

2.45 GHz 마이크로파장에서 무정형 재료로부터의 PbTiO_3 결정 성장

박성수

부산대학교 무기재료공학과, 부산, 609 - 735

The crystal growth of amorphous materials in a 2.45 GHz microwave field

S.S. Park

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

요 약 재래식 열원과 마이크로파 열원에 의해 열처리된 봉착용 무정형재료의 결정화 거동을 비교 검토하였다. X선 회절분석과 SEM 분석의 결과로부터 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편은 짧은 열처리 시간과 낮은 열처리 온도에도 불구하고 재래식 열원에 의해 열처리된 시편에 비하여 PbTiO_3 결정이 잘 성장하였고 높은 결정화도를 보여주었다. 마이크로파가 PbTiO_3 결정의 핵 생성 단계에서는 핵 생성을 억제하지만, PbTiO_3 결정의 핵 생성이 활발하여 임계 크기 이상으로 PbTiO_3 결정이 성장하면 시편 내의 이온들에게 향상된 확산 효과를 제공하여 PbTiO_3 결정의 성장을 돕는다고 사료된다.

Abstract This study investigated the crystallization behaviour of sealing amorphous material heat-treated by conventional and microwave heating source. From X-ray diffraction and SEM analyses, it was shown that a microwave heat-treated sample had well-grown PbTiO_3 crystals and the high degree of crystallinity in spite of its heat-treated condition of shorter time and lower temperature as compared with a conventionally heat-treated sample. It was assumed that microwaves inhibit the nucleation of PbTiO_3 crystal in nucleation stage, but promote the growth of PbTiO_3 crystal above the critical size of crystal due to enhanced

diffusion effect within the sample.

1. 서 론

선택적 가열, 급속한 가열, 부피 발열 및 간편한 열원 조절 등의 특성을 지닌 마이크로파 에너지는 짧은 공정시간, 적은 설치공간 및 에너지 절약 등의 경제적 차원에서 오래 전부터 식료품의 제조, 펄프의 건조, 고무의 가공공정 등에 산업화가 되고있다 [1-4]. 또한, 마이크로파 에너지를 유기물의 합성, 무기물의 분해, 폐기물의 처리, 세라믹의 소결, 글라스의 열처리 및 접합 등에 이용하려는 연구가 활발히 진행되고있다 [5-9]. 마이크로파 에너지를 이용하면 재래식 열원보다 가열 온도의 저하, 가열 시간의 단축 및 물질의 향상된 확산효과에 따른 향상된 제품의 물성을 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 최근에는 마이크로파를 고분자/세라믹, 세라믹/글라스 및 세라믹/금속의 접합 공정에 응용하여 접합의 가능성과 효율성을 제시하였지만 [10-12], 접합 재료에 대한 마이크로파의 가열 특성을 체계적으로 연구한 보문은 거의 없는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 마이크로파 열원의 반도체 기관의 봉착 공정에 마이크로파 열원의 응용 가능성에 관한 기초 연구로서, 재래식 열원과 마이크로파 열원을 이용하여 봉착용 무정형 재료의 결정화 거동을 비교 검토하므로써 마이크로파가 시편의 결정화 거동에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 마이크로파 가열장치

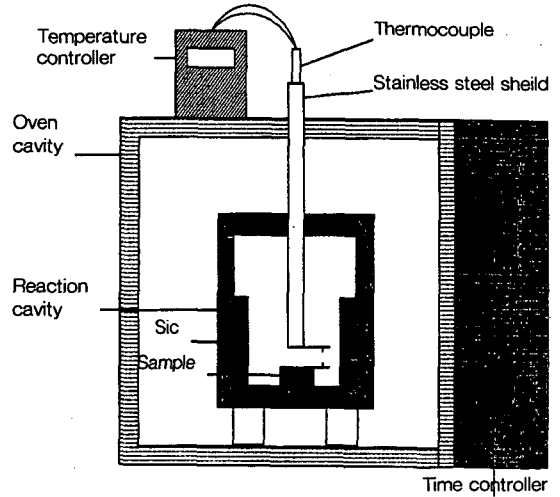


Fig. 1. The schematic diagram of a microwave heating system.

본 실험에서는 주파수 2.45 GHz, 출력 700 W인 가정용 전자레인지(LG Electronic Co.)를 Fig. 1과 같이 부분 개조하여 마이크로파 가열장치로서 사용하였다. 온도제어기(Hanyoung MX-9)를 전자레인지의 마그네트론 파워 릴레이에 접속하여 on-off 방식으로 시편의 열처리 온도를 조절하였다. 반복된 실험의 결과, 전자레인지의 중앙이 전자기장이 최대이므로 공급된 마이크로파가 효율적으로 시편을 가열하기 위하여 고온용 단열재로 만들어진 반응실이 오븐의 중앙에 오도록 바닥에 저온용 단열재를 설치하였다. 반응실 내의 열처리 온도를 균일하게 유지하기 위하여 반응실의 내부를 유리섬유로 재단열 시켰으며, 큰 유전손실 값을 가진 SiC판을 반응실 내에 설치하여 마이크로파 흡수체로 사용하였다. 시편의 열처리 온도를 측정하기 위하여 반응실 윗면에 지름 1 cm의 구멍을 뚫어 K형 열전대가 들어갈 수 있도록 하였으며, K형 열전대를 시편에 최대한 가까이 고정시키고 스테인레

스 스틸로 만들어진 차폐재로 마이크로파로부터 열전대를 차폐하므로써 온도를 정확히 측정되게 하였다.

2.2. 시료 및 기기 분석

특급 시약 PbO, ZnO, B₂O₃, CaO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, P₂O₅ 등의 원료를 Table 1에 주어진 조성[13]에 따라 조합하여, 알루미늄 유발에서 충분히 혼합하였다. 알루미늄 도가니에 100 g 정도의 혼합된 시료를 담아 전기로에서 1100°C, 2 h 동안 충분히 용융시킨 후, 증류수 중에 급냉하여 건조시킨 후 무정형 프리트를 얻었다. 이 무정형 프리트를 알루미늄 유발에서 충분히 분쇄하여 325 메쉬를 통과한 미세 분말을 봉착용 시료로 사용하였으며, X선 회절 분석으로부터 이 시료가 무정형 상으로 존재함을 확인하였다. TG-DTA (Seiko Instruments Inc.; EXTRAR 6000)에서 α-Al₂O₃ 분말을 표준 물질로 사용하여 시료를 백금 도가니에 70 mg 정도 넣고 10°C/min의 승온 속도로 DTA를 측정하여 시편의 열처리 온도를 선택하였다. 시료를 알루미늄 기관위에 도포한 후 재래식 전기로와 마이크로파 가열 장치에서 주어진 열처리 조건에 따라 각각 열처리하였다. 열처리된 시편들의 미세구조는 1

% HF 용액에 4분간 화학적 에칭한 표면을 주사형 전자현미경(Jeol Co., JSM-5400)을 사용하여 관찰하였다. 열처리된 시편의 결정상의 거동을 동정하기 위하여 X선 회절 분석기(Rigaku Co., D-Max 3)를 사용하여 X선 회절 분석을 행하였으며, Ni-filtered CuK_α, 40 kV-30 mA, 주사 속도 4°/min의 측정 조건으로 2θ=10~80°의 범위에서 측정하였다. 열처리된 시편들의 결정화도는 Ohlberg법[14]에 따라 시편들의 X선 회절패턴으로부터 아래에 주어진 식(1)로부터 구하였다.

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

여기서 I_g는 모유리의 산란강도이고, I_x는 부분 결정화된 시편의 산란강도이다. 부분 결정화된 시편의 정확한 산란강도를 얻기 위하여 실험적으로 구한 X선 회절 데이터에서 공기 산란, 기계적 산란 및 비정합 산란강도의 수치만큼 수정을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

시편의 결정화 열처리 온도를 선택하기 위하여 Bergeron과 Ramsey의 이론[15,16]과

Table 1

Chemical composition of a sample

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
Al ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅	1.5

Table 2

DTA data of a sample at heating rate, 10°C/min

	T _g	T _{co}	T _c	T _p
Temperature(°C)	355	427	469	487

T_g : Glass transition temperature

T_{co} : Coalescence temperature

T_c : Primary crystallization temperature

T_p : Crystallization peak temperature

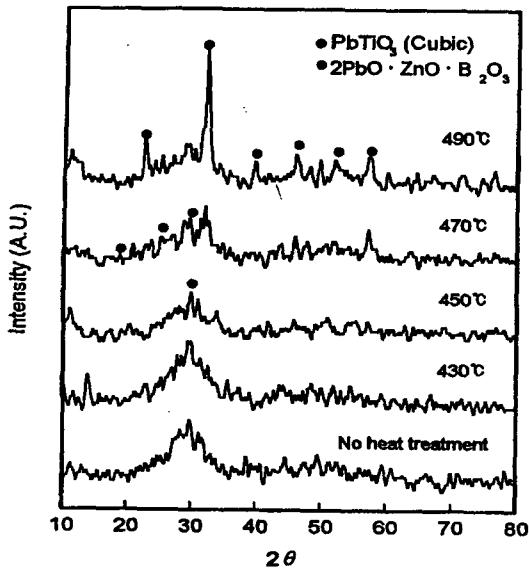


Fig. 2. XRD patterns of conventionally heat-treated samples at various temperatures for 30 min.

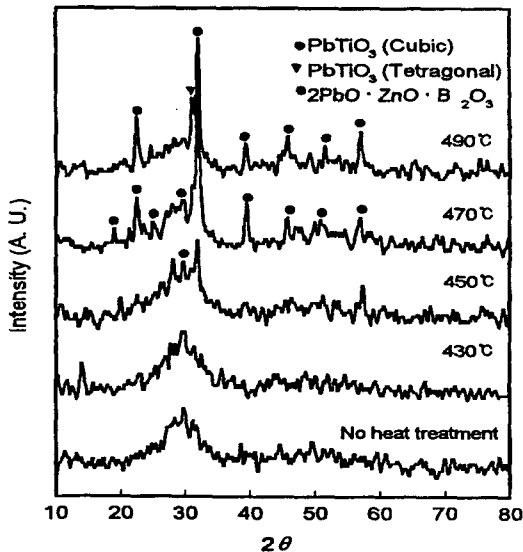


Fig. 3. XRD patterns of conventionally heat-treated samples at various temperatures for 60 min.

DTA 곡선으로부터 분석을 행한 결과를 Table 2에 나타내었다. 시편의 글라스 전이온

Table 3

Heat-treated schedule of samples

Heat-treated temperature(°C)	Holding time(min)	
	Conventional	Microwave
430	30, 60	15, 30
450	30, 60	15, 30
470	30, 60	15, 30
490	30, 60	15, 30

도(T_g)가 355°C, 융착온도(T_m)가 427°C이므로 430°C 부근 영역에서 봉착이 가능하고, 결정화 개시온도(T_c)가 469°C이므로 470°C 부근 영역에서 충분한 결정화가 일어난다고 사료되므로 시편의 열처리 조건을 Table 3과 같이 선택하였다.

Table 3에 주어진 열처리 조건에 따라 재래식 열원과 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편들의 결정화 거동을 비교 검토하기 위하여 X선 회절분석을 행하였다. 재래식 열원에 의해 열처리된 시편들의 X선 회절패턴을 Figs. 2와 3, 마이크로파에 의해 열처리된 시편들의 X선 회절패턴을 Figs. 4와 5에 나타내었다. 30분 동안 재래식 열원에 의해 열처리된 시편은 짧은 열처리 시간에 의해 결정이 성장되지 못하였음이 Fig. 2의 X선 회절패턴으로부터 확인할 수 있었다. 60분 동안 재래식 열원에 의해 열처리된 시편은 450°C 이하에서는 결정 성장의 흔적을 확인할 수가 없었지만, 470°C에서는 입방형 $PbTiO_3$ 결정이 주결정상으로 성장하였고, 미소량의 $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 결정이 석출되었음을 Fig. 3의 X선 회절패턴으로부터 확인할 수 있었다. 490°C에서는 주결정상인 입방형 $PbTiO_3$ 결정이 잘 성장하였고, 주결정상의 일부가 사면체형 $PbTiO_3$ 결정으로 상전이 하였음을 확인할 수 있었다. 한편, 15분과 30분 동안 마이크로파에 의해 열처리된 시편들은 열처리 온도

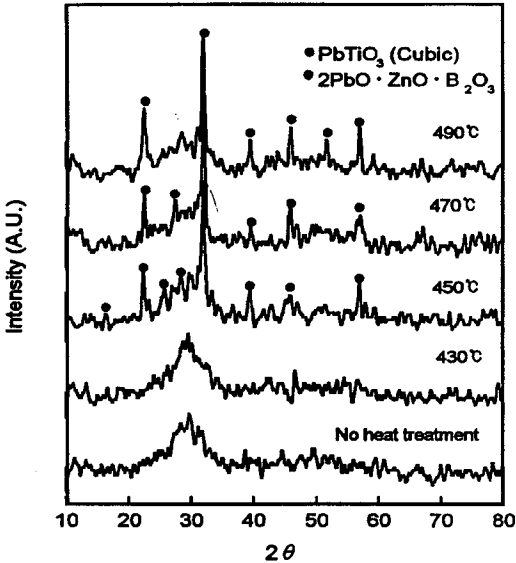


Fig. 4. XRD patterns of microwave heat-treated samples at various temperatures for 15 min.

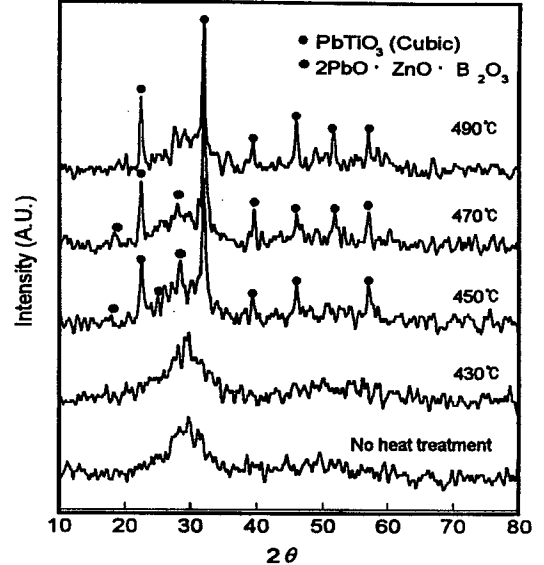


Fig. 5. XRD patterns of microwave heat-treated samples at various temperatures for 30 min.

변화에 따른 결정화 거동이 비슷하게 일어남을 Figs. 4와 5에 주어진 X선 회절패턴들로부터 확인할 수 있었다. 즉, 430°C 이하에서는 결정 성장의 흔적을 확인할 수가 없었지만, 450°C에서는 입방형 PbTiO₃ 결정이 주결정상으로 성장하였고 미소량의 2PbO · ZnO · B₂O₃ 결정이 석출되었음을 확인할 수 있었다. 470°C 이상에서는 상전이가 일어나지 않고, 주결정상인 입방형 PbTiO₃ 결정으로 잘 성장된 것을 확인할 수 있었다. 따라서, X선 회절분석의 결과로부터 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편이 재래식 열원에 열처리된 시편에 비하여 짧은 열처리 시간 또는 낮은 열처리 온도에서 PbTiO₃ 결정의 성장이 가능하다고 결론지을 수 있다.

재래식 열원과 마이크로파 열원에 의해 450°C에서 열처리된 시편들의 SEM 사진을 Fig. 6, 490°C에서 열처리된 시편들의 SEM

사진을 Fig. 7에 나타내었다. 450°C, 60분 동안 재래식 열원에 의해 열처리된 시편 내에서는 결정 성장의 흔적을 거의 볼 수가 없었지만, 450°C, 30분 동안 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편 내에서는 열처리 시간이 짧음에도 불구하고 주결정상인 PbTiO₃ 결정이 잘 성장한 것을 볼 수 있었다. 한편, 490°C, 60분 동안 재래식 열원에 의해 열처리된 시편과 490°C, 30분 동안 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편 내에서 모두 주결정상인 PbTiO₃ 결정이 잘 성장하였지만, 재래식 열원에 의해 열처리된 시편에서는 PbTiO₃ 결정이 조금 과대하게 성장하였음을 볼 수 있었다. 이 결과는 Fig. 3과 Fig. 5에 주어진 시편들의 X선 회절패턴의 경향과 매우 잘 일치하였다. 모 유리에서 PbTiO₃ 결정의 성장은 PbO glass + TiO₂ → PbTiO₃ + glass의 반응 기구에 따라 시간과 온도의 함수인 확산효과에 의한 물질 이동의

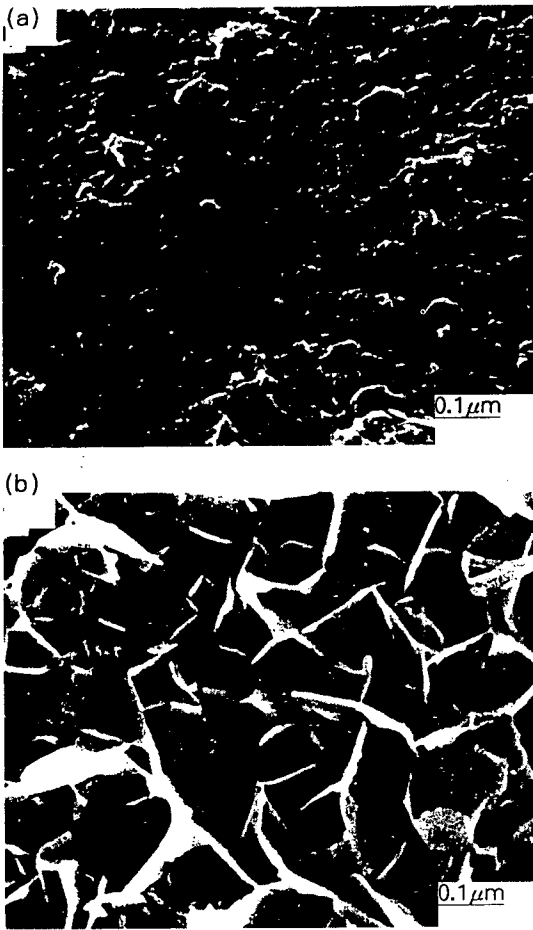


Fig. 7. Scanning electron micrographs of (a) a conventionally heat-treated sample at 490°C for 60 min and (b) a microwave heat-treated sample at 490°C for 30 min.

결과라고 사료된다[17-19]. 따라서, SEM 분석으로부터 490°C에서 재래식 열원에 의해 열처리된 시편 내에서 PbTiO_3 결정이 보다 과대하게 성장한 이유는 재래식 열원에 의해 열처리된 시편은 60분간, 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편은 30분간 열처리되었기 때문이며, 시편 내에서 결정화가 일어나기 시작하면 PbTiO_3 결정의 성장의 정도는 열처리 시간의 차이에 의해 큰 영향을 받는다고 사료된다. 한

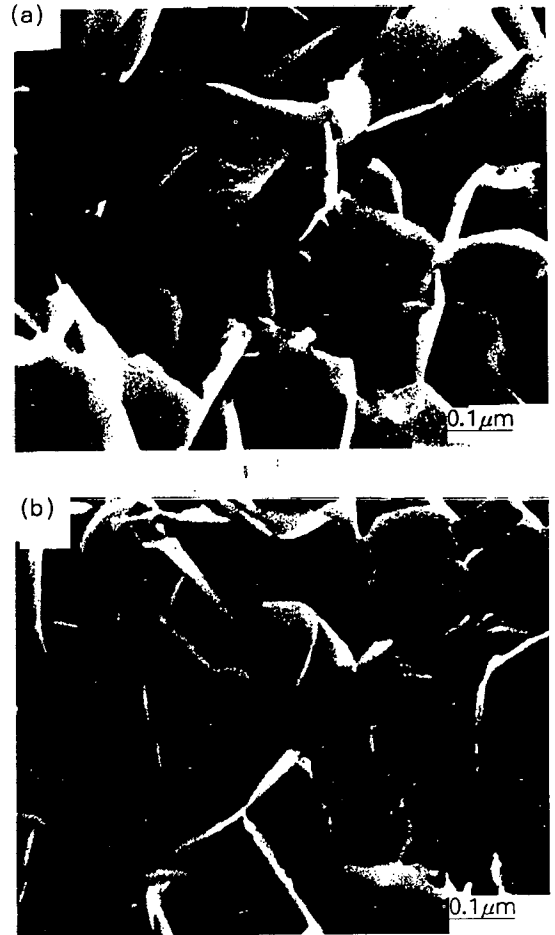


Fig. 6. Scanning electron micrographs of (a) a conventionally heat-treated sample at 450°C for 60 min and (b) a microwave heat-treated sample at 450°C for 30 min.

편, 마이크로파가 물질 내의 원자 또는 이온의 이동성을 크게 증가시켜 확산에 의한 물질의 이동을 향상시킨다는 보고[20,21]와 같이, 재래식 열원에 열처리된 시편에 비하여 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편이 낮은 열처리 온도 또는 짧은 열처리 시간의 조건에서 주결정상인 PbTiO_3 결정이 균일하게 잘 성장한 것은 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편은 마이크로파장 내에서 시편 내에 존재하는 이온

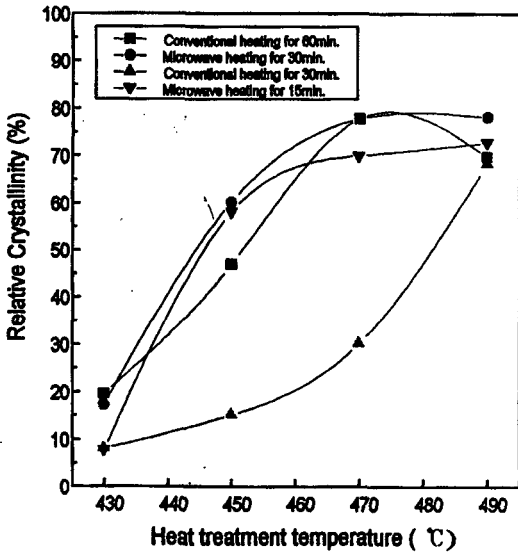


Fig. 8. The degree of relative crystallinity for conventionally and microwave heat-treated samples at various temperatures and time.

들의 향상된 확산효과에 기인되었다고 사료된다.

시편들의 결정화도를 계산하기 이전에, 모 유리의 회절강도와 부분 결정화된 시편들의 X선 산란강도를 구하기 위하여 선택되는 회절각은 모 유리의 회절피크가 높은 부분에서 구해지며 부분 결정화된 시편의 결정화 피크와 중첩되지 않아야 한다. 이 조건에 만족되는 회절각은 29.74° 이었다. 이 회절각에 얻어진 모 유리의 회절강도와 주어진 열처리 조건에서 재래식 열원과 마이크로파 열원에 의해 열처리되어 부분 결정화된 시편들의 회절강도를 식(1)에 대입하여 시편들의 결정화도를 계산한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 열처리된 시편들의 결정화도의 경향은 Figs. 2-5에 주어진 X선 회절패턴의 결과와 Figs. 7과 8에 주어진 SEM 사진의 결과와 잘 일치하였다. 30분 동안 재래식 열원에 의해 열처리된 시편의 결정화도는 짧은 열처리 시간 때문에 결정이 성장되지 못하였으

로 다른 조건에서 열처리된 시편들의 결정화도와 비교할 수가 없었다. 60분 동안 재래식 열원 및 15분과 30분 동안 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편들은 모두 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화도가 급격히 증가하다가 470°C 부근에서 약 80%의 최대치에 도달한 후, 470°C 이상에서는 거의 일정한 값 또는 조금 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 470°C 이상에서 60분 동안 재래식 열원에 의해 열처리된 시편에 비하여 15분 동안 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편의 결정화도가 약 10% 낮은 것은 시편의 일 정도의 짧은 열처리 시간 때문이라고 사료된다. 430°C 와 450°C 의 낮은 열처리 온도 영역에서 열처리 온도가 증가할 때 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편들의 결정화도의 증가율이 재래식 열원에 의해 열처리된 시편의 결정화도의 증가율보다 상대적으로 높았다. 이 결과는 다른 논문[20,21]에 보고된 바와 같이, 마이크로파는 시편 내에서 PbTiO₃ 결정의 핵 생성 단계에서는 핵 생성을 억제하는 억제효과가 있지만, PbTiO₃ 결정이 임계 크기 이상으로 성장을 하면 마이크로파가 시편 내에 존재하는 이온들의 이동을 향상시켜 PbTiO₃ 결정의 성장을 돕는 촉진효과가 있다고 사료된다.

4. 결 론

재래식 열원과 마이크로파 열원에 이용하여 주어진 열처리 온도와 열처리 시간에서 열처리된 봉착용 무정형 재료의 결정화 거동을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. X선 회절분석과 SEM 분석의 결과로부터 마이크로파 열원에 의해 열처리된 시편이 재래식 열원에 열처리된 시편에 비하여 짧은 열처리 시간 또는 낮은 열처리 온도에서 주결정상인 PbTiO₃

결정이 균일하게 잘 성장하였다. 490°C에서 재래식 열원에 의해 열처리된 시편의 PbTiO₃ 결정이 마이크로파에 의해 열처리된 것보다 과대하게 성장한 것은 긴 열처리 시간 때문이라고 사료된다. 마이크로파에 의해 열처리된 시편이 재래식 열원에 의해 열처리된 시편에 비하여 낮은 열처리 온도 영역에서 높은 결정화도를 나타내었다. 따라서, 마이크로파는 PbTiO₃ 결정의 핵 생성의 단계에서는 핵 생성을 억제하는 효과가 있지만, PbTiO₃ 결정의 핵 생성이 일어난 후 임계 크기의 결정으로 성장하면 이온들의 향상된 확산 효과가 제공되어 PbTiO₃ 결정의 성장을 돕는 효과가 있다고 사료된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] W.H. Sutton, Am. Ceram. Soc. Bull. 68 (1989) 376.
- [2] W.H. Sutton, Ceram. Trans. 59 (1995) 3.
- [3] I.J. Chabinsky, MRS Symp. Proc. 124 (1988) 17.
- [4] B. Krieger, MRS Symp. Proc. 347 (1994) 57.
- [5] S.J. Oda, MRS Symp. Proc. 347 (1994) 371.
- [6] E.R. Peterson, MRS Symp. Proc. 347 (1994) 697.
- [7] H.M. Kingston and L.B. Jassie, Anal. Chem. 58 (1986) 2534.
- [8] M.J. Kennedy, Ceram. Trans. 59 (1995) 43.
- [9] S.S. Park and T.T. Meek, J. Mater. Sci. 26 (1991) 6309.
- [10] H. Fukushima, T. Yamanka and M. Matsui, MRS Symp. Proc. 124 (1988) 267.
- [11] T.V. Yiin, V.V. Varadan, V.K. Varadan and J.C. Conway, Ceram. Trans. 21 (1991) 507.
- [12] F.L. Paulauskas and T.T. Meek, MRS Symp. Proc. 347 (1994) 743.
- [13] 손명모, 박희찬, 이현수, 강원호, 한국재료학회지 1 (1991) 206.
- [14] S.M. Ohlberg and D.W. Strickler, J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 170.
- [15] T.H. Ramsey, Solid State Tech. 15 (1972) 29.
- [16] E.M. Ravinovich, Inorg. Mater. 10 (1974) 1153.
- [17] R.R. Tummlala, J. Mater. Sci. 11 (1976) 125.
- [18] J.P. De Luca and C.G. Bergeron, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 629.
- [19] D.G. Grossman and J.O. Isard, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 230.
- [20] J.D. Karz, R.D. Blake and V.M. Kenkre, Ceram. Trans. 21 (1991) 95.
- [21] M.A. Janney, H.D. Kimrey, W.R. Allen and J.O. Kiggans, J. Mater. Sci. 32 (1997) 1347.