

필러 첨가에 의한 OLED의 레이저 실링용 $P_2O_5-V_2O_5-ZnO$ 유리프리트의 제조

방재철^a

순천향대학교 디스플레이신소재공학과

Synthesis of $P_2O_5-V_2O_5-ZnO$ Glass Frit for Laser Sealing of OLED by the Addition of Filler

Jae-Chul Bang^a

Department of Display and Materials Engineering, Asan 336-745, Korea

(Received July 29, 2015; Revised August 17, 2015; Accepted August 24, 2015)

Abstract: In this study, we developed a lead-free $P_2O_5-V_2O_5-ZnO$ glass frit for sealing OLED using laser irradiation. The frit satisfied the characteristics required for laser sealing such as low glass transition temperature, low coefficient of thermal expansion (CTE), high water-resistance, and high absorption at the wavelength of the laser beam. Ceramic fillers were added to the glass frit in order to further reduce and match its CTE with that of the commercial glass substrate. The addition of Zirconium Tungsten Phosphate (ZWP) to the frit yielded the most desirable results, reducing the CTE to $45.4 \times 10^{-7}/^{\circ}C$, which is very close to that of the glass substrate ($44.0 \times 10^{-7}/^{\circ}C$). Successful formation of a solid sealing layer was observed by optical and scanning electron microscopy.

Keywords: Lead-free glass frit, $P_2O_5-V_2O_5-ZnO$, Laser sealing, OLED, Ceramic filler

1. 서론

유기발광다이오드 (organic light emitting diode, OLED)는 디스플레이뿐만 아니라 조명에도 적용될 수 있어 시장에서의 기대감과 잠재력이 매우 크다. OLED를 이용하여 디스플레이 디바이스나 조명광원을 제조하는 경우, 수분과 공기 등에 취약한 발광층의 유기물질을 보호하기 위한 실링 (sealing) 기술이 필수적이며 [1], 이는 OLED 장수명화의 핵심 현안 기술로 지목되고 있다. 일반적으로 사용되는 실링방식은 광경화성 수

지를 이용하며 [2], 미흡한 방습성을 보완하기 위해 흡습제 (desiccant)를 내부에 부착하는 방식을 적용하는데, 고해상도 디스플레이나 투명 디스플레이에는 적합하지 않다. 실링재로 방습 효과가 뛰어난 유리프리트 (glass frit)을 고려할 수 있으나 [3,4], 저융점의 유리프리트이라도 최소 $450^{\circ}C$ 이상의 열이 필요하기 때문에 일반적인 실링공정으로는 디바이스를 구성하는 전자 부품이 고온에 의해 손상되어 궁극적으로 기기 결함을 초래할 수 있다. 이러한 문제점 없이 실링을 하기 위해서는 유리프리트 부분은 충분한 열을 받더라도 실링 부위에서 $1 \sim 2$ mm 지점에서부터 형성된 OLED 픽셀의 온도는 낮게 유지되어야 한다. 이러한 실링은 적외선 레이저를 이용하여 실링부분만 국부적으로 가열하여, 용융된 유리의 점성흐름에 의해 실링이 형성되는 공정으로 해결할 수 있다 [5-7]. 따라서 적외선 레이저

a. Corresponding author; bangj@sch.ac.kr

를 이용한 국부 가열 실링 공법을 적용하기 위해서는 낮은 유리전이점, 높은 적외선 흡수 특성, 그리고 기판에 실링된 후 응력 최소화를 위해 기판과의 유사한 열팽창계수, 내수성 등의 조건을 충족시키는 유리프릿이 필수적이다.

기존의 실링용 유리 중에서는 납 성분이 함유된 조성이 많이 사용되었으나, 최근에 친환경 정책의 일환으로 모든 전자 부품용 재료에 대해 납의 사용을 엄격히 규제하고 있다 [8]. 유리 조성물 중에서 납 성분을 함유하지 않은 저융점 유리로는 비스무트염 유리, 인산염 유리, 및 붕규산염 유리 등이 주로 사용된다. 그 중 비스무트염 유리는 저온에서 소성이 가능하고 화학적 내구성이 우수하기 때문에 많은 주목을 받고 있으나, 비스무트의 가격이 납에 비해 약 8배 정도 비싸다는 단점을 가지고 있다. 인산염 유리는 PDP, VFD 및 BLU를 실링하기 위해 요구되는 열팽창계수 ($70\sim 80\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)보다 매우 큰 $110\sim 120\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도의 열팽창계수를 가지므로, 이러한 열팽창계수의 차를 정합하기 위해 저팽창 세라믹 분말을 필러 (filler)로 혼합하여 사용하고 있다 [7]. 붕규산염 유리는 열팽창계수나 적외선 흡수 특성 등이 기준에 미치지 못한다. 한편, OLED를 실링하기 위해서는 상용 유리기판의 열팽창계수가 $40\sim 50\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 인 점을 고려할 때, 열팽창계수가 보다 큰 기판을 사용하는 PDP 등 보다 많은 양의 세라믹 필러가 필요하며, 이 경우 유리 조성물의 유동특성이 저하하여 레이저 출력을 높더라도 실링이 잘 이루어지지 않는 문제가 야기된다.

따라서 납 성분이 함유되지 않으면서, 열팽창계수는 $90\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이하여서 저팽창 세라믹 필러 분말을 과량으로 첨가하지 않더라도 최종적으로는 열팽창계수가 $55\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이하로 조절 가능하고, 레이저 빔 파장의 흡수가 80% 이상이며, 유리전이온도가 400°C 이하로 낮아 비교적 저온, 즉 저 레이저 출력에서도 실링 특성이 우수하고, 내수성이 높은 유리 조성물이 지속적으로 요구되고 있다. 본 연구에서는 레이저 실링이 가능한 새로운 무연계 유리프릿의 조성을 개발하고자 했으며, 유리프릿의 주조성으로 P_2O_5 - V_2O_5 - ZnO 계를 선정하였다. 사용한 다이오드 레이저 빔의 파장 808 nm에서 흡수를 증대시키고, 내수성 및 유동성 등을 향상시키기 위한 산화물들을 첨가하였으며, 열팽창계수를 낮추기 위한 세라믹 필러로 부 (-)의 열팽창계수를 갖는 베타-유크립타이트 (β -eucryptite, LiAlSiO_4 (LAS))와 지르코늄 텅스텐 포스페이트 (Zirconium Tungsten Phosphate, $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ (ZWP))를 선정하여 [9,10], 이

들의 첨가 영향을 시험하였다. 즉, 레이저 실링에 적합한 최적의 유리 조성물을 선정하고자 하였다.

2. 실험 방법

표 1과 표 2는 본 연구에서 사용한 유리프릿 및 세라믹 필러의 조성을 각각 나타낸 것으로서, 제조 과정은 다음과 같다.

Table 1. Compositions of glass frits.

Sample	Concentrations (wt%)						
	P_2O_5	V_2O_5	ZnO	Sb_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
A	30	25	20	10	-	15	-
A-1	55	-	20	10	-	15	-
A-2	-	55	20	10	-	15	-
B	30	25	20	10	-	-	15
B-1	30	25	20	-	10	-	15

Table 2. Compositions of ceramic fillers.

Ceramic filler	Concentrations (mol%)	
	LAS	Li_2CO_3
Al_2O_3		25
SiO_2		50
ZWP	ZrO_2	40
	WO_2	20
	P_2O_5	40

유리프릿을 제조하기 위해 순도 99.9% 이상의 분말 원료 (고순도 화학연구소, 일본)를 사용하여 각각 해당 무게비 (wt%)로 칭량하고, 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 건식 혼합하였다. 혼합된 분말은 백금 도가니에 넣은 후 $1,300^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 용융하여 녹인 뒤, 회전하는 롤러사이로 뽑아내는 롤링법으로 공냉하여 리본 (ribbon) 형상의 유리를 제조하였다. 이 유리를 지르코니아 용기에 지르코니아 볼과 함께 장입하고 분쇄기를 이용하여 300 rpm의 속도로 8시간 동안 분쇄를 하여 유리 분말을 얻었다. 분쇄된 유리분말을 분급하여 평균 입경이 약 $2\ \mu\text{m}$ 인 분말상태로 제조하였다. 저 팽창 내화 세라믹 필러로 선정한 LAS와 ZWP를 제조하고자 순도 99.9% 이상의 분말 원료 (고순도 화학연구소, 일본)를 사용하여 각각 해당 몰비 (mol%)로 칭량하고, 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 건식 혼합하였다. 혼합된 분말을 백금 도가니에 넣은 후, LAS는 $1,400^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 소결

하고, ZWP는 1,300°C에서 4시간 소결한 뒤, 각각 지르코니아 용기에 지르코니아 볼과 함께 장입하고, 분쇄기를 이용하여 300 rpm의 속도로 8시간 동안 분쇄를 하여 분말을 얻었다. 분쇄된 분말을 분급하여 평균 입경이 약 2 μm 인 분말상태로 제조하였다.

유리전이온도 (T_g)와 열팽창계수 (CTE)는 dilatometer (DIL 402PC, Netzsch, 독일)에 의해 측정하였으며, 이때 열팽창 계수는 상온에서 300°C의 온도 구간에 대해 계산하였다. 유리프릿의 레이저 흡수 특성을 알아내기 위해 스펙트로미터 (Lambda 35, Perkin Elmer, 미국)를 이용하여 본 연구에서 사용한 다이오드 레이저 빔의 파장인 808 nm에서의 흡수율을 측정하였다. 내수성 시험을 위해 시편을 가로 \times 세로가 10 mm \times 10 mm, 높이가 5 mm 되도록 성형한 후, 95°C의 물에 담가 720분간 유지한 후 소실 무게를 측정하였으며, 유리프릿 및 유리프릿 + 세라믹 필러 시편의 결정화 여부와 결정상을 확인하기 위하여 XRD (D/Max-2200PC, Rigaku, 일본)로 분석하였다. 레이저 실링 특성을 평가를 위하여 시편별 페이스트를 제조하였다. 수지 고형분으로 ethyl cellulose (Sigma-Aldrich, 미국)를 용제로는 Diethylene glycol monobutyl ether acetate (Sigma-Aldrich, 미국)를 선택하여, 수지 고형분과 용제의 무게비를 10:90으로 하여, 온도 60°C의 핫플레이트에서 2시간 동안 교반하여 바인더 레진을 제조하였다. 이를 유리프릿 또는 유리프릿+필러에 대한 무게비 20%로 첨가하여 교반기에서 혼합한 후, 탈포시켜 페이스트를 제조하였다. 상용 OLED 기판상에 폭 700~1,000 μm , 높이 10~15 μm 로 스크린 프린팅 하였다. 스크린 프린팅 한 유리기판 상에 상부 유리기판을 올린 후 상온에서 24시간 건조 후, 빔 파장이 808 nm인 다이오드 레이저 (Pearl TKS, 고려반도체시스템, 한국)를 조사하여 실링을 하였다. 실링 시 레이저 파워는 15 W~40 W, 조사 속도는 10 mm/s이었다. 레이저 실링 후, 인쇄 폭 및 유리기판의 상태를 광학현미경 (GX-51, Olympus, 일본)으로 확인하였고, 실링 두께, 기공 여부 및 유리기판과의 접합상태를 확인하기 위하여 절단면을 주사전자현미경 (CX-100S, COXEM, 한국)으로 관찰하였다.

실링층의 누설시험(leak test)을 위해 실링 완료된 샘플을 항온항습기에서 85°C/85%R.H.의 가속조건으로 100시간 유지하고, 헬륨 (He) 가압장치를 이용하여 45 psi의 압력 하에서 40분간 유지한 이후, 표면의 잔류 He 제거를 위해 질소가스를 표면에 분사하였다. 이를 10^{-11} torr의 진공챔버에 장입하여, He 검출기 (VS

BD30, Agilent Technologies, 미국)에 의해 cm^3/s 의 단위로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1에 나타난 유리프릿 조성의 선정 기준은 다음과 같다. 유리형성 및 안정화를 위한 망목형성제로 P_2O_5 , 스스로는 유리형성 능력이 미흡하나 P_2O_5 와 공존하면 유리형성 능력이 개선되며 유동 특성을 향상시키고 레이저 흡수를 높이는 역할로 V_2O_5 , 유리 조성물의 내수성을 향상시키고 열팽창계수의 저하를 목적으로 ZnO, 인산염계 유리의 내수성을 향상시키기 위해 일반적으로 첨가되는 Sb_2O_3 , 적외선 영역의 파장에 대해 흡수 특성이 높은 천이금속 산화물 중의 하나인 Fe_2O_3 를 기본 조성 (표 1의 시편 A)으로 하여, 조성의 상대적 인양 및 종류의 변화에 따른 시편을 준비하고, 이들의 물성 측정을 하였다.

Table 3. Properties of glass frits.

Sample	Glass formation	Glass transition temperature, T_g (°C)	Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	Solubility of glass in water ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	Absorptivity of laser beam (%)	Laser power for sealing (W)
A	○	367.8	81.4	3.4×10^{-8}	98	18
A-1	○	407.2	97.1	7.1×10^{-5}	96	-
A-2	×	-	67.9	8.3×10^{-6}	94	-
B	○	373.4	83.3	7.8×10^{-7}	84	20
B-1	○	361.2	69.7	1.4×10^{-4}	32	-

표 3은 각 시편의 물성 측정 결과를 나타낸 것으로서, 시편 A의 경우 유리전이온도가 367.8°C로 충분이 낮고, 열팽창계수는 $81.4 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 로 목표치를 충족시키고, 내수성도 $3.4 \times 10^{-8} \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 로 우수하게 측정되었으며, 레이저 빔 흡수율은 98%로 매우 높았고, 레이저 출력력을 18 W로 조사하는 경우에 양호한 실링이 이루어졌다. 한편, V_2O_5 가 전혀 없이 P_2O_5 의 함량이 55%인 경우 (시편 A-1) 유리전이온도는 목표치인 400°C를 다소 초과하였고, 열팽창계수 역시 목표하는 값인 $90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 을 초과하였으며, 내수성도 현저히 저하된 결과를 나타냈다. 반대로 P_2O_5 가 전혀 없이 V_2O_5 의 함량이 55%인 경우 (시편 A-2) 결정화가 일어나 유리를 얻을 수 없었다. 결정화가 된 상태에서는 레이저 빔 하에서도 점성흐름이 없기에 실링이 잘 이루어질 수 없다. 즉, 낮은 유리전이온도, 낮은 열팽창계수, 우수한

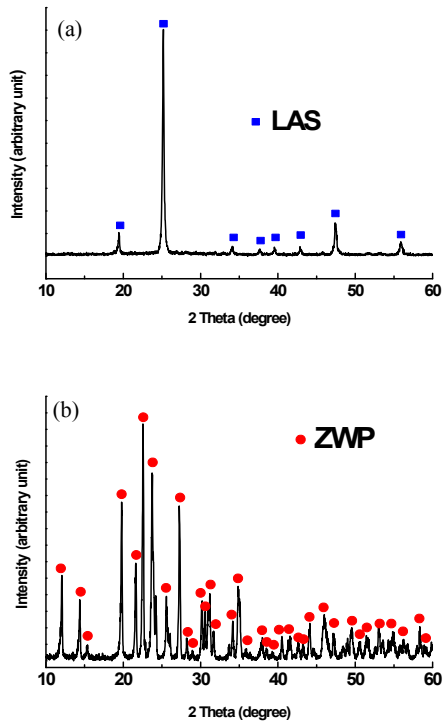


Fig. 1. X-ray patterns of ceramic fillers, (a) LAS and (b) ZWP.

내수성 및 레이저 빔 고흡수율의 유리를 얻기 위해 P_2O_5 와 V_2O_5 의 적절한 조합이 필요하며, 어느 한 성분이 과다하게 많은 경우 만족할 만한 특성을 얻지 못하는 것을 알 수 있었다.

한편, 시편 A의 구성 성분중 적외선 파장의 레이저 빔의 흡수를 향상시키기 위해 첨가한 Fe_2O_3 를 또 다른 천이금속 산화물 중의 하나인 TiO_2 로 대체한 시편 B는 유리전이온도 및 열팽창계수 모두 목표치를 만족시켰으며, 내수성도 양호하였고, 실링 가능 레이저 출력에 20 W로서 시편 A의 경우보다 다소 증가하였으나, 실링은 잘 이루어졌다. 시편 B의 레이저 빔 흡수율이 다소 낮은 84%인 점이 시편 A 보다 높은 레이저 출력이 필요한 이유로 판단된다. 시편 B-1은 시편 B의 Sb_2O_3 대신에 B_2O_3 를 첨가한 것으로서, 유리전이온도 및 열팽창계수를 목표치 이하로 충분히 낮출 수 있었으나, 내수성이 현저히 저하하였으며, 레이저 흡수율도 32%로 크게 감소하여 실링에 적합하지 않은 결과를 나타내었다.

OLED 기판상에서 열응력의 발생을 최소화하기 위해

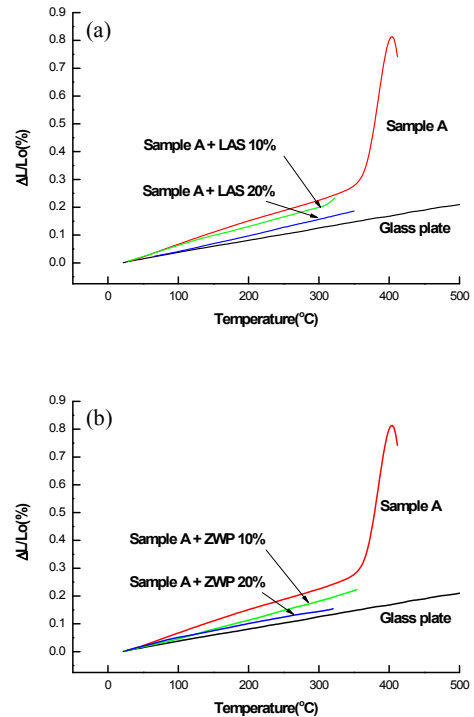


Fig. 2. Linear expansion of sample A with ceramic fillers, (a) LAS and (b) ZWP, compared to that of commercial glass plate.

서는 본 연구에서 사용한 상용 OLED 기판의 열팽창계수인 $44.0 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 에 근접한 값으로 조절이 필요하며, 이를 위해 시편 A의 유리프릿에 부(-)의 열팽창계수를 갖는 세라믹 필러를 첨가하였다. 선정된 필러는 LAS와 ZWP이며 조성은 표 2에 나타난 바와 같고, 실험 방법에 기술한 방법에 의해 제조한 분말에 대한 XRD 결과로부터 각각 $LiAlSiO_4$ 의 베타-유크립타이트상 (그림 1(a))과 $Zr_2WP_2O_{12}$ 의 지르코늄 텅스텐 포스페이트상 (그림 1(b))이 각각 단일상으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 열팽창계수는 LAS가 $-35.5 \times 10^{-7}/^{\circ}C$, ZWP가 $-31.7 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 로 측정되었으며, 이를 각각 시편 A 유리프릿에 첨가하여 열팽창계수를 측정하였다.

그림 2는 시편 A에 각각 LAS (a)와 ZWP (b)를 무게비 10, 20% 첨가한 시편의 온도에 따른 선팽창 결과를 나타낸 그래프이며, 이로부터 계산된 열팽창계수는 표 4에 정리하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이, 시편 A에 LAS와 ZWP가 10%에서 20%로 첨가량이 증가됨에 따라 열팽창계수가 보다 낮아지는 것을 확인할

Table 4. Coefficient of thermal expansion and laser power for sealing of sample A with ceramic filler.

Ceramic filler (wt%) in sample A		Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	Laser power for sealing (W)
LAS	10	70.1	-
	20	55.2	30
ZWP	10	65.5	-
	20	45.4	25

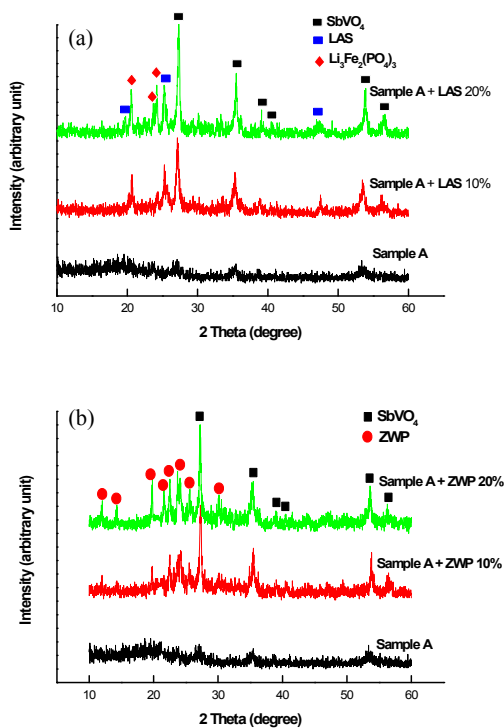


Fig. 3. X-ray patterns of sample A with ceramic fillers, (a) LAS and (b) ZWP, after laser irradiation.

수 있었다. 특히 ZWP 필러를 첨가한 경우 열팽창계수 저하 효과가 보다 커서 20% 첨가 시 OLED 기판의 값에 근접하는 $45.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 값을 나타냈다.

그림 3은 시편 A 유리프릿에 무게비 10, 20%의 LAS와 ZWP 세라믹 필러를 첨가한 경우, 레이저 조사 후의 XRD 분석 결과이다. 레이저 조사에 의해 시편 A의 결정화가 일어난 것을 확인할 수 있었으며, LAS 필러를 첨가한 경우는 시편 A와 LAS 간의 반응에 의한 반응상이 관찰되었다. 즉, 레이저 조사에 의한 온도 상승에 의해 결정화가 일어났으며, 세라믹 필러의

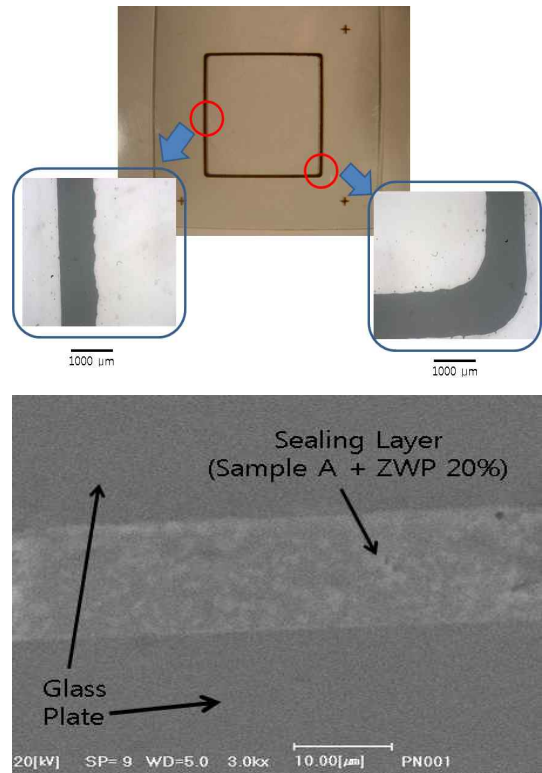


Fig. 4. Photo of sealed glass plates with sealing layer of sample A + ZWP 20%: (a) top view by optical microscopy and (b) cross-sectional view by SEM.

종류나 양에 상관없이 SbVO_4 상으로 확인되었다. 한편, 세라믹 필러로 LAS를 첨가한 경우, 시편 A와의 반응상인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 상이 추가적으로 존재하였으나, ZWP 첨가한 경우에는 반응상이 없었다. ZWP 필러와 시편 A 간의 반응이 없는 점이 ZWP 첨가에 의한 열팽창계수 저하 효과가 LAS 첨가의 경우보다 상대적으로 큰 이유 중의 하나로 사료된다.

한편, 표 4에 나타난 바와 같이 시편 A에 각각 LAS와 ZWP를 20%로 첨가한 경우, 실링에 요구되는 최소 레이저 출력 값은 각각 30 W, 25 W이었다. 즉, 유리 조성물에 저팽창 세라믹 필러가 첨가되면, 기판과의 열팽창계수차를 최소화하여 열응력 발생을 최소화할 수 있지만, 실링에 요구되는 레이저 출력 값은 증가한다. 세라믹 필러의 양이 20%를 초과할 경우 실링에 요구되는 레이저의 출력 값을 보다 높여야 하며, 이는 기판의 손상이 초래될 수 있기에 더 이상의 첨가는 하지 않았다.

그림 4(a)는 시편 A에 ZWP를 20%로 첨가한 경우,

레이저 조사 후 유리기판 상부에서 광학현미경으로 관찰한 사진으로서 균일한 실링라인이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 코너부가 직각으로 구성되면 온도의 집중 및 불균일 분포 현상이 [11] 초래될 수 있기에 곡선 처리를 하였으며, 코너 역시 균일한 것을 확인할 수 있었다. 그림 4(b)는 실링 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로서, 층간 갈라짐이나 균열 없이 실링층이 견고하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 소수의 기공이 관찰되기도 하였으나 실링층 내에 고립된 형태였다.

한편, 정량적인 누설 시험(leak test)을 위해 시편 A에 ZWP를 20%로 첨가한 경우 He 누설검사를 시행하였으며, 6.4×10^{-9} cm³/s로 측정되었다. OLED 실링의 경우 일반적으로 최대 He 허용치를 10⁻⁸ cm³/s로 정하고 있는 점 [7]을 고려할 때, 실링상태가 우수함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에 의해 납 성분을 함유하지 않으면서 레이저에 의한 실링에 적합한 P₂O₅-V₂O₅-ZnO 유리프릿을 제조하였다. 특히 세라믹 필러로 부 (-)의 열팽창계수를 같은 LAS와 ZWP를 합성하였고, 유리프릿에 이를 첨가하여 열팽창계수를 추가로 낮출 수 있었으며, 20% 첨가 시 상용 OLED 유리기판의 수치에 유사한 값으로 낮출 수 있었다. ZWP 첨가에 의한 열팽창계수 저하 효과가 보다 컸으며, 이는 LAS 첨가의 경우와 다르게 유리프릿 조성과 ZWP와의 반응상이 존재하지 않는 점이 큰 이유 중의 하나로 사료된다. 상용 OLED 유리기판 상에 스크린 프린팅에 의해 실링라인을 형성하여 레이저 조사한 결과 견고한 실링층이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 순천향대학교 교수 연구년제에 의하여 연구하였음.

REFERENCES

- [1] Y. C. Han, C. Jang, K. J. Kim, K. C. Choi, K. H. Jung, and B. S. Bae, *Org. Electron.*, **12**, 609 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2011.01.007>]
- [2] R. Grover, R. Srivastava, O. Rana, D. S. Mehta, and M. N. Kamalasanan, *J. Encap. Adsorp. Sci.*, **1**, 23 (2011).
- [3] F. Smeacetto, M. Salvo, F. D. D'Herin Bytner, P. Leone, and M. Ferraris, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 933 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.033>]
- [4] M. K. Park, S. H. Ju, J. W. Yang, and K. K. Paek, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 905 (2011).
- [5] V. G. Volter and A. N. Sviridov, *Sov. J. Opt. Technol.*, **45**, 646 (1978).
- [6] M. A. Drake and R. M. Morena, *Antimony-free Glass, Antimony-free Frit and a Glass Package That is Hermetically Sealed with the Frit, US Patent, 8,823,163 B2* (2015).
- [7] R. M. Morena, J. F. Schroeder, A. Streltsov, L. A. Lamberson, R.J.I. Miller, B. G. Aitken, J. P. Carberry, S. E. Demartino, H. E. Hagy, and S. Widjaja, *Glass Package That is Hermetically Sealed with a Frit and Method of Fabrication, US Patent, 7,407,423 B2* (2008).
- [8] T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba, and M. Yoshimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 88002 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.50.088002>]
- [9] H. Schulz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 313 (1974). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10909.x>]
- [10] H. Watanabe, J. Tani, H. Kido, and K. Mizuuchi, *Mater. Sci. Eng., A* **494**, 291 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.037>]
- [11] J. Suh and D. Shin, *J. Kor. Weld. Join. Soc.*, **27**, 345 (2009).