

直接 結合方法에 依한 Glass-Ceramics 과 金屬의 接合

金 煥, 李 起 剛

서울工大 오업과

(1981年5月4日 接受)

Direct Sealing Glass-Ceramics to Metal

Hwan Kim and Ki Kang Lee

Dept. of Ceramic Eng., Seoul National University

(Received May 4, 1981)

ABSTRACT

Glass-ceramics possessed a number of characteristics which suggested their use for sealing to metals. The choice of particular glass-ceramics compositions for this application is governed by various factors, including workability of the glasses, thermal expansion characteristics and the matching of these to appropriate metals. Other properties, such as mechanical strength, determined the performance of glass-ceramics to metal seals.

The purpose of the present study was to investigate direct sealing behaviour of copper to $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ system glass-ceramics. The design of the seal was a concentric seal which might contribute to the strong bond formation by providing compressive stress during thermal excursions. Tensile strengths of sealing layers were measured by Instron test machine. The layers were examined by electron probe microanalyzer.

Cryocrystallization rate was increased with the amount of ZnO or Li_2O , and ZnO increased the sealing strength, but Li_2O lowered it.

Sealing mechanism was due to the formation of metal oxides, which acted as binder between copper and glass-ceramics.

The nickel-plated copper seal with 10% Li_2O and 30% ZnO was the most strong seal, and its sealing strength was more than $56\text{kg}/\text{cm}^2$.

1. 緒 論

Glass-ceramics 는 絶緣性이 좋을 뿐만아니라 여러 形態로 쉽게 成形할수 있고 價格도 저렴하여 이를 金屬과 接合시켜 真空管, 整流 diode 및 半導體用 端子等에 實用化하고 있다^{1,2)}. 從來 세라믹스와 金屬의 接合에는 sintered metal powder 法, 活性金屬法 및 solder glass 法等 간접結合 方法^{3,4)}이 主로 利用되어 왔으나 이들은 金屬化過程(metallizing)을 거쳐야 하므로 그 工程이 매우 번잡한 短點이 있다. 反面 直接結合 方法은 이리한 過程을 생략할 수 있어 工程은 간단하지만

金屬과의 反應성이 낮아 接合에 多少 어려운 點이 있다. 그러나 cermet 等複合材料의 發展과 함께 酸化物과 金屬과의 界面反應 및 glass-ceramics의 性質에 따른 微細構造의 變化는 研究^{5,6,7,8)}로 熱膨脹係數 및 結晶化過程의 부피變化를 조정할수 있게 됨에 따라 金屬과의 直接結合 方法이 最近 注目을 받게 되었다.

本研究에서는 直接結合 方法으로 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系의 glass-ceramics 와 金屬(Cu)과의 接合을 實驗하였으며 EPMA 및 X-線回折分析等을 通하여 接合部分의 元素分布狀態 및 中間層의 顯微構造와의 연관성等에 關하여 檢討를 하였다.

2. 實驗方法

2-1 試 料

Glass-ceramics 的 出發原料로는 고도 和光純藥(株)製의 1 級 試藥을 使用하였으며 接合金屬인 구리의 热膨胀係數($165 \times 10^{-7} \text{cm}/\text{cm}^{\circ}\text{C}$)를 考慮하여⁴⁾ Table 1 과 같은 組成比로 混合하였다. 또한 一部 組成은 結晶造核剤로서 환원 분위기에 영향을 받지 않는 P_2O_5 를 添加하였다. 各 組成의 組合物은 1300°C 에서 1 時間 동안 均一하게 용용시킨 다음 水中에 急冷시켜 유리를 만들고 이를 200mesh 以下로 粉碎하였다. 한편 구리는 concentric seal로 하기 위해 Fig. 1 과 같은 모양으로 加工한 다음 表面의 酸化物 피막 및 有機物을 除去할 目的으로 #1200의 연마지로 연마한 後 아세톤과 메칠알코올로 充分히 세척하여 乾燥하였다. 그中 一部는 watt's bath⁵⁾에서 約 $10\mu\text{m}$ 두께의 Ni 도금을 하여 2種類의 金屬 試料로 준비하였다.

Table 1. Chemical composition of glass-ceramics (wt. %)

Composition Sample No.	SiO_2	Li_2O	ZnO	K_2O	P_2O_5
1-1	80	10	10	—	—
1-1a	76.2	9.5	9.5	2.9	1.9
1-2	70	10	20	—	—
1-2a	66.7	9.5	19	2.9	1.9
1-3	60	10	30	—	—
1-3a	57.1	9.5	28.6	2.9	1.9
2-1	70	20	10	—	—
3-1	60	30	10	—	—

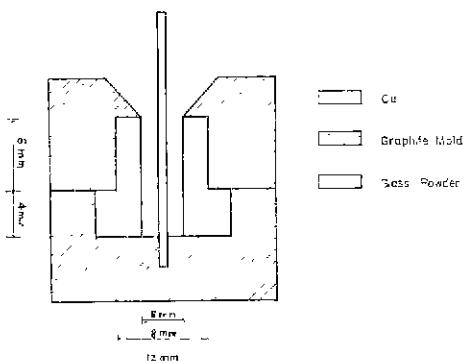


Fig. 1 Schematic representation of concentric seal

2-2 热處理

구리金屬 그 自體로는 glass-ceramics 와 接合이 어

려우므로 酸化物의 피막을 만들기 위해 空氣中에서 930°C 로 유자된 電氣爐에 5 分間 넣었다가 바로 끼내어 冷却시킴으로써 酸化層은 形成되었다. 이와같이 준비된 試料는 Fig. 1에서와 같이 金屬을 黑鉛블드에 놓고 그속에 유리粉末을 繼密하게 채운뒤, Fig. 2의 분위기 電氣爐에 넣어 N_2 가스中에서 1050°C 까지 升溫하여 유리가 充分히 流動性를 갖게되어 wetting이 이루어지게 한後 550°C 로 溫度를 낮추어 1時間동안 結晶核을 生成시키고 다시 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度로 850°C 까지 升溫하여 1時間 유지시켜 結晶화를 시킨다음 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 速度로 천천히 冷却하였다.

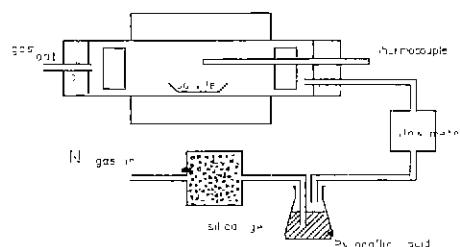


Fig. 2 Sealing furnace

2-3 測定

유리의 結晶화 溫度를 檢測하기 위하여 DTA 分析을 하였으며 热處理後의 Glass-ceramics에 對해 X-線回折分析과 SEM으로 檢討하였다. 한편 Instron으로 測定한 引張強度의 弼을 接合強度로 取하였으니 接合界面部分의 元素分布 狀態를 EPMA로 測定하여 接合機構에 對하여 考察하였다.

3. 結果 및 考察

3-1 DTA 分析

Fig. 3에 各試料의 組成에 따른 示差熱分析 曲線을 나타내었으며 各組成의 유리軟化 溫度는 대략 900°C 前後임을 確認하였다.

3-2 微構造

Fig. 4에 代表的인 試料의 X-線回折分析 結果를 圖示하였다. 1-1試料의 경우 Zn_2SiO_4 (willemite) 結晶이 主 peak를 나타내며 그밖에 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 가 存在하는 데 이는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系 glass-ceramics에서 生成하는 結晶에 關하여 研究한 Morrell의 結果¹⁰⁾와 잘一致하고 있다. 그러나 1-1試料보다 ZnO 의 농이 增加된 1-3試料는 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 가 主結晶이었으며 Li_2O 의 농이 增加한 3-1試料에서는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 및 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 가 主結晶으로 나타나 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系에서 組成變化에 따라

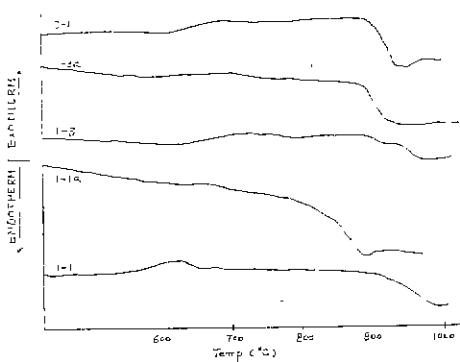


Fig. 3 DTA curves of $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ system glass

生成되는 主結晶의 種類가 크게 變化함을 알 수 있다.

한편 Fig. 5는 이들 各 試料를 2% HF 溶液에 15秒間 etching 后 走査電子顯微鏡으로 관찰한 寫眞으로 1-1試料(Fig. 5a)는 典型的인 柱狀의 willemite 主結晶과 함께 寫眞 위部分에 약간의 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 結晶이 보여진다. 1-3試料는 球形의 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 結晶이, 그리고 3-1試料는 가느다란 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶이 길게 成長하고 그 밑에 球形의 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 結晶이 나타나 있어 X-線回折分析結果에서 나타난 主結晶과 서로一致하는結果를 보이고 있다. 또한 모든 試料의 관찰에서 etching으로 因해 끊은 간격이 形成된 것으로 보아 熱處理过程中 結晶화하지 못한 珠류 유리가 結晶粒子들 사이

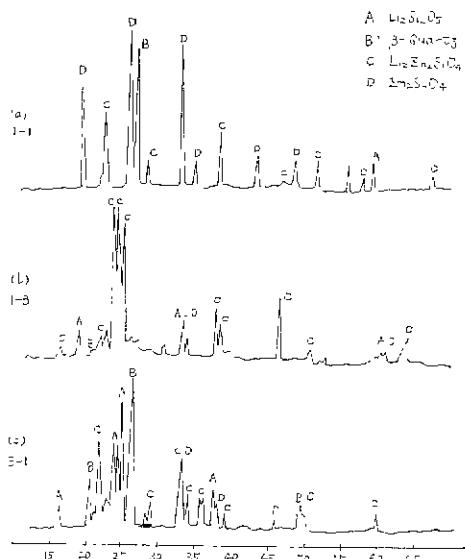


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of glass-ceramics

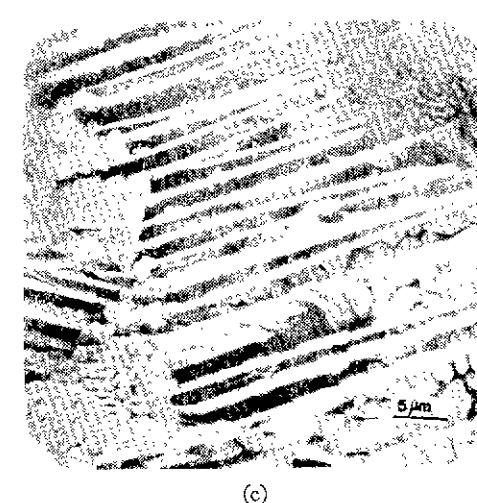
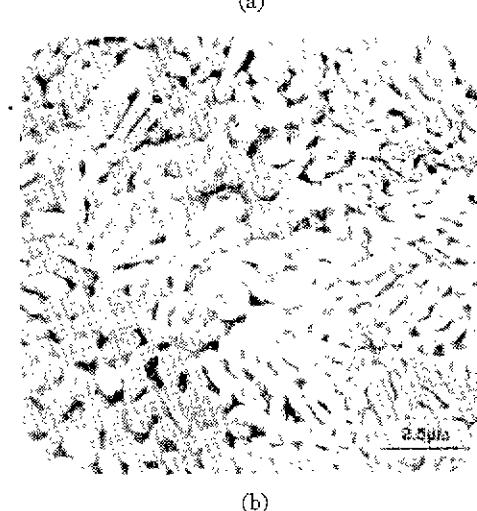
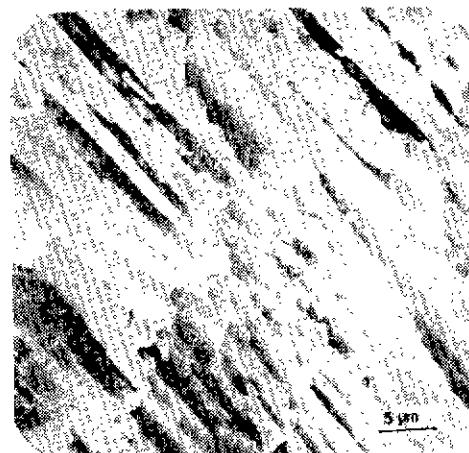


Fig. 5 SEM Photographs of etched glass-ceramics

Table. 2 Seal strength of copper to glass-ceramics (kg/cm^2)

Sample No. Metal	1-1	1-2	1-3	1-1a	1-2a	1-3a	2-1	3-1
Cu	29.9	33.1	—	23.6	35.0	36.3	31.5	24.5
Ni Plated Cu	31.2	42.3	38.2	21.6	36.3	56.0	32.8	26.7

에一部存在하였던 것으로推定된다.

3-3 接合強度

接合된試料의 引張強度를 測定한結果를 Table. 2에 정리하였다. 1-3a試料의 接合強度가 가장 커으며 이에 比하여 3-1, 1-1試料等의 強度가 훨씬 낮게 나타났다. 같은 유리의 組成일 경우는 Ni를 도금한 Cu가 도금하지 않은 Cu보다多少 높은 接合強度를 나타내었다.

Glass-ceramiss는 유리 matrix 안에 結晶이 分布되어 있는 形態이므로 韻性質, 強度等이 이들의 混合理論에

依하여 諸測될수 있으며 SEM寫眞에서도 이미 관찰한 바와 같이 1-3試料의 경우는 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 의 작은 結晶들이 細密하게 分散되어 있으나 3-1 및 1-1試料의 微構造寫眞에서는 ZnSiO_4 나 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 結晶들이 成長과 함께 matrix인 粘土 유리組成과 均一하게 分布되어 있지 않음으로 因해 接合強度가 低下된 것으로推定된다. 한편 Frieman과 Hench⁵⁾는 800°C以下에서 結晶화된 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 는 母유리보다 強度가 크지 않음을 認証하였다. 本實驗에서도 特히 3-1試料는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 가 主結晶인 것으로 볼 때 이것이 強度를 低下시킨 또 다른原因의 하나로推定된다.

3-4 EPMA分析

Fig. 6은 Cu에 Ni를 도금하여 酸化處理를 한後 여기에 1-3組成의 유리를 緊合시킨試料에 對하여 O tracer를 利用하여 界面의 수직方向으로 酸素의濃度를 測定한結果로서 Cu와 glass-ceramics 사이의 界面에 約 8μm 두께의 Ni酸化物層이生成되었음을 認証할 수 있었다.

Fig. 7은 Cu 및 Ni을 도금한 Cu를 酸化處理하여 1-2組成의 glass-ceramics를 緊合시킨 다음 그接合部分의 微少部分에 對하여 各元素의 分布狀態를 알아보기 위하여 緊合界面에 對하여 수직方向으로 electron probe를 走査하여 檢討한結果이다. Fig. 7(a)는 Ni을 도금하지 않은 Cu와 1-2組成의 glass-ceramics를 緊合시킨試料(C1-2)로서 極히 적은量이지만 glass-ceramic의 Si가 Cu側으로擴散되었고 이에對應하여 金屬側의 界面附近에서 Cu의濃度가 감소하고 있는 경향을 보이고 있다.

한편 Fig. 7(b)는 Ni을 도금한 Cu와 緊合시킨試料로(N1-2) Cu層表面에 Ni의 도금에 起因하는 界面부근에서의 Ni濃度變化를 살펴본 것이다. Ni는 Cu側 및 glass-ceramics側으로 各各數 μm程度擴散하고 있음을 보여 주었으며 C1-2試料에서와 같이 界面부근에서 Cu 및 Si는 서로 反對側 direction으로擴散에 依한濃度變化가 일어나지 않았다. 따라서 이러한結果로 미루어 볼 때 C1-2의 경우는 CuO層을 介在한 Glass-ceramics와 金屬(Cu)과의 直接結合이며 N1-2의 경우는 Ni의酸化物이 Cu 및 glass-ceramics으로의擴散

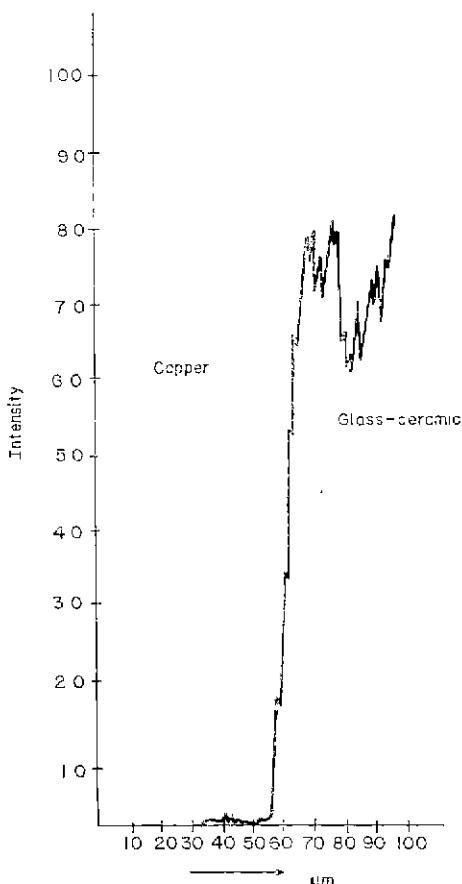


Fig. 6 Concentration distribution of O in the sealed part by EPMA.

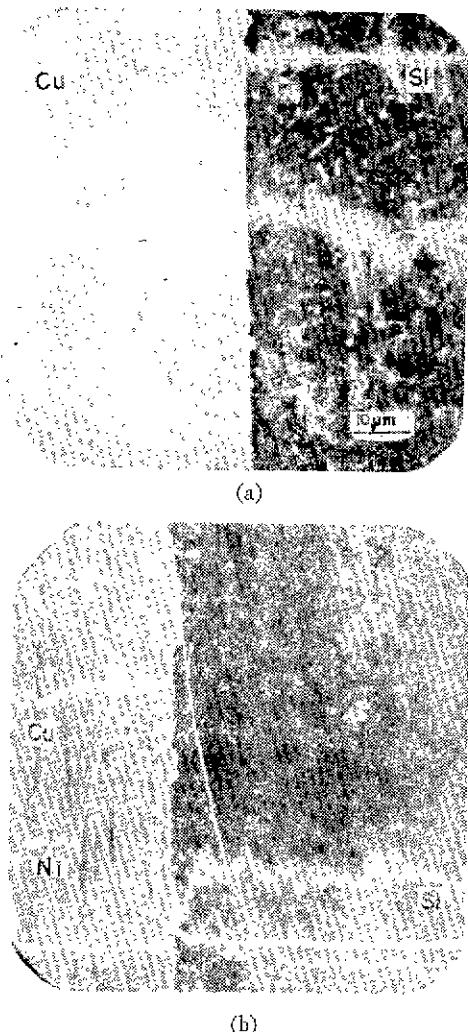


Fig. 7 Diffusion aspects of elements in the sealed part.

으로 因해 結合이 이루어진 것으로 이들의 酸化物層이結合에 重要할 역할을 한 것으로 推定된다. 한편 N1-2試料의 경우는 界面에서 NiO層과 glass-ceramics의 SiO₂가 反應하여 2NiO·SiO₂ (Nickel Olivine)의 中間生成物를 기대할 수도 있으나 本實驗에서는 確認되지 않았다.

4. 結論

直接結合 方法으로 Li₂O-ZnO-SiO₂系 glass-ceramics와 Cu를 1050°C의 결소분위기 中에서 接合實驗을 하였다. glass-ceramics의 热的舉動과 相變化를 DTA 및 X-線回折分析으로 檢討하였으며, 界面의 接合強度測

定과 아울러 EPMA로 接合部分의 舉動에 對하여도 관찰하였다.

本實驗에서 얻어진 結果를 정리하면 다음과 같다.

(1) Li₂O-ZnO-SiO₂系에서는 主로 Zn₂SiO₄, Li₂ZnSiO₄ 및 Li₂Si₂O₅等의 結品이 生成되며 組成比에 따라 生成되는 主結晶이 크게 變化한다.

(2) 本實驗에서 接合強度는 結晶相의 種類와 이들의 成長 및 分布가 영향을 주는 것으로 推定되며, 같은 유리의 組成에서는 Ni를 도금한 Cu가 도금하지 않은 Cu보다 比較的 높은 強度를 나타내었다.

(3) Cu와 glass-ceramics의 接合은 CuO層을, 그리고 Ni를 도금한 경우는 NiO層을 介在한 直接結合으로 이들의 酸化物層이 結合에 重要한 역할을 한 것으로 推定되며, 界面에서의 中間層의 生成物는 確認되지 않았다.

감사의 글

本研究는 1980年度 產學協同研究助成費로 이루어졌으며 이에 감사를 드린다.

參考文獻

- 1) J.C. Swarenengen and R.J. Eagan, "Mechanical properties of molybdenum-sealing glass-ceramics" *J. mat. Sci.*, **11**, 1857-1866 (1976).
- 2) Douglas, M. Mattox, Joseph W. Toth, "Method of forming a Glass-Ceramic to Metal Seals" U. S. Patent. 3, 864, 112 (1975).
- 3) J.T. Klomp, "Recent Developments for Bonding ceramics to Metal" *Powder Metallurgy International*, **3**(3) 142-194(1971).
- 4) P.W. McMillan, B.P. Hodgson & G. Partridge, "Sealing Glass-ceramics to Metals" *Glass Technology*, **7**(4) 121-127 (1966).
- 5) S.W. Freiman, L.L. Hench, "Effect of Crystallization on the Mechanical Properties of Li₂O-SiO₂ Glass-ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (2) 86-90 (1972).
- 6) D.P.H. Hasselman and R.M. Fulrath, "Proposed Fracture Theory of a Dispersion-Strengthened Glass Matrix" *ibid* **49**(2) 68-72 (1966).
- 7) D.P.H. Hasselman and R.M. Fulrath, "Micromechanical stress concentrations in Two-Phase Brittle Matrix ceramic Composites" *ibid* **50**(8) 399-404 (1967).
- 8) N. Miyata, H. Jinno, "Theoretical Approach

- to the Fracture of two-phase Glass-Crystal composites," *ibid* 7 973-982 (1972).
- 9) H.G. Lefort, A.L. Friedberg., "Quantitative High-Temperature Oxidation of Procelain Enamelled Iron." *J. Am. Cer. Soc* 4(6) 216-226 (1958).
- 10) R. Morrell, K.H.G. Ashbee, "High Temperature Creep of Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramics" *J. Mat. Sci.*, 8, 1253-1270 (1973).