

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C03C 27/06		(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0108705 2004년12월24일
(21) 출원번호	10-2004-7015985		
(22) 출원일자	2004년10월07일		
번역문 제출일자	2004년10월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2003/009149	(87) 국제공개번호	WO 2003/087006
(86) 국제출원출원일자	2003년03월24일	(87) 국제공개일자	2003년10월23일

(30) 우선권주장 10/118,780 2002년04월08일 미국(US)

(71) 출원인 코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자 맨,래리,쥬.
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 버지니아 로드 15

사비아,로버트
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 고프 로드 3052

스미스,데니스,더블유.
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 월슨 할로우 로드 4438

(74) 대리인 청운특허법인

심사청구 : 없음

(54) 리튬을 이용한 직결합 방법

요약

본 발명은 제품들의 직 결합을 향상시키기 위한 방법에 관한 것이다. 제품들 중 하나의 조성물에 리튬을 유입시키고 및/또는 이온 교환, 흡착, 이온 주입, 코팅, 또는 증착법을 통해 결합 표면에 리튬을 첨가시킨다. 접착제 또는 고온 용 합법을 사용하지 않고 결합을 이룰 수 있다. 본 발명은 광학 성분, 광 섬유 및 서로 다른 열팽창 계수 또는 굴절률을 갖 는 제품과 같이 다양한 제품들을 함께 결합시키는 데 유용하다.

색인어

리튬, 유리, 결합, 광 섬유

명세서

기술분야

본 발명은 직결합(direct bonding)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 적어도 한면에 리튬을 유입시켜 표면 의 직접 결합을 향상시킬 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

두 유리 또는 금속 표면 사이의 직접적인 화학 결합의 형성으로 벌크 물질을 결합시켜서 동일한 고유의 물리적 특성을 갖게되는 불침투성 봉합이 가능하다. 문헌에 의하면, 소다-라임-실리케이트 유리 및 결정 석영을 결합하기 위한 저온 결합 기술이 기술되어 있다(예를 들어, A.Sayah, D.Solignac, T. Cueni, 'Development of novel low temperature bonding technologies for microchip chemical analysis applicaitons,' Sensors and Actuators, 84(2000) pp. 103-108 및 P. Rangsten, O. Vallin, K. Hermansson, Y. Backlund, 'Quartz-to-Quartz Direct bonding,' J. Electrochemical Society, V. 146, N. 3, pp. 11-4-1105, 1999 참조). 상기 Sayah 및 Rangsten의 참조문헌에서는 결합면을 접촉시키기 위해 산을 사용하였다. 다른 문헌인, H. Nakanishi, T. Nishimoto, M. Kani, T. Saitoh, R. Nakamura, T. Yoshida, S. Shoji,의 Sensors and Actuator, V. 83, pp. 136-141, 2000실린 'Condition Optimization, Reliability Evaluation of SiO_2 - SiO_2 HF Bonding and Its Application for UV Detection Micro Flow Cell,' 에는 결합면을 플루오르화수소산과 우선 접촉시켜서 용융 SiO_2 를 저온 결합시켰다. 상기 결합 공정이 특정 분야에서는 유용하나, 결합 강도가 개선되어야하는 단점이 있었다.

구체적으로, 융합 결합에서 요구되는 고온(예를 들어, 200°C 를 초과하는 온도)에 견딜 수 없는 폴리머를 포함하는 시스템에서, 향상된 결합 강도를 제공하는 화학 결합 방법을 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 접착제 또는 결합시킬 제품의 연화점 근처 온도가 필요하지 않은 유리 및 실리콘-함유 제품을 결합시키는 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

-본 발명의 요약-

본 발명의 실시예들은 표면 결합 방법에 관한 것이며, 상기 표면의 적어도 하나는 실리콘을 포함한다. 본 발명의 실시예들은 적어도 한 표면 일부에 리튬을 포함시키는 단계 및 접착제 없이 표면의 연화점 미만 온도에서 상기 표면들을 직접 접촉시키는 단계를 포함한다. 일 실시예에 있어서, 결합 단계 동안의 온도는 약 400°C 미만이나, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 결합 단계는 약 200°C 미만에서 일어날 수 있고, 다른 실시예에서는 상온에서 결합시킬 수도 있다. 실리콘을 포함하는 표면은 한정되는 것은 아니나, 세라믹 물질, 유리 물질, 또는 유리-세라믹을 포함한다. 본 발명에 따르면, 용어 표면은 바디 또는, 제품의 외부를 포함하거나 또는, 대체적으로, 상기 용어는 제품 외상의 외부 코팅 또는 층을 의미할 수 있다. 일부 실시예에서, 적어도 하나의 제품 표면에 리튬을 함유시켜 표면 사이의 결합 강도가 평방 인치 당 약 90파운드가 된다.

리튬은 여러 방법으로 제품의 적어도 한 표면의 안 또는 위에 포함된다. 실시예에서 표면 중 하나는 유리를 포함하고, 리튬은 상기 유리 조성물에 혼합된다. 일 실시예에서, 유리 표면을 포함하고, 상기 유리 표면은 예를 들어, 소듐 및/또는 포타슘과 같은 알칼리 요소를 포함한다. 이러한 실시예에서, 알칼리 이온을 리튬 이온으로 교환시켜서 유리에 리튬을 포함시킨다. 이온 교환은 유리 표면을 리튬 함유 혼합물과 접촉시켜 이루어진다. 특정 실시예에서는, 상기 혼합물은 예를 들어, 리튬 나이트레이트, 리튬 설페이트 또는 염의 혼합물과 같은 리튬 염을 포함한다. 일 실시예에서, 이온 교환은 리튬 나이트레이트 및 리튬 설페이트의 혼합물을 함유하는 혼합물이 400°C 를 초과하는 온도에서 유리 표면과 접촉할 때 발생한다.

다른 실시예에서, 유리 표면에 리튬 이온을 주입시켜 적어도 하나의 표면에 리튬을 포함시킨다. 또 다른 실시예에서는, 리튬 금속 층을 유리 표면에 증착시키는 데, 예를 들어, 진공증착 또는 스퍼터링(sputtering) 공정을 이용한다. 다른 실시예에 따르면, 표면을 접촉시키는 단계 전에 적어도 한 표면위에 리튬 이온이 함유된 액상 혼합물을 흡착시켜서 한 표면위에 리튬을 포함시킨다. 또 다른 실시예에서, 리튬 이온을 함유하는 졸-겔 층으로 한 표면을 코팅시켜 한쪽 표면에 리튬을 포함시킨다.

본 발명의 방법은 매우 다양한 표면 및 제품의 결합에 유용하다. 본 발명은 한정되는 것은 아니나, 광섬유, 광패들(ferrules), 렌즈 배열, 평면 도파관, 그레 이팅, 확장기, 필터, 프리즘, 편광자, 복굴절 결정, 페러데이 회전기 및 렌즈를 포함하는 광학 성분을 결합시키는 데 사용할 수 있다. 본 발명의 방법은 다른 굴절을 또는 열팽창계수를 갖는 표면을 결합시키는 데 사용할 수 있다. 상기 방법은 유리 제품을 함께 결합시키는 데 특히 유용한데, 여기서 상기 유리 제품 사이의 결합 접면에 리튬을 포함시킨다. 상기 결합 접면은 통상적으로 제품의 표면 일부를 포함한다. 일 실시예에서, 적어도 제품 하나의 표면 일부는 pH8보다 높은 용액과 접촉시킨다. 8보다 높은 pH를 갖는 용액의 예로는 암모늄 하이드록사이드와 같은 하이드록사이드 용액이 있다. 일부 실시예에서는, 적어도 제품 하나의 표면 일부에 말단 기가 제공된다. 상기 말단 기의 예로는 $-\text{OH}$, $=\text{Si}-\text{OH}$, $=\text{Si}-(\text{OH})_2$, $-\text{Si}-(\text{OH})_3$ 및 $-\text{O}-\text{Si}-(\text{OH})_3$, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 적어도 하나의 제품 표면 일부에 친수성 표면이 제공된다. 다른 실시예에서, 적어도 하나의 제품 표면 일부는 산과 접촉시킨다.

본 발명은 적어도 하나의 제품 표면에 리튬을 포함시켜서 실리콘-함유 제품에 증가된 결합 강도를 제공할 수 있는 간단하고, 저온 및 신뢰할 만한 결합 방법을 제공한다. 특정 이론에 집착하지 않으나, 표면 사이에 매우 강하나 봉합을 형성시키기 위해 100°C 미만 온도에서 접촉시키게 되면 표면 사이에서 리튬이 이동하는 것이 관찰되었다. 광학 제품을 결합시키기 위해 상기 방법을 사용하는 실시예에서 광학 성분 사이에 광학적으로 투명한 결합이 제공된다. 제품의 연

화점 및 변형점보다 낮은 온도, 및 일부 실시예에서는 100°C 미만에서 결합이 일어난다. 본 발명의 다른 장점을 이하 좀 더 구체적으로 설명한다. 이하 일반적인 설명 및 보다 구체적인 설명은 일레이며 본 발명에서 청구한 것을 더욱 설명하기 위한 의도이다.

발명의 상세한 설명

'실리콘을 함유하는 제품의 직 결합'이라는 제목으로 로버트 사비아가 2001년 10월26일 출원한 미국특허출원 제10/035,564호에는 실리콘-함유 및 유리 제품을 직접 결합시키는 개선된 방법에 대해 기술되어 있다. 직 결합 분야에서 뒤따른 실험들은 결합시킬 제품 표면 안 또는 위에 리튬을 포함시키거나, 또는 제품 조성물에 리튬을 유입시켜서 결합을 개선시킬 수 있음을 발견하였다.

본 발명은 특정 이론에 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 출원인은 증착층 및/또는 표면들 중 하나의 조성물에 리튬을 첨가하여 표면에 리튬을 첨가하는 것이 저온 봉합 결합을 개선시키는 이유를 설명하고자 한다. 리튬은 가장 이동성이 있는 이온 중 하나로 100°C 미만 온도에서 유리 같은 고체 물질에서 쉽게 이동한다. 이러한 작용은 리튬 이온의 크기, 전하, 및 확산 상수에 의한 것이다. 이동은 확산 과정인데, 한 성분의 대량 이동이 조성물의 변화를 야기하지 않는 곳에서 균일한 조성물의 물질에 대해서는 중요하지 않다. 다시 말하면, 균일한 물질에서 하나의 리튬 이온이 A점에서 B점으로 이동함에 따라, 통계적으로, 다른 이온은 B점에서 A점으로 이동하게 된다.

그러나, 표면을 리튬으로 코팅하거나 및/또는 표면 안 또는 위에 리튬을 포함시켜서, 물리적인 조성물의 변화를 발생시키는데, 가열을 통해서 리튬이 풍부한 지역에서 리튬이 부족한 지역으로 리튬의 대량 확산이 가능하다. 리튬을 함유한 표면(하나 또는 둘)을 접촉시키고 가열할 때, 리튬이 하나의 표면에서 다른 표면으로 접면을 가로질러서 이동하게 되고, 따라서 표면들 사이에 공유 결합이 생성된다. 두 표면 사이의 리튬 농도에 변화가 있으면, 리튬이 풍부한 표면에서 리튬이 부족한 표면으로 리튬이 이동하게 되는데, 대개는 소듐 또는 포타슘과 같이 이동성이 덜한 이온과 교환되지 않는다. 리튬 금속 또는 산화물 층을 표면에 접촉시키고 가열시키는 단계 전에 한쪽 표면에 위치하게 되면, 리튬은 상기 층에서 각 표면으로 확산된다.

직접적인 화학 결합은 비교적 낮은 온도, 예를 들어, 약 200°C 미만에서 폴리머 접착제 또는 진공 사용없이 표면들 사이에 높은 강도의 결합을 생성시키는 과정에 관한 것이다. 간략하게, 표면들을 세척하고 힘을 거의 가하지 않고 접촉시키고 적당하게 가열시켜서 봉합을 생성시킨다. 상기 과정에서 표면들은 약 100°C보다 높은 온도까지 가열되므로, 표면들 사이에서 흡착된 물이 제거되고 표면 기 사이의 수소 결합이 결합된다. 약 95중량%보다 많은 실리카를 함유한 유리 조성물에 있어서, 상기 봉합 온도는 층이 갈라지지 않을 만큼 충분한 결합 강도를 가능하게 한다. 그러나, 약 50 내지 95중량%의 실리카를 함유한 유리 조성물에서, 상기 화학 결합 과정은 통상적으로 평방 인치당 약 10 내지 30파운드의 결합 강도를 발생시키고, 층이 갈라져서 결합이 손실되는 일이 통상적으로 발생하게 된다. 보다 강한 결합 강도를 위해서, 상기 결합 공정은 통상적으로 최대 약 600°C 온도의 어닐링 사이클을 수반하고, 따라서 수소 결합이 공유 결합으로 전환된다. 이러한 어닐링 봉합은 층 분리에 의해 깨지지 않으나, 평방 인치 당 약 100-200파운드의 일반적인 균열 강도로, 상기 봉합으로 부터 먼 대부분의 유리의 균열로 결합이 깨지게 된다. 그러나, 이러한 어닐링 사이클은 저온 물질(예를 들어, 광섬유 코팅제 및 접착제)이 표면 구조에 유입되는 분야에서는 실용적이지 못하다.

Pyrex[®] 표면들의 결합을 포함하는 초기 실험으로 결합 강도가 낮음이 밝혀졌다. Pyrex[®]는 약 81중량%의 실리카를 함유하며, 이는 광 섬유 폐를 포함하는 포토닉(photonic) 성분의 제조에서 사용되는 기본 물질이다. 본 발명의 일부 실시예에 따르면, Pyrex[®]와 다른 물질간의 결합 강도는 결합을 위해 준비된 표면의 적어도 하나의 안 또는 위에 리튬을 포함시켜 개선된다. 다양한 방법을 통해 표면 안 또는 위에 리튬을 포함시킬 수 있다. 예를 들어, 결합용 표면에 리튬을 교환시키거나, 증착시키거나 또는 주입시켜서, 약한 결합 강도를 갖는 유리 또는 실리콘-함유 물질이 사용되는 분야에 적합한 직접적인 화학 결합이 가능하게 된다. 또한, 다른 실시예에서, 화학 결합이 사용되는 특정 분야에서는 리튬을 유입한 새로운 유리 조성물이 사용된다.

Pyrex[®] 유리 제품은 약 400°C를 초과하는 온도까지 이어서 일어나는 어닐링단계없이 강한 결합을 생성시키지 않음이 실험적으로 확인되었다. 오히려, 약 200°C에서 봉합된 Pyrex[®] 표면은 평방 인치당 약 20파운드 미만으로 적재시 층으로 갈라짐이 확인되었다. 대조적으로, 수반되는 고온 어닐링 단계없이 고 순도 용융 실리카(HPFS[®]) 및 Fotoform[®] 표면간의 등가 결합은 평방 인치당 125파운드를 초과하는 유리 균열에 의해 실패하였다. 본 발명은 특정 이론에 한정되는 것은 아니나, Fotoform[®] 표면간의 리튬 이동은 Pyrex[®] 표면보다 강한 결합이라는 가설을 세웠는데, Pyrex[®] 표면은 리튬을 함유하지 않기 때문이다. Fotoform[®] 및 Pyrex[®]는 모두 높은 농도의 알칼리류를 포함하는 복합 실리케이트 유리이다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, Pyrex[®] 봉합 강도는 결합 전 유리 제품 표면의 소듐을 리튬으로 이온 교환시켜서 약 90PSI보다 높게 증가된다. 상기 봉합은 보다 높은 봉합 강도가 생성되도록 결합 후 어닐링 단계를 필요로 하지 않으며, 따라서, 약 150 내지 200°C보다 높은 온도에서 분해되는 폴리머 코팅 및 접착제를 포함하는 복합 시스템의 결합을

가능하게 한다. 결합 실패는 층으로 갈라지기 때문이라기 보다는 유리 균열에 의해 발생되었다.

본 발명의 다른 일 실시예는 두 표면이 모두 리튬을 함유하는 유리 또는 유리-세라믹을 포함하는 리튬 봉합을 포함한다. 이러한 분야의 일 특정 예로는 코닝사에서 구입가능한 Fotoform[®] 유리로 제조된 섬유 배열을, 역시 코닝사에서 구입가능한 Fotoform Opal[®] 또는 Fotoceram[®]로 제조된 마이크로렌즈 배열에 봉합시키는 것이 있다. 본 발명의 또 다른 실시예는 한면이 리튬-함유 유리 또는 유리-세라믹이고 다른 면은 리튬을 포함하지 않는 두 면의 봉합 또는 결합에 관한 것이다. 이러한 분야의 특정 일례로는 한 성분은 Fotoform[®], Fotoform Opal[®] 또는 Fotoceram[®]이고 다른 성분은 코닝사에서 구입가능한 HPFS와 같은 고순도 용융 실리카 제품인 마이크로렌즈 배열에 섬유 배열을 봉합시키는 것을 포함한다.

다른 실시예에서, 알칼리류를 함유하는 유리 표면의 봉합 또는 결합을 이온 교환 과정을 통해 유리 표면에 리튬을 주입시켜서 수행하였다. 이러한 과정의 일례로는 리튬을 이온-교환시키고 이후 결합시킨 Pyrex[®]로 제조된 섬유 배열에 섬유를 고정시키는 것이 있다. 또 다른 일 실시예에서는, 리튬 이온 주입을 사용하여 알칼리를 소량 함유하거나 또는 알칼리가 없는 유리 표면에 리튬을 포함시킬 수 있다. 이온 주입 후, 리튬을 포함하는 표면들을 결합시킨다. 다른 실시예는 화학 결합 적용을 위해서 새로운 유리 및 유리-세라믹의 제조시 리튬을 주입시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 결합시킬 제품의 적어도 하나의 표면 안 또는 위에 리튬을 포함시켜 다양한 제품간의 결합을 개선시킬 수 있다. 이러한 제품의 예로는 통상적인 유리 제품, 전자 제품 및 광 제품이 포함된다. 상기 광 제품은 이에 한정되는 것은 아니나, 광 도파관, 평면 도파관, 광 도파관 섬유, 렌즈, 프리즘, 그레이팅, 페러데이 회전기, 복굴절 결정, 필터, 광성분, 광 성분에 대한 편광자를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 용어, '직결합' 및 '직접결합'(direct bonding 및 direct bond)'은 원자 또는 분자 수준에서 이루어지는 두 표면간의 결합을 의미하며, 접착제와 같은 결합 표면간에 추가적인 물질의 존재없이, 가열에 의한 표면의 융합 도움없이 표면이 결합되는 것을 의미한다. 본 발명에서 사용되는 '융합' 또는 '융합 결합'은 결합 표면 및/또는 상기 결합 표면에 인접한 물질을 결합된 제품의 연화점 또는 변형점까지 가열시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법은 광학 성분을 결합시키기 위해 접착제 또는 융합 결합을 사용하지 않는다. 대신, 본 발명은 변형점 또는 연화점까지 유리 물질을 연화시켜서 통상적으로 광학적으로 투명하지 않은 접면이 생성되는 고온 처리를 하지 않고 표면사이에 직접 결합을 형성시키는 단계를 포함하는 방법을 사용한다. 본 발명은 결합된 표면들의 접면 사이를 통과하는 빛이 실질적으로 전혀 뒤돌리지 않음을 의미하는 불침투성인, 광학적으로 투명한 봉합을 제공한다. 두 유리, 결정 또는 금속 표면사이의 직접 결합 형성은 결합시킬 대량 물질과 동일한 고유의 물리적 특성을 갖는 불침투성 봉합을 가능하게 한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 말단 기가 결합시킬 제품의 반대 표면상에 제공된다. 반대 면을 결합시키는 단계 전에 접착제, 고온 처리 또는 가성 플루오르화 수소산 처리를 필요로 하지 않는다. 본 발명의 일 실시예에서, 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드 또는 암모늄 하이드록사이드와 같이 높은 pH 염 혼합물을 표면 처리하여 제품의 결합 표면상에 말단 기를 제공한다. 일 실시예에서는, 표면을 먼저 계면 활성제로 세척하고 질산 용액같은 산 용액으로 린스하여 입자 오염 및 가용성 중금속을 각각 제거시킨다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면들을 높은 pH 용액과 접촉시키고, 린스하고, 접촉하도록 압착시켜서 점차 바람직한 온도, 바람직하게는 약 300°C 미만 온도로 가열시킨다. 결합을 강화시키기 위해서, 예비 세척 및 접촉하도록 건조 샘플을 압착시킨 바와 같이, 표면들은 편평한 것이 바람직하다.

바람직한 실시예에서, 결합 과정은 봉합시킬 각각의 표면들을 적절한 편평도까지 가공시키는 단계를 포함한다. 구체적으로 바람직한 편평도는 약 1 마이크로 미만이고 거칠기는 약 2.0nmRMS이다. 연마 단계 후에, 리튬 이온을 함유하는 혼합물과 유리 표면을 접촉시켜서 알칼리 이온을 함유하는 유리 표면에 리튬 이온을 교환시킨다. 상기 혼합물은 특정의 리튬 염 또는 리튬 염 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬 설페이트 및 리튬 나이트레이트가 1 : 5 비율로 혼합된 혼합물을 결합용으로 준비된 표면을 적시는 데 사용할 수 있다. 일 실시예있어서, 적시는 단계 동안 약 500°C의 온도까지 상기 혼합물을 가열시키고 약 16시간 동안 표면을 적시는 것이 바람직하다. 이후에, 이온 교환 이후 표면의 거칠기에 따라서, 약 100nm RMS까지 표면을 재 연마하는 것이 바람직하다. 연마 단계 후, 각 표면은 계면활성제 등의 적절한 세척 용액으로 바람직하게 세척하고, 10부피% 질산같이 낮은 pH 산성 용액으로 적시고, 린스하고, 10부피%의 암모늄 하이드록사이드 용액같은 높은 pH 염기성 용액으로 적셔서 규산류(즉, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $=\text{Si}-(\text{OH})_2$, $-\text{Si}-(\text{OH})_3$ 및 $-\text{O}-\text{Si}-(\text{OH})_3$) 말단 표면 기를 갖는 투명한 표면을 생성시킨다. 바람직한 실시예에서, 건조 단계 없이 상기 표면들을 조립시킨다. 300°C 미만, 예를 들어 100 내지 200°C에서 가열하면서 낮은 적재에서 중간 적재량(1 PSI 정도)을 이후 적용시키면, 흡착된 물 분자가 증발되고 규산류의 표면 기가 응축되어 공유-결합된 접면이 형성된다. 폴리머에 해롭지 않은 압축 가스 또는 낮은 진공압력 사용을 포함하는 다양한 픽스처링디바이스(fixturing devices)를 사용하여 압력을 가할 수 있다. 일 실시예에서, 흡착된 물 분자를 제거하기 위해서, 특히 공극없이 결합 표면을 봉합시키는 것을 돕기위해 낮은 진공(예를 들어, 약 10^{-3} 밀리바)을 사용할 때, 결합 표면을 적당히 건조시킨다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 편평한 결합 표면을 제공하는 것이 바람직하다. 결합시킬 표면은 약 2마이크론의 편평도 또는 그 이상, 및 바람직하게는 약 0.5마이크론이상의 편평도로 표면을 마감시키는 것이 바람직하다.

높은 비율로 실리카를 갖는 유리 표면에 대해서, 높은 강도의 결합을 형성시키기 위해 고온 가열이 필수적으로 요구되지 않는다. 보다 높은 함량의 실리카 시스템에서, 300°C 미만 가열을 일반적으로 높은 강도 결합을 형성시키기에 충분하다. 반면, 소량의 실리카를 갖는 유리 조성물의 샘플은 보다 높은 온도로 가열해야 만족할 만한 결합이 형성된다. 예를 들어, 보로실리케이트 유리인 Pyrex[®] 유리(대략 81% 실리카 함유) 및 Polarcor™(대략 56% 실리카 함유)는 높은 결합 강도를 요구하는 분야에 적절한 충분한 결합 강도를 제공할 수 있도록 추가적인 가열 단계가 요구된다. 다른 결합 표면 및 유리 표면에 대한 가열 정도는 결합시킬 표면의 종류(예를 들어, 섬유 또는 편평한 표면) 및 특정 분야에 바람직한 결합 강도에 부분적으로 의존한다. 광 섬유 도파관같이 폴리머 물질을 포함하는 시스템에서, 폴리머 물질이 손상되는 지점까지 표면을 가열하는 것은 바람직하지 않다.

화학적으로 결합된 유리 표면의 바람직한 실시예에서 구체적인 결합 강도 및 추가적인 정보는 본 특허 출원의 양수인과 동일하고 발명자는 로버트 사비아이며 '실리콘을 함유하는 제품의 직결합'의 제목인 미국 특허출원에서 찾을 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 특허 출원에 개시된 화학 결합 방법에 한정되지 않으며 본 발명의 방법에 따라 다른 화학 결합 기술을 사용할 수 있다.

이온 교환은 다른 알칼리 첨가물을 함유하는 실리콘-계 유리로 리튬이 확산될 때 발생된다. 이온 리튬이 대부분의 표면으로 더욱 확산되는 동안, 리튬은 표면으로 확산된다. 일 실시예에서 약 500°C에서 약 16시간 동안 Pyrex[®] 유리에서 리튬(리튬 나이트레이트/설페이트 혼합물로 부터 유래)은 소듐과 이온 교환된다. 표면이 손상되어서(carzed) 봉합에 요구되는 최소한의 편평도 및 거칠기가 이전에 감소되었기 때문에, 재 연마할 표면에 리튬이 존재하도록 단지 물질의 얇은 깊이만 제거되도록 재 연마하였다. 이후 고온에서의 어닐링 또는 열 처리없이 약 200°C의 온도에서 상기 샘플들을 봉합한 결과, 인장실험에 의하면 봉합 강도가 증가되며 층이 갈라지는 것보다는 균열에 의해 봉합 실패가 일어남을 보여주었다.

결합시킬 제품의 표면 내부 또는 위에 리튬을 포함시키는 다른 방법은 이온 주입이 있다. 리튬 이온 주입은 순수 물질, 예를 들어, 고순도 용융 실리카 유리에 리튬을 확산 또는 주입시키는 것이다. 이 방법은 리튬이 표면으로 확산되는 깊이 및 속도가 제한되어 이온 교환이 없는 경우 사용된다. 이러한 과정을 통해서, 고순도 용융 실리카를 보다 낮은 실리케이트-계 유리에 결합시키거나 봉합시킬 수 있다. 리튬이 후자로 보다 빨리 확산되므로, 리튬을 우선 고순도 용융 실리카에 주입시키고, 봉합 또는 결합단계 동안 접면을 가로질러 확산시키면, 표면 사이의 공유결합 형성을 보조하게 된다. 보다 낮은 온도에서 봉합 또는 결합 수행능이 향상되는 기작은 표면들 사이의 리튬 이동과 함께, 응축으로 수분 생성물을 접면에서 멀리 대부분의 유리로 제거시키는 것이라는 가설을 세웠다.

이온 교환에 대한 상기 실시예는 리튬 계 용해 염의 사용을 포함하였다. 그러나, 이온 교환 또는 주입으로 제조된 표면 위 또는 안에 리튬을 포함시키는 다른 방법으로는 리튬 금속 고체 층을 증착시키는 것이 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 열 또는 e-빔 진공증착 및 스퍼터링과 같은 진공증착법을 포함하는 방법을 리튬 금속을 증착시키는 데 사용할 수 있다. 리튬 금속은 진공 증착 챔버에서 제거되자마자 산화되나, 리튬 확산에 역효과를 나타내지 않으며, 따라서 결합에도 역효과는 없다. 리튬으로 표면을 코팅하는 다른 가능한 방법은 세척 단계 후 및 봉합 또는 결합을 위한 접면의 조립 바로 직전에 하나 또는 두 표면 위에 액상 혼합물의 리튬 이온을 흡착시키는 방법을 포함한다. 또한, 하나 또는 두 표면을 리튬 계 실리케이트 졸-겔 층으로 코팅시킬 수 있다. 이러한 층은 매우 얇고, 응축후에, 상기 층은 표면의 물리적 연장부위가 된다. 얇은 층은 증착된 리튬이 하나 또는 두 표면으로 이동하는 것을 가능하게 하고, 따라서 봉합 단계 후 다른 금속 층이 존재하여 있을 수 있는 물리적이고 광학적인 방해물이 제거된다. 상기 층의 두께는 봉합할 유리 조성물, 봉합 온도, 및 필름 증착 및 봉합 사이에 주입되는 열처리 방법을 포함하는 다양한 요인에 의한다.

본 발명의 일 실시예를 사용할 수 있는 다양한 특정 분야가 존재하는데, 특히 결합시킬 제품을 하나 또는 두 물질의 연화점 바로 미만에서 어닐링 할 수 없을 때 이다. 이러한 분야 중 하나는 두개의 얇은 부분의 봉합 또는 결합을 포함한다. 두 얇은 부분의 결합 또는 봉합은 균일한 두께를 갖는 얇은 부분이 '타이만 효과(Twyman effect)'라 불리는, 그리딩 및 연마로 뒤틀려 유도된 스트레스에 의해 통상적으로 편평하지 않다는 사실로 인해 복잡해진다. 이러한 부분을 봉합 또는 결합시킬 때, 두 부분에 적용되는 압력은 두 표면에 함께 힘을 가하게 되고 접면에서 봉합이 일어나게되나, 압력을 제거한 후에 스트레스가 남게된다. 이러한 문제를 더욱 복잡하게 하는 것은 상기 부분들이 얇기 때문에, 탄력적으로 변형되고 휘다는 점이다. 다시 말해서, 두개의 편평하지 않은 접면을 봉합하기 위해 함께 압력을 가할 수 있는 동일한 특성은, 또한 결합을 방해하고 봉합을 기계적으로 테스트할때 봉합 강도가 감소된다. 약 200°C에서 함께 결합된 두 HPFS[®] 제품은 상기 부분들이 너무 얇아서(각각 약 2mm 두께 미만) 기계적 테스트로 상기 부분들이 휘어져 따로 떨어지고 층이 분리되지 않는다면, 접면이 층 분리되지 않음을 실험적으로 보여주었다. 이러한 층 분리는 결합 또는 봉합 단계 이후 작은 샘플로 잘려지는 것을 견디지 못하는 0.5mm 두께의 Polarcor™ 조각에서 관찰되었다. Polarcor™ 샘플에서 개선된 봉합 강도를 얻기 위해서 한 샘플 표면상에 리튬을 열 증착시키고 동일한 결합 과정을 반복하여 조각으로 나뉘어도 견디는 봉합된 표면을 얻도록 하였다. 이후 실험들은 봉합 과정을 100°C 미만 온도에서 반복수행할 수 있고 동시에 조각으로 나누는 작업에서도 견딜 수 있도록 충분히 강한 봉합을 얻을 수 있음을 보여주었다.

반도체 산업에서, 조각으로 나뉘게 되는 실리콘 와이퍼(wafers)의 진공 결합은 이와 유사한 문제점을 갖는다. 이러한 문제들은 1000°C를 초과하는 온도에서 봉합된 와이퍼를 가열시켜서 융합 결합을 생성시켜 피할 수 있다. 강한 접면 봉합을 위해 필수적인 고온 어닐링 온도로 가열시킬 수 없는 많은 분야; 예를 들어, 고온에서 불안정하여 견딜 수 없는

폴리머를 포함하는 성분들이 존재한다. 결합시킬 적어도 한 표면의 내부 또는 위에 리튬을 유입시키는 방법은 보다 낮은 온도에서 표면들을 결합가능하게 한다.

본 발명은 또한 상당히 다른 열팽창 계수(CTE)를 갖는 두개의 서로 다른 물질의 결합 또는 봉합에도 유용하다. 서로 다른 CTE로 인한 두 표면사이의 스트레스는 결합 또는 봉합시키기 위해 표면을 어닐링해야만 할때 통상적으로 강한 결합 형성을 방해하게된다. 본 발명은 고온을 사용하지 않고, 보다 구체적으로 100°C 미만에서 결합 또는 봉합 형성을 가능하게 한다.

본 발명을 사용할 수 있는 다른 구체적인 분야는 봉합할 접면이 광경로의 일부인, 굴절률(□RI)이 상당히 다른 표면들의 결합 또는 봉합 분야이다. 통상적으로, 표면들사이에 무반사(AR) 코팅이 요구되는데, 대부분의 AR 코팅제는 적어도 세 층의 서로 다른 RI 물질이다. 이렇게 다양한 AR 코팅 물질은 상당히 다른 CTE 값을 가지므로, 결합 또는 봉합 형성을 위해 고온 어닐링 처리법을 사용하는 것은 결합된 표면사이에 스트레스를 야기하고 결합 강도의 손실이 야기된다. 결합 또는 봉합 은 두개의 증착 또는 성장 실리카 외부 AR 코팅 층들(결합시킬 각 표면위의 하나) 사이 또는 AR 코팅된 표면과 제2 물질의 염기-유리 조성물사이에서 수행된다. 결합시킬 제품의 가장 바깥 표면에 리튬을 첨가하여, 고온 어닐링이 필요치 않고, 스트레스된 결합 접면을 포함시키지 않는 결합 또는 봉합을 얻을 수 있다. 결합시킬 물질들 사이의 굴절률 차이에 따라 AR 코팅을 디자인하여, 단지 한 면에만 코팅이 필요하고, 외부 AR 층이 실리카일 경우 리튬 봉합이 성공적일 수 있다. 낮은 실리카 조성물 유리에 실리카 외층의 봉합 효과를 위해서, 우선 실리카 코팅에 리튬을 증착시키면 맞은편의 봉합면 알칼리와 이온 교환을 통해 접면을 가로질러 확산이 빨리 진행된다.

실시에

이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하나, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 및 2

샘플 준비

하기 표 1에 기술한 각 샘플들을, 약 200°C의 온도에서 표면들을 결합시켰다. 표면들을 봉합하기 전, 약 0.5마이크론 편평도 미만으로 연마하고, 본 발명과 양수인이 동일하고 로버트 사비아가 발명자인 제목이 '실리콘 함유 제품의 직결합'인 특허출원에 따라서 샘플들을 세척하였다. 보다 구체적으로, Microclean CA05같은 계면활성제를 사용하여 샘플을 세척하고, 물로 린스한 후, 샘플을 10부피% 질산에 1시간 동안 담귀두었다. 상기 산에 적신 샘플을 물로 다시 린스하고, 샘플들을 15부피% 암모늄 하이드록사이드 용액에 60분간 담겼다. 상기 샘플들을 다시 린스하고, 결합 표면들을 젖은 상태로 유지시키고 평방 인치당 약 1파운드보다 큰 압력으로 상술한 온도에서 결합시켰다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

하기 표 1은 이후 어닐링 사이클없이 200±5°C에서 생성된 모든 봉합에 대해 인장 시험한 화학적으로 결합된 표면들의 균열 양태를 나타낸다. 유리 균열로 실패한 결합에 대한 강도 값은 결합 강도 상한값을 나타내는 것이 아니며, 대신 대량 물질에서 구조적 결합에 의해 표시된 적재량에서 봉합 접면으로 부터 먼 곳에서 결합 실패가 일어남을 의미한다

[표 1]

봉합한 표면	결합 강도	균열 양태
Pyrex [®] 와 Pyrex [®]	16.4PSI	충분리
Li 주입 Pyrex [®] 와 Li 주입 Pyrex [®]	92.8PSI	유리 균열
Fotoform [®] 와 Fotoform [®]	128.8PSI	유리 균열
Fotoform Opal [®] 와 Fotoform [®]	204.5PSI	유리 균열
Fotoform Opal [®] 와 Fotoform Opal [®]	151.7PSI	유리 균열

500°C에서 16시간 동안 리튬 설페이트 및 리튬 나이트레이트 용액(리튬 설페이트 대 리튬 나이트레이트의 비율은 1 : 5)에 Pyrex[®] 샘플을 적셔서 Li 주입 Pyrex[®] 샘플의 표면에 리튬 옥사이드를 두었다. Pyrex[®] 처럼, Fotoform[®]

는 낮은 실리카 함량 유리, 즉 약 80% 미만의 실리카를 함유하는 유리이다. Fotoform[®]은 약 9.7%의 리튬 옥사이드를 함유하고, Pyrex[®]은 리튬 옥사이드를 함유하지 않는다. Fotoform Opal[®]은 유리-세라믹으로 세라믹을 넣은(cerammed) Fotoform[®] 유리이다. 표 1의 결과는 리튬을 함유한 모든 샘플은 대량 물질의 유리 균열 강도보다 높은 결합 강도를 갖고 있음을 보여준다. 표면 또는 유리 대부분에 리튬을 갖지 않는 Pyrex[®] 샘플들은 층 분리로 인해 봉합이 실패하였다. 이러한 결과들은 유리 또는 유리-세라믹 제품의 적어도 표면 일부에 리튬을 포함시키는 것이 제품들 사이의 결합 강도를 향상시킬 수 있음을 보여준다. 결합 강도는 유리 또는 유리 세라믹 제품의 대부분 구성물에 리튬을 주입하거나 유입시켜 표면에 리튬을 포함시킴으로써 개선시킬 수 있다.

결합 강도를 향상시키기 위해 리튬을 사용하는 것은 몇가지 장점을 갖는다. 리튬은 100°C 미만 온도에서 확산되므로, 저온 결합 과정을 촉진시킨다. 실험적인 결과는 이러한 저온 효과가 다른 알칼리 이온으로는 일어나지 않음을 보여준다. 본 발명의 다른 장점은 소량의 리튬은 유리의 광학적 성질을 방해하지 않는다. 따라서, 광 경로의 일부로 봉합 또는 결합을 생성시키기 위해 리튬을 사용하는 것은 광학 성능에 해가 되지 않는다. 본 발명의 일 실시예의 또 다른 장점은 실질적으로 모든 실리카 계 유리 구성물에 리튬을 이온 교환시키거나 또는 주입시킬 수 있다는 점이다. 또한, 평온보다 낮은 온도(약 100°C 미만에서 24시간 미만)에서 봉합을 촉진시켜서 상당히 다른 열팽창 계수(CTE) 값을 갖는 물질들 사이의 결합을 촉진 및/또는 향상시키기 위해 리튬을 사용할 수 있다. 상당히 다른 RI를 갖는 물질들 상의 무반사 코팅제 사이에서 저온 결합을 촉진시키기 위해 리튬을 사용할 수 있다.

본 발명의 개념 또는 범주를 벗어나지 않는 범위에서 본 발명을 다양하게 변형 및 변화시킬 수 있음은 당 분야의 당업자들에게 자명하다. 따라서, 본 발명은 이하 첨부한 청구항 및 이의 동등물의 범주에서 제공된 본 발명의 변형 및 변화를 포함하고자 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 한 표면의 일부에 리튬을 포함시키는 단계; 및

접착제 없이 표면의 연화점 미만 온도에서 표면들을 직접 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면들 중 하나에 실리콘을 포함하는 적어도 두 표면을 결합시키는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 적어도 한 표면은 알칼리-함유 유리를 포함하며, 상기 유리의 구성물로 리튬이 유입되고, 상기 표면들을 접촉시키는 단계 전에 리튬 이온과 알칼리 이온을 교환시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 표면들 사이의 결합 강도는 평방 인치당 90파운드를 초과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 접촉 단계 동안의 온도는 400°C 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 방법은 리튬 염, 리튬 나이트레이트 및 리튬 설페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 혼합물과 유리 표면을 접촉시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제2항에 있어서, 상기 방법은 유리 표면에 리튬 이온을 주입시키는 단계 및 상기 유리 표면에 리튬 금속 층을 증착시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제2항에 있어서, 상기 방법은 표면들을 접촉시키는 단계 전에 적어도 하나의 표면에 리튬 이온 함유 액상 혼합물을 흡착시키는 단계, 및 상기 표면 중 하나를 리튬 이온 함유 졸-겔 층으로 코팅시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

유리 제품 사이에 결합 접면을 제공하는 단계; 및

상기 결합 접면에 리튬을 포함하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 적어도 두개의 유리 제품을 함께 결합시키는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 결합 단계는 접착제 없이 200°C 미만 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 결합 접면은 적어도 제품 하나의 표면 일부를 함유하는 알칼리 요소를 포함하고, 상기 적어도 제품 하나의 표면 일부의 조성물에 리튬이 유입되며, 리튬 이온이 알칼리 이온으로 교환되는 단계를 더욱 포함되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 표면은 리튬 설페이트 및/또는 리튬 나이트레이트를 포함하는 혼합물과 접촉하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 방법은 적어도 유리 제품 하나의 표면 일부에 리튬 이온을 주입시키는 단계, 및 적어도 유리 제품 하나의 표면 일부상에 리튬을 포함하는 층을 증착시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 방법은 $-OH$, $\equiv Si-OH$, $=Si-(OH)_2$, $-Si-(OH)_3$ 및 $-O-Si-(OH)_3$, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 말단 기를 적어도 제품 하나의 표면 일부에 제공하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 방법은 적어도 제품 하나의 표면 일부에 친수성 표면을 제공하는 단계, 및 적어도 제품 하나의 표면 일부를 산과 접촉시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.