

研究論文

알루미나의 순도에 따른 알루미나와 실리케이트계 유리와의 젖음성에 관한 연구

안 병 국*

A Study on Wettability of Silicate Glasses on the Different Impurities in Alumina Substrates

B. G. AHN*

key words : wettability (젖음성), alumina (알루미나), silicate glass (실리케이트계 유리), solder (솔더), joining (접합), sessile drop method (정적법), contact angle (접촉각), work of adhesion (부착일), time of devitification (실투시간)

Abstract

This investigation was performed to collect fundamental informations concerning the behavior of glass solders on ceramic joining process. The wettability of glasses on two types of alumina was evaluated by sessile drop method. $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ system glasses were selected as solder glasses, and alumina that have different purities were used for substrate materials. It is indicated that contact angles of glasses on 99% purity of alumina substrate do not change as increasing time at elevated temperature, however the contact angles on the 92% purity of alumina substrate exhibit the strong time dependency. The time-dependent property on 92% alumina was due to the interlayer reactions occurred between the glass solder and impurities on the substrate.

1. 서 론

세라믹스와 금속, 세라믹스와 세라믹스의 접합은 세라믹스가 공업적으로 이용되기 위한 실용적인 관점에서 중요한 기술^{1,2)}이다. 세라믹스와 금속

의 접합은 두 재료가 가지는 단점을 극복하기 위해, 또한 세라믹스와 세라믹스의 접합은 세라믹스에 가공성을 부여하는 수단으로 필요하다.

세라믹스의 접합은 그 사용목적이 다양하고 관여하는 성분, 형상도 다양하므로 용도에 따라 접합방법이 달라지게 된다. 예를 들면 고상가압법은

※ 1998년 3월 17일 접수

* 정희원, 전북대학교 공과대학 국제지원사업단/신소재개발연구소

고온, 고압에서 행해지므로 치밀한 접합체를 얻는데는 적합하지만 복잡하고 큰 부품을 생산하는데는 적합하지 않다. 활성금속법은 세라믹스의 접합에 가장 많이 사용되는 방법으로서 대형 부품의 제작에도 적합하지만 솔더(solder)의 조성과 용점에 제한이 있어 내열성이 요구되는 부분에 적합하지 않다. 이에 반하여 압력을 가하지 않고서도 복잡한 형상에도 응용이 가능하며 선택할 수 있는 조성의 폭이 넓어 용점, 열팽창계수, 점도 등의 접합특성을 제어하기 쉬운 접합방법으로 유리를 솔더로 사용하는 방법(glass brazing, grazing)이 있다. 그 레이징(grazing)법은 세라믹스나 금속의 접합에 자주 채용되고 있는데 그 예로서는 IC 패키지의 봉지재, 각종 기밀단자의 유리밀봉(glass seal) 등이 있다. 그러나 이들은 저온용 솔더로서 실용화되어 있을 뿐이고, 고온용 솔더로서 연구^{3,4)}된 예도 아주 드물다.

따라서 본 연구에서는 SiO₂-CaO-Al₂O₃계 유리를 알루미늄 접합의 솔더로 사용하기 위한 기초연구로서 알루미늄의 순도가 다른 2종류의 알루미늄을 준비하여 알루미늄과 실리케이트계 솔더의 젖음성을 파악하였다. SiO₂-CaO-Al₂O₃계는 내화물의 주요 구성성분으로 비교적 낮은 공정점을 가지고, 열팽창계수도 알루미늄과 비슷한 조성이 존재하는 것에 착안하였다. 원주형의 실리케이트(silicate)계 유리를 평평한 알루미늄 기판위에 놓고 온도와 시간을 변화시키면서 그 형태를 정적법(sessile drop method)으로 관찰하였다. 이러한 방법으로 접촉각 및 표면장력, 부착일 등을 구하여 알루미늄과 유리의 젖음성을 평가하고, SiO₂-CaO-Al₂O₃계 유리와 알루미늄의 젖음성(wettability)과 화학반응과의 관계를 검토하였다. 이 젖음성은 접합계면의 접착성을 추정하는데 매우 중요한 인자로서, 세라믹스의 접합뿐만 아니라 복합재료의 제조에서도 유용하게 이용될 수 있다.

2. 실험방법

평활한 고체의 표면위에 액적을 놓으면 그 형상은 기상/액상, 기상/고상, 액상/고상 사이에 작용하는 계면장력(interfacial tension) γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL} 과 액적의 정수압의 균형으로 결정되어진다. 그중에서 γ_{LV} 과 γ_{SL} 사이의 각, 즉 기상, 액상, 고상이 접하는 점에서 액상의 표면에 대한 접선과 액상과 고상간

에 경계선이 이루는 각을 접촉각(contact angle ; θ)이라 하고 이 각도의 크기에 의해 젖음의 정도를 나타낸다. 이러한 기상, 액상, 고상이 접촉하는 점에서 계면장력의 사이에는 역학적인 평형 조건으로부터 아래와 같은 Young의 식이 성립한다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (1)$$

또한 액상과 고상간의 부착일(work of adhesion)은 액상과 고상을 등은 가역적으로 분리할 때 필요한 일, 즉 부착일 Wad로 평가되어 (2)식이나 (3)식으로 표시될 수 있다.

$$Wad = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

$$= \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

(3)식에 의해 결국 액체와 고체의 부착일은 액체의 표면장력 γ_{LV} 와 접촉각 θ 로 규정될 수 있다. 특히 접촉각은 액상과 고상의 조합에 의해 결정되어지는 물성값이므로 접촉각이 90°를 경계로 하여 "젖는다(wetting)", "젖지 않는다(non-wetting)"라는 정성적인 표현을 사용하게 된다.

2.1 알루미늄과 솔더의 제조

본 연구에 사용된 알루미늄 및 솔더의 조성은 Table 1, 2와 같다. 알루미늄은 상압소결품을 사용하였으며, 솔더의 제조는 SiO₂, CaCO₃, Al₂O₃의 특급시약 분말을 이용하여 혼합한 후, 전기로에서 백금 도가니를 이용하여 공기중에서 가열 용융하여 급냉하였다. 솔더의 균질성을 확보하기 위하여

Table 1. Compositions of Aluminas used in the experiments.

Composition	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
wt%	99	0.5	0.3	-
	92	5.0	1.4	1.2

Table 2. Chemical compositions (wt%) of glasses used in the experiments.

Glass	Composition		
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
SCA-1	40	40	20
SCA-2	50	40	10

가열 용융 및 냉각조작을 3회 반복하였다. 최종 급냉과정에서 직경 10mm, 길이 40mm의 구리제 주형에 부어 냉각시켰다. 이 원주형 유리는 원형 저석을 이용한 선반으로 직경 3mm, 높이 2mm, 무게 약 0.04g의 원주형으로 가공하여 젖음성 실험을 위한 시료로 준비하였다.

2.2 젖음성 측정장치 및 측정방법

정적법(sessile drop method)에 의한 젖음성의 측정장치를 Fig. 1에 나타내었다. 선반가공한 원주형 슬더를 경면연마한 두께 1mm의 알루미늄 기판위에 놓고 대기중에서 적외선 복사 가열로를 이용하여 가열하였다. 적외선 복사 가열로는 열원인 적외선 램프의 열용량이 작기 때문에 온도제어의 시간 응답이 빠르고, 급속 가열에 적합하나, 반사경의 초점 심도가 낮아 로의 중심 5mm 안에서의 온도편차는 10℃ 정도로 전기로에 비해 큰 편이었다.

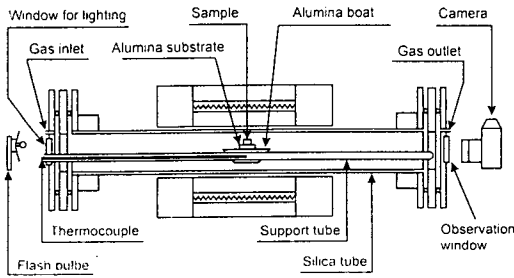


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for sessile drop method.

젖음성의 측정은 알루미늄 기판위에 유리원주를 얹어 놓고 설정한 온도까지 적외선 복사 가열로를 이용하여 50℃/min으로 승온한 후 시료의 형상을 촬영하는 방법을 사용하였다. 접촉각 및 시료의 형상은 촬영한 필름을 20배로 확대한 상을 이용하여 측정하였다. 이 때 접촉각이 90° 보다 작은 경우에는 액적의 형상으로부터 직접 구하였고, 90° 보다 큰 값에서는 Bashford와 Adams의 표와 식⁶⁾으로부터 접촉각을 구하였다.

또한 슬더 및 알루미늄의 열팽창 특성을 조사하였고, 젖음성의 측정이 끝난 시료의 단면을 SEM/EDX를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄의 순도에 따른 접촉각의 변화

Fig. 2에 순도가 99%인 알루미늄과 실리케이트계 유리를 사용하였을 때, 온도에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. 여기서 접촉각의 값은 시료 각각의 측정온도에 도달한 순간의 측정값을 사용하였다. Fig. 2으로부터 알 수 있는 바와 같이 SCA-1은 1450℃부터, SCA-2는 1400℃부터 급격히 알루미늄 기판위에 젖어가고 있다. 또한 접촉각이 큰 영역(100~130°)에서 SCA-2는 온도의 증가와 함께 접촉각이 서서히 감소하고 있으나, SCA-1은 1300℃까지는 서서히 감소하다가 1300~1400℃ 구역에서는 접촉각의 변화는 거의 없었다.

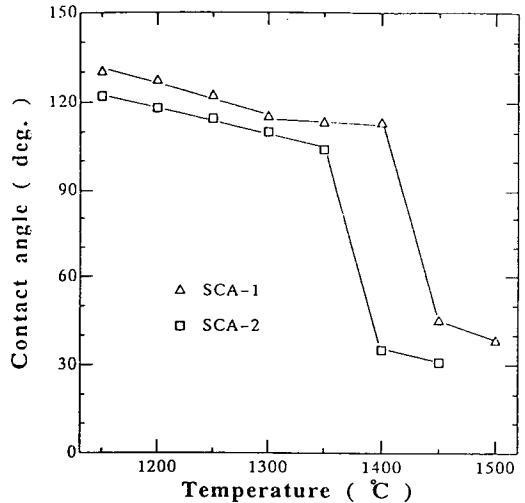


Fig. 2 Change of contact angle with temperature of two kinds of glasses on 99% alumina.

일반적으로 접합에 적합한 젖음성의 조건으로서 접촉각이 90° 이하가 바람직하므로, SCA-1은 1450℃ 이상, SCA-2는 1400℃ 이상의 온도가 양호한 접합체를 얻기 위한 조건이라고 할 수 있다.

Fig. 2에 나타난 접촉각의 값은 측정온도에 달한 순간의 값을 나타낸 것이므로 시간의 변화에 따른 접촉각의 변화를 조사할 필요가 있다. Fig. 3에 99% 알루미늄과 SCA-1을 사용하였을 때, 시간 변화에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. 접촉각은

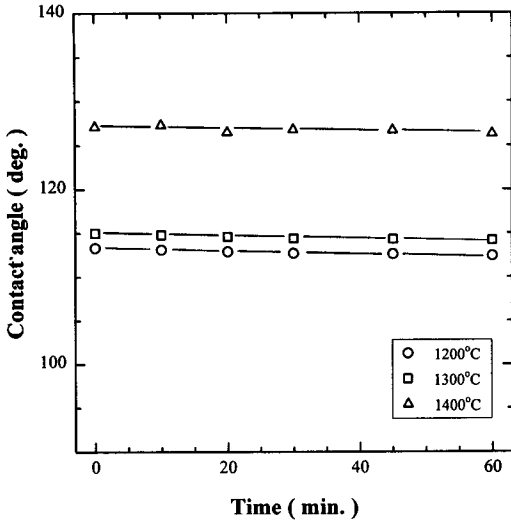


Fig. 3 Change of contact angle with time of SCA-1 glass on 99% alumina.

측정시간 범위에서는 거의 일정한 값을 유지하였다. 이와 같이 시간에 따라 접촉각이 변하지 않은 것은 알루미나와 유리 사이의 계면에서 화학반응이 일어나지 않았음⁷⁾을 의미한다. 또한 온도의 증가에 따른 접촉각의 감소는 1200~1300°C 사이보다 1300~1400°C 사이가 더 작았다.

접촉각의 시간 의존성을 조사할 때 알루미나 기판위의 일정 온도에서 유리가 실투되는 시간 (time of devitification)을 측정하였다. 여기서 실투 시간이라 함은 본 연구에 사용한 실리케이트계 유리 슬더가 투명성을 잃어버리는데 걸리는 시간을 말한다. 1200°C에서는 SCA-1, SCA-2 모두 60분 이내에 실투하지 않았으나 1300°C에서는 SCA-1은 15분후, SCA-2는 30분후에 실투하였고, 1400°C에서는 SCA-1은 1400°C에 도달한 시점에서 실투하였으나 SCA-2는 5분후에 실투하였다. 유리의 실투는 유리의 표면이 결정화되었기 때문에 생기는 현상⁵⁾으로서 실투된 시간으로 보아 SCA-1이 SCA-2보다 결정화되기 쉽다는 것을 알 수 있다. SCA-1의 경우 1300~1400°C에서 접촉각의 감소가 적었던 것은 승온중 1300°C를 넘는 온도에서 결정화가 시작되므로 이 결정들이 액체/고체의 계면과 액체 표면에 석출하여 유리의 표면 점도가 높게 되어 접촉각이 변화되기 어려웠을 것으로 생각된다.

다음은 알루미나의 순도가 92%인 기판을 이용하여 접촉각을 측정하였다. 온도에 따른 접촉각의 변화는 Fig. 2에 나타낸 알루미나의 순도가 99%인 경우와 거의 같은 값을 나타내었으나 접촉각과 시간과의 관계는 상당히 다른 양상을 보이고 있다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 측정온도가 1200°C일 때는 측정시간인 60분 이내에서는 접촉각이 변화하지 않았으나 1300°C에서는 시간의 경과에 따라 접촉각은 서서히 감소하였으며, 그 경향은 온도가 높아질수록 심했다. 이렇게 시간의 경과에 따라 접촉각이 감소하는 것은 순도 92%의 알루미나와 유리 사이에 화학반응이 진행하여 계면장력 γ_{sv} 이 감소되기 때문이라고 생각된다.

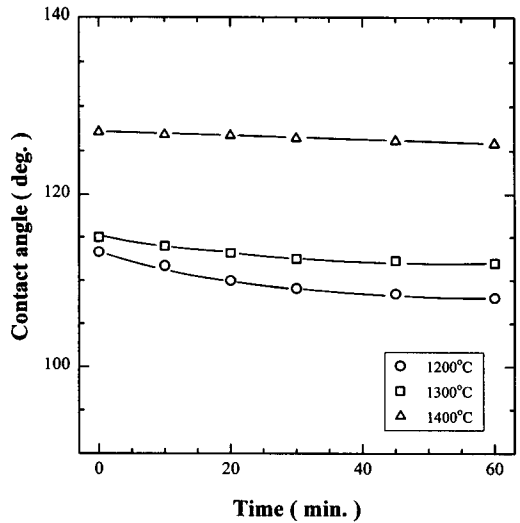


Fig. 4 Change of contact angle with time of SCA-1 glass on 92% alumina.

3.2 표면장력 및 부착일의 변화

접합계면에서의 물리적 의미의 접합성은 부착일로 평가될 수 있는데, 이 부착일은 접촉각과 표면장력으로부터 계산될 수 있다. 그러나 표면장력은 계면에서 화학반응이 일어나는 경우, 반응 정도에 따라 액적의 형상이 달라지게 되어 액적의 참 표면장력을 계산할 수 없게 된다. 따라서 본 연구에서 계산한 표면장력은 계면에서 반응이 일어나지 않았을 조건 즉, 측정 초기시간에 측정된 값을 사용하였다. Fig. 5에 유리의 표면장력의 측정결과를

나타낸다. 유리의 표면장력은 조성에 의해 상당히 다르나, SiO₂-CaO-Al₂O₃계 유리에서는 대략 400~600dyne/cm 정도라고 보고⁸⁾ 되어 있다. 본 연구에서 얻어진 표면장력은 400~500dyne/cm 범위로서 이 결과는 본 연구와 유사한 조성으로 실험한 加藤의 결과⁹⁾와 잘 일치한다. 또한 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 SCA-2의 표면장력이 SCA-1보다 약간 큰 값을 나타내었다.

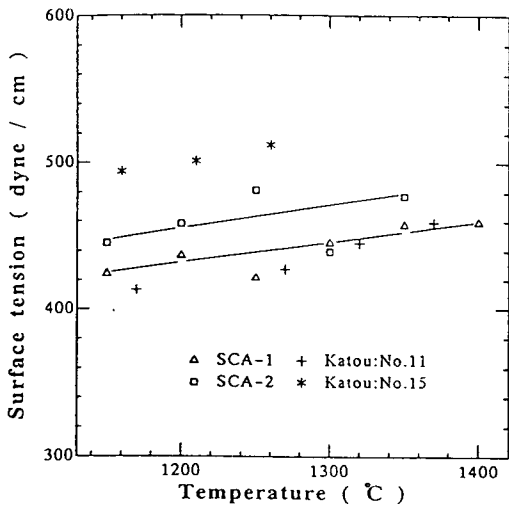


Fig. 5 Change of surface tension with temperature of two kinds of glasses on 99% alumina.

Fig. 6은 유리와 알루미늄 사이의 온도에 따른 부착일 값을 나타낸 것이다. 일반적으로 부착일의 값이 클수록 큰 접합강도를 가지므로¹⁰⁾ 접합강도는 '알루미나/SCA-2'의 조합보다 '알루미나/SCA-1' 조합이 더 높은 접합강도를 가질 것으로 예상된다.

또한 접합중에 고려해야 할 중요한 인자의 하나는 접합중에 발생하는 잔류응력이다. 잔류응력은 두 재료의 열팽창계수의 차이와 접합온도와 실온의 차이에 비례하므로 접합온도가 낮을수록, 열팽창계수의 차이가 작을수록, 계면에 존재하는 잔류응력은 작아진다. 본 연구에서는 알루미나와 SiO₂-CaO-Al₂O₃계 유리의 열팽창계수를 측정하여 잔류응력의 대소를 비교하여 보았다. 50~800°C 사이의 열팽창계수는 순도 99%의 알루미나가 70.5 × 10⁻⁷/°C, 순도 92%의 알루미나가 68 × 10⁻⁷/°C인데 반하여 SCA-1이 71 × 10⁻⁷/°C이었고 SCA-2는 82 × 10⁻⁷/°C였다.

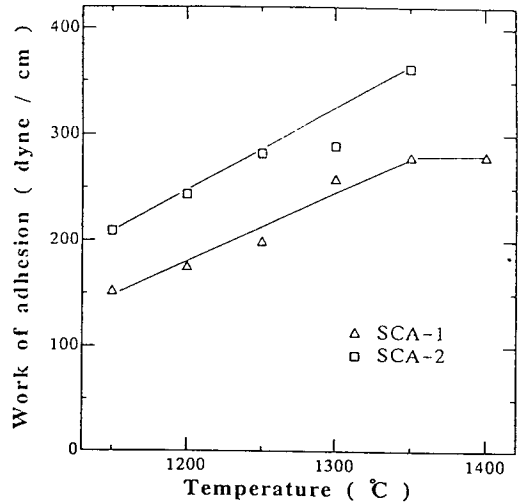


Fig. 6 Change of adhesion work with temperature of two kinds of glasses on 99% alumina.

이러한 결과로 보아 SCA-2와 알루미나 사이에는 SCA-1보다 열팽창계수의 차이가 크므로 계면에 발생하는 잔류응력은 클 것으로 생각된다.

3.3 알루미나와 실리케이트계 유리와의 반응

전술한 바와 같이, 알루미나와 유리와의 접촉각은 두 종류의 알루미나 모두 유리의 용점 이상의 온도에서 급격히 감소하였고, 순도가 낮은 알루미나의 경우에는 시간의 경과와 함께 감소하였다. 이러한 접촉각의 감소는 알루미나와 유리 사이에 화학반응이 일어났음을 암시하고 있다.

Fig. 7에 1300°C에서 10분간 젖음성 시험한 후의 '99% 알루미나/SCA-1'의 계면사진과 Ca- α , Al- α , Si- α 를 이용한 각 원소별 맵핑(mapping) 결과를 나타내었고, Fig. 8에 '92%알루미나/SCA-1'의 경우를 나타내었다. 순도가 99%인 알루미나의 경우, 알루미나와 유리 사이의 계면에 반응이 일어나지 않았으며 유리도 결정화가 일어나지 않았다. 이에 반해 순도 92%인 알루미나의 경우, 계면에서 알루미나로부터 유리중으로 성장한 중간층이 관찰되었다. 이 중간층은 시간의 경과와 더불어 두꺼워졌다. 이러한 중간층은 Fig. 4의 온도에 따른 접촉각의 변화에서도 예측할 수 있었던 바와 같이 알루미나의 소결조제로 사용된 SiO₂, CaO, Al₂O₃ 등이 알루미나 결정입계에 비정질 상태로 존재

99% Al₂O₃ SCA-1

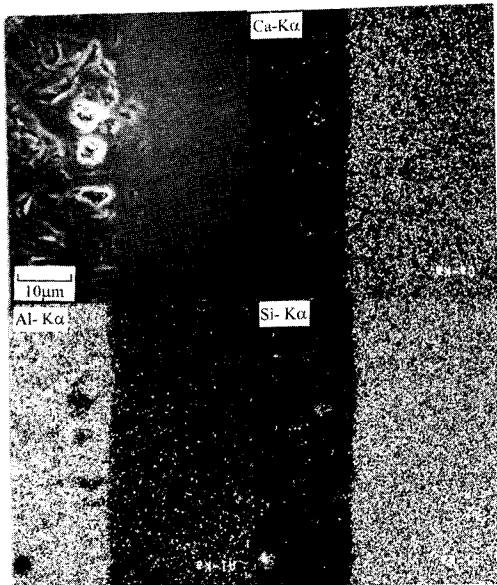


Fig. 7 Microstructure and X-ray mapping of 99% alumina / SCA-1 glass interface region at 1300°C.

92% Al₂O₃ SCA-1

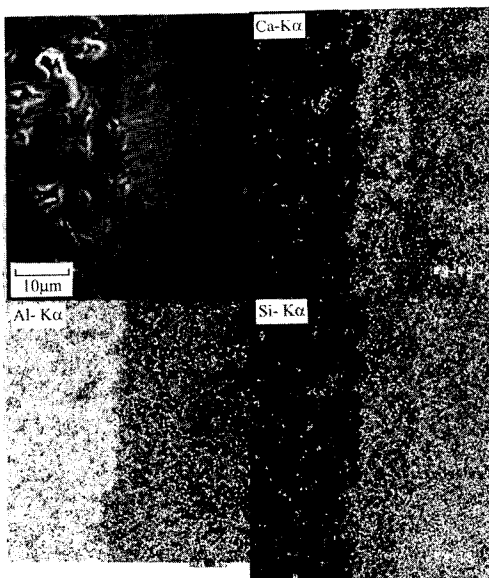


Fig. 8 Microstructure and X-ray mapping of 92% alumina / SCA-1 glass interface region at 1300°C.

하여 온도가 높아짐에 따라 계면으로 확산되어 계면에서 유리와 반응하여 생성된 것으로 생각된다. 중간층의 생성은 알루미나와 유리 사이의 계면장력 γ_{sl} 을 감소시키므로 접촉각은 감소된다. 또한 유리의 냉각중에 발생한 것으로 생각되는 침상 결정 (Anorthite, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)이 중간층으로부터 생성되었다. 본래 SCA-1은 Gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 결정의 생성구역으로서, 1300°C에서는 Fig. 3에서 설명한 실투시간으로부터 15분 후부터 표면에 Gehlenite가 생성되어야 하나, 알루미나의 소결조제 성분과 SCA-1이 반응하여 생성한 중간층의 조성이 Anorthite 구역으로 이동하여 결정이 석출하기 쉬운 Anorthite가 냉각중에 석출한 것으로 생각된다.

또한 각각의 온도에서 장시간 가열하면 SCA-1은 Gehlenite가, SCA-2는 Pseudowollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)가 각각 석출되었다. 그러나 측정온도가 1500°C 이상이 되면 알루미나의 순도에 상관없이 알루미나가 유리에 침식당하고, 알루미나 성분이 유리중으로 확산된다. Fig. 9에 1500°C에서 30분 동안 젖음성을 측정한 후의 SCA-1과 순도 99%의 알루미나의 계면사진 및 각 성분원소별 맵핑한 사진을 나타낸다. SCA-1의 용점 이상의 온도에서는 유리에 의해 알루미나의 침식이 상당히 진행되어

99% Al₂O₃ SCA-1

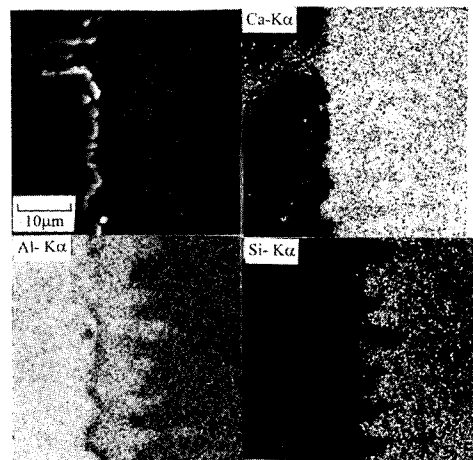


Fig. 9 Microstructure and X-ray mapping of 99% alumina / SCA-1 glass interface region at 1500°C.

있고, 계면에서는 알루미늄의 침식에 따른 확산이 진행되어 Al성분이 많은 유리가 $10\mu\text{m}$ 정도 생성되었다.

접합계면의 화학적 의미의 접합성은 계면반응의 양부에 의해 결정되어진다. 계면반응이 일어나지 않는 경우에는 전술한 부차일이 큰 의미를 가지나, 계면반응이 일어나면 계면의 접합성은 계면반응에 의존한다. 이 계면반응은 알루미늄과 유리 사이에 반응층을 생성하거나, 확산층을 만들기도 한다. 이러한 화학반응은 계면의 접합강도에 크게 영향을 미친다. 중간층이 두 재료의 열팽창 특성을 완화시키는 효과를 가질 수도 있지만 취약한 상을 형성하면 계면의 강도를 현저히 감소시킬 수 있다.

이상에서 세라믹스 접합의 솔더로서 유리를 이용하는 이점은 통상 이용되는 활성금속법과는 달리 유리화 범위내에서는 조성의 조절이 가능하므로 앞에서 열거한 접합성에 영향을 줄 수 있는 열팽창계수, 용점, 점도 등의 물성을 비교적 자유롭게 조절할 수 있다는 점이다. 단지 본 연구에서도 알 수 있는 바와 같이 접합온도에 의존하는 부차적인 반응으로 인하여 중간층의 생성 및 결정의 석출 등이 일어나는 경우가 있는데 이들을 이용하여 열응력의 완화나 접합강도의 향상을 꾀하는 것이 유리 솔더를 개발하는데 중요한 요소가 되므로 충분히 파악해 둘 필요가 있다.

4. 결 론

알루미늄의 순도에 따른 알루미늄과 실리케이트계 유리의 젖음성을 파악하여, 실리케이트계 유리를 알루미늄의 접합에 필요한 솔더로서 이용하기 위한 기초지식을 얻기 위하여 순도가 다른 2종류의 알루미늄과 실리케이트계 유리를 이용하여 젖음성을 측정하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 측정온도가 높아질수록 접촉각은 감소하나, 유리의 결정화가 일어나면 접촉각은 변하지 않았다.

2) 99% 알루미늄과 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 계 유리 사이

의 접촉각은 일정온도에서 시간의 경과에 따라 변화하지 않았으나, 92% 알루미늄을 사용한 경우에는 시간의 경과에 따라 접촉각이 감소하였으며, 92% 알루미늄을 사용한 때에는 알루미늄내의 제 2상과 유리가 반응하여 중간층을 형성하였다.

3) 용점 이상의 온도에서 유리는 알루미늄의 순도에 상관없이 급격히 접촉각이 감소하였으며, 유리에 의한 알루미늄의 침식과 이에 따르는 계면으로의 알루미늄의 확산이 일어나 Al 성분이 높은 확산층이 생성되었다.

참 고 문 헌

1. Nobuya Iwamoto and Tadatomo Suga :セラミックス工學, (1990), 日本工業新聞社
2. 速水諒三 : セラミックス接着·接合技術, (1985), CMC
3. 岩本信也, 梅咲則正, 生原辛雄 : 日本窯業協會誌, 94券(1986), p184
4. 高鹽治男 : 日本窯業協會誌, 80券(1972), p 163
5. 山崎一雄 : ガラスハンドブック, (1975), 朝倉書店
6. F. Bashford and J. C. Adams : An Attempt to test Theories of Capillarity, 1883, Cambridge Univ. Press, London
7. B. G. Ahn and U. Shiraishi : Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku Univ., Vol. 45, No. 1 (1988), p77
8. N. P. Bansal and R. H. Doremus : Handbook of glass properties, (1986), Academic press
9. 加藤 誠 : 高温におけるスラグおよびメタルの物性測定, (1987), コンパス社, p261
10. J. T. Klomp : Fundamentals of diffusion bonding, edited by Ishida, Y., 1991, Elsevier Science Publisher, p3