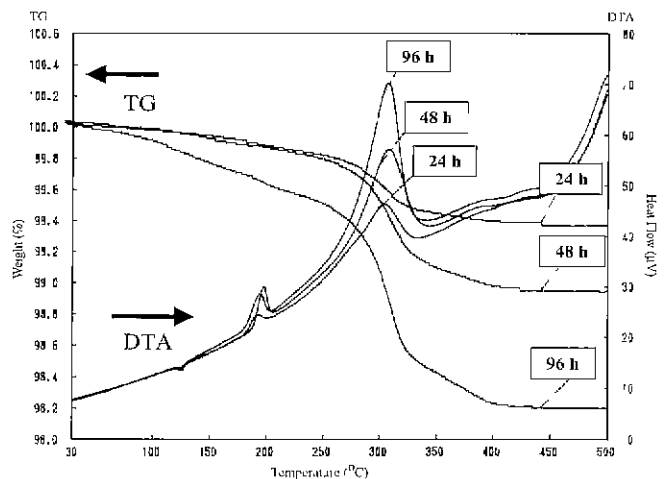


Fig. 7. TG-DTA analysis of ball milled glass frits.

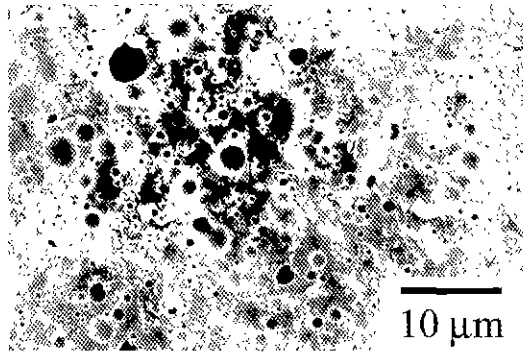


Fig. 8. Microstructure of glass-alumina specimen which was heat treated at 400°C for 2 h and then sintered at 500°C for 10 min. The used glass powder was ball milled for 96 h.

의한 팽창과 이에 따른 기공합체가 상당히 억제된 것을 알 수 있다. 따라서 과소결 현상은 흡착된 물질의 기체발생에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

저온 소성용 유리-알루미나 복합체 소결시 유리분체의 입자크기에 따른 소결거동은 다음과 같다. 유리-알루미나 복합체의 최대 치밀화 온도는 유리분체의 입자크기가 조대한 경우 최대 치밀화 온도는 증가하였고, 미세한 경우 감소하였다. 입자의 크기가 조대한 경우 곡률 반경에 의한 압력차가 작고, 소결 정도가 같게 되는데 필요한 물질이동의 양이 많아서 결과적으로 입자사이에 목성장이 더 느리게 진행되어 높은 온도에서 치밀화를 이루게 된다. 개기공이 소멸하여 고립화되는 온도는 유리분체의 입자크기가 작아짐에 따라 감소하였고, 최대 치밀화를 이루는 온도와 일치하였다. 최대 치밀화 온도보다 높은 온도에서 소결한 경우에 급격한 밀도의 감소현상을 나타내었는데, 유리분체의 입자가 미세한 경우에 보다 더 급격한 밀도의 감소를 나타내었다. 이것은 유리분체 표면에 흡착된 물질이 완전히 연소되지 않은 상태에서 소결이 진행되어 고립기공 내에 포획된 다음 소결 온도가 증가함에 따라 기체를 발생시키고, 동시에 기공합체가 이루어졌기 때문으로 해석하였다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. Y. Shimano, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizawa and T. Watari, "Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate," *IEEE Trans. Components Hybrids Manuf. Tech.*,

6. 382-388 (1983).
 2. B. Schwartz, "Ceramic Packaging of Integrated Circuits," pp. 1-44 in *Electronic Ceramics*, Ed. by L. M. Levinson, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1987.
 3. P. L. Bocko and R. K. Whitey, "Information Display," pp. 1045-1049 in *Engineered materials handbook*, vol. 4, Ed. by The Materials Information Society, 1991.
 4. C. J. Hudecek, "Sealing glasses," pp. 1069-1073 in *Engineered materials handbook*, vol. 4, Ceramics and Glasses Ed. by The Materials Information Society, 1991.
 5. M. Kunugi, N. Soga and A. Konishi, "Mechanical Properties and Microstructure of Glass-Ceramic Composite (Part 2)," pp. 97-104, *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shor eikai Kenkyu*, vol. 24, Japanese Ceramic Society, 1972.
 6. P. S. Nicholson, "Crack Paths and the Toughening of Brittle Materials by Second-Phase Particles," *High Temp. Sci.*, 13, 279-297 (1980).
 7. R. R. Tummula, "Ceramic and Glass Ceramic Packaging in the 1990's," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), 895-908 (1991).
 8. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, pp. 334-336, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
 9. R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models," *J. Appl. Phys.*, 32(5), 787-792 (1950).
 10. W. D. Kingery, "Implications of Sintering Theories with Regard to Process Controls," *Transactions of the VIIIth International Ceramic Congress*, 461-471 (1960).
 11. 이정훈, 유리공학, pp. 109-112, 청문각, 서울, 1996.
 12. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, vol. 2, pp. 205-206, John Wiley & Sons, New York, 1976.
 13. J. H. Jean and T. K. Gupta, "Liquid-phase Sintering in the Glass-cordierite System," *J. Mater. Sci.*, 27, 1575-1584 (1992).
 14. J. H. Jean and T. K. Gupta, "Liquid-phase Sintering in the Glass-cordierite System: Particle Size Effect," *J. Mater. Sci.*, 27, 4967-4973 (1992).
 15. 구기덕, 오근호, "유리 프리트의 연화점이 저온소성용 글라스세라믹 복합체의 소결거동에 미치는 영향," *한국결정성장학회지*, 8(4), 619-625 (1998).
 16. D. M. Mattox and J. H. Robinson, "Chemical Durability of Lead-Oxide-Based, Thick-Film Binder Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(5), 1189-1192 (1997).
 17. S. T. Kwon and D. Y. Kim, "Effect of Sintering Temperature on the Densification of Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(4), C-69-C-70 (1987).
 18. R. J. Stokes and D. F. Evans, *FUNDAMENTALS OF INTERFACIAL ENGINEERING*, pp. 479-481, WILEY-VCH, New York, 1997.
 19. C. Herring, "Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena," *J. Appl. Phys.*, 21, 301-303 (1950).
 20. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, pp. 383-389, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
 21. 이정훈, 유리공학, pp. 280-282, 청문각, 서울, 1996.
 22. 이경희, 이병하, 이현식, 오부근, "출-겔법에 의한 실리카 유리의 제조와 DCCA로서의 Glycerol의 영향," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 25(5), 479-487 (1988).