

## PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계 저융점 봉착용 유리의 제조 및 결정화

### Preparation and crystallization of PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> low melting solder glasses

손명모\*, 이헌수\*, 이상근\*\*, 이창희\*\*, 안진모\*\*, 박희찬\*\*

Myung-Mo Son\*, Heon-Soo Lee\*, Sang-Geun Lee\*\*, Chang-Hee Lee\*\*, Jin-Mo Ahn\*\*,  
Hee-Chan Park\*\*

Daegu Technical College\*, Pusan N. Uni.\*\*

#### Abstract

Low melting crystalline solder glasses for CRT sealing were prepared from the composition of PbO 73.0~75.5 wt%, ZnO 12~15 wt%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.0~9.0 wt%, BaO 1.5~3.5 wt%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.0~2.5 wt%, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5~2.0 wt%. The nucleation and crystallization of the crystalline solder glasses were studied by DTA, SEM and XRD. 2PbO · ZnO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline phase was formed from glass matrix by heat-treatment of glass frits. Crystalline solder glasses developed from this paper have good firing condition of 430~440°C for 10min. and good physical properties.

**Key Words** : PDP, glass, low melting

#### 1. 서 론

저온, 저열팽창의 유리들은 TV Brown관 bulbs, gas discharge, display panels, liquid crystal displays, IC package 등의 기밀 봉착재나 Si chip을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판에 고정시키는 접착재등, electronics 분야의 봉착재로서 많은 용도에 아주 바람직하다. 그 이유는 유리는 금속이나 ceramics 와 융착이 쉽고, 기체를 통과 시키지 않고, 내열성이 우수하고, 전기절연성이 우수하다는 장점이 있기 때문이다.

CRT봉착, LCD 및 PDP봉착, Ceramic dual-in-line package, ceramic flat-packs와 그 외 electronic package용 봉착유리들은 glass 및 glass-ceramic의 한 형태이며, 대개 분말 frit 혹은 film으로 얻어진다.<sup>1-8)</sup> 특히, T.V.Brown관(CRT)봉착용 저융점유리는 430~450°C의 저온에서 기밀 봉착되어 접착강도를 유지해야 되므로 연화와 동시에 충분한 결정화가 신속히 이루어져야 하는 까다로운 조건을 갖고 있다. 본

연구에서는 PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 기초 유리조성으로 부터 TV Brown관(CRT)을 봉착하는데 적합한 저융점, 저팽창 계수를 갖는 결정화 유리조성을 찾아 내고 열처리조건을 구하고자 하였다. 그리고 이계에서 화학조성 및 열처리 변화에 따른 유리형성 온도 범위, 생성된 결정의 종류 및 결정화 과정을 관찰 하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 원료 조성

특급시약 Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>등의 원료를 Table 1과 같은 조성에 따라 원료를 조합하여 ball mill에서 1시간이상 충분히 혼련시킨 후, 각각 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible에 80~100g정도의 시료를 담아 전기로에서 950~1050°C, 1시간 충분히 용융시킨후 증류수중에 급냉후 건조시켜 비정질 프리트를 얻었다.

얻은 프리트는 agater mortar로 미분쇄하여 일부는 각각 측정용도에 맞게 입도 분리시키고, 나머지는

\* : 대구공업대학 보석디자인과

\*\* : 부산대학교 무기재료공학과

325mesh 되도록 미분쇄하여 시료로 사용하였다.

TMA를 이용하여 열팽창계수를 측정하였다.

Table1. Chemical composition of glass frits.

	PbO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or TiO <sub>2</sub>
S-1	76.0	11.0	10	1.0	1.5	0.5(TiO <sub>2</sub> )
S-2	76.5	11.0	9.5	1.5	1.0	0.5(TiO <sub>2</sub> )
S-3	77.0	11.5	8.0	1.5	1.0	1.0(TiO <sub>2</sub> )
S-4	78.5	12.0	10.0	1.5	0.5	0.5(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
S-5	75.0	12.5	9.5	1.0	1.0	1.0(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
S-6	75.0	12.5	9.0	1.0	1.5	1.0(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

## 2.2 DTA 분석

프리트를 입도별 나누고, 입도에 따른 열분석 측정을 하고, 가열속도는 1°/min로 하였다. 조건은 시료 70~80mg을 pt crucible에 넣고 전압 25μV에서 대기중 가열하였다

## 2.3 결정화 열처리

325mesh 통과분 미분쇄한 시료를 slide glass에 놓고 압착 coating 시킨후 전기로에서 열처리 계획에 따라 결정화 시켰다. 결정화 온도는 DTA에서 나타난 용착 및 결정화 온도 (Tp) 사이에서 설정하였다.

## 2.4 X-선 회절분석

급냉한 프리트의 비정질 확인과 결정화 열처리 시편의 결정상 동정을 위하여, 일제 Rigaku사제의 X-선회절분석기를 사용하였다. 측정조건은 Cuka (Ni-filter), 40kV 30mA, scanning speed 6°/min로 slit 게 이었으며, 측정범위는 10-80°(2θ)로 하였다.

## 2.5. 전자현미경 분석

결정화 열처리된 시편의 미세구조를 DTA, X-선 회절 분석 Data와 비교관찰하기 위하여 열처리된 시편에 대한 전자현미경 측정을 하였다. 기종은 AKASI-130S이며, Auion coating을 하여 관찰하였다. 배율은 전자현미경을 계속 관찰하면서 상이 제일 잘 나타나는 영역에서 맞추어 조절하였다.

## 2.6. 유전율 및 열팽창계수 측정

결정도가 가장좋은 S-5와 S-6시편에 대한 전기적 특성을 측정하기 위하여 직경φ10mm두께 0.7mm 크기의 pellet로 성형하여 350℃에서 소결시켜 만든 시편을 양면에 silver Past를 발라 전극을 뽑아서 기종 HP4262A 유전율 측정 장비를 이용하여 측정하였다. 또한 각 결정화 온도에서 열처리하여 직경 3mm, 길이 10mm정도의 봉상으로 만든시편을 Rigaku사의

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 X-선 회절결과

S-6 에 대한 DTA curve를 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 Ts는 연화점, Tc는 결정화 개시 온도, Tp는 최대결정화 온도를 나타낸다.

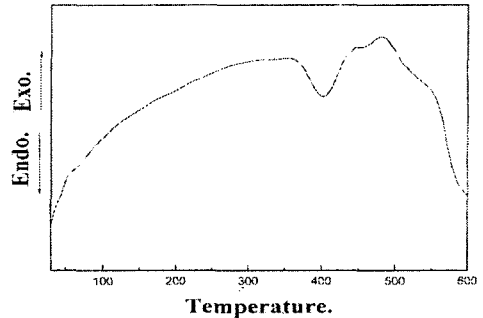


Fig. 1. DTA curve of glass frit, S-6

Fig. 2는 S-6시편의 결정화 열처리 영역인 440℃에서 열처리 시간에 따른 열분석 결과를 나타낸 그림으로 440℃에서 10분이 내에 이미 결정화 Peak가 나타나고 있다. 이것은 S-6시편의 경우 440℃, 10분이 내에 충분한 결정화가 일어난다는 것을 의미 했다. 상기의 열분석 토대로 Table 2에 각 시편에 대한 열적 특성치를 도시하였다. 여기에서 모든 시편들은 현재 삼성 SDI에서 사용하고 있는 결정성 봉착유리의 전이온도로(320℃부근), 연화온도(380℃부근), 열처리 조건(440℃,30분)과 거의 유사하나 최후에 개발된 S-5와 S-6시편의 경우 Fig2. 의 결과와 같이 440℃에서 10분 이내에 충분한 결정화 일어난다는 것을 알 수 있다.

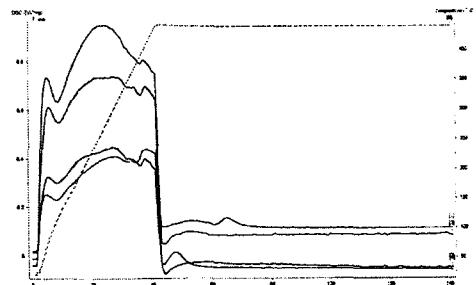


Fig. 2. DTA curve of S-6

Table2. Thermal properties of glass frits(°C)

sample	Transition Temp.	Softening Point	융착 온도	Crystallization Temp.	Melting Temp.	Heat treatment
S-2	311	365	421	475	590	430°C-30min
S-3	312	368	424	478	585	430°C-30min
S-5	315	378	430	482	595	440°C-10min
S-6	320	382	430	484	593	440°C-10min

### 3.2. X선 회절 분석 결과

X선 회절분석은 결정화 프리트 유리에서 나타난 결정상들을 동정하는데 매우 효과적이다. 급냉된 프리트 분말에 대한 X선회절분석결과 전부 비정질임이 확인되었다.

Fig. 3은 440°C에서 10분간 결정화 열처리 시킨 S-5 시편의 X선회절도로 역시  $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$  결정이 주 결정으로 석출되고  $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$  결정도 소량 석출되는 우수한 결정성 프리트로 판명되었다. 따라서, 본 시편들중 ZnO의 함량이 12~12.5%범위의 시편들이 가장 우수한 결정도를 보이고 또한 440°C에서 10분이내 이미 신속한 결정화가 일어나고 있었다. 지대한 영향을 준다는 것을 단적으로 보여주고 있다.

### 3.3. 전자현미경 분석결과

각 시편들의 X선 회절분석에서 얻은 결과와 비교 설명하기 위하여 전자현미경 분석을 Fig. 4 및 Fig. 5에 도시했다. Fig. 4는 S-1 ~ S-3시편들의 440°C에서 10분간 열처리 결정화 시킨 시편들의 전자현미경 분석으로 S-1의 경우 침상의 결정이 거의 미미한 것으로 보아 440°C, 10분간 열처리에서 결정화가 제대로 이루어진다고 볼 수 없다.

S-2 와 S-3 도 침상의 결정이 일부 나타나지만 glass matrix가 너무 많이 존재하므로 20분 이상 열처리 하지 않고는 결정화도를 높일 수 없다.

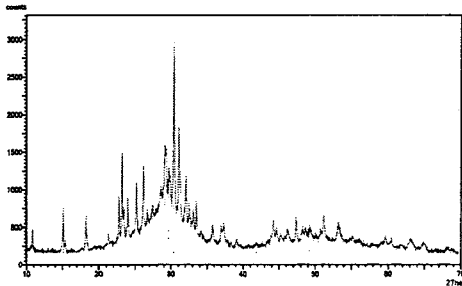


Fig. 3. XRD patterns for S-5 heat-treated at 440°C, 10min

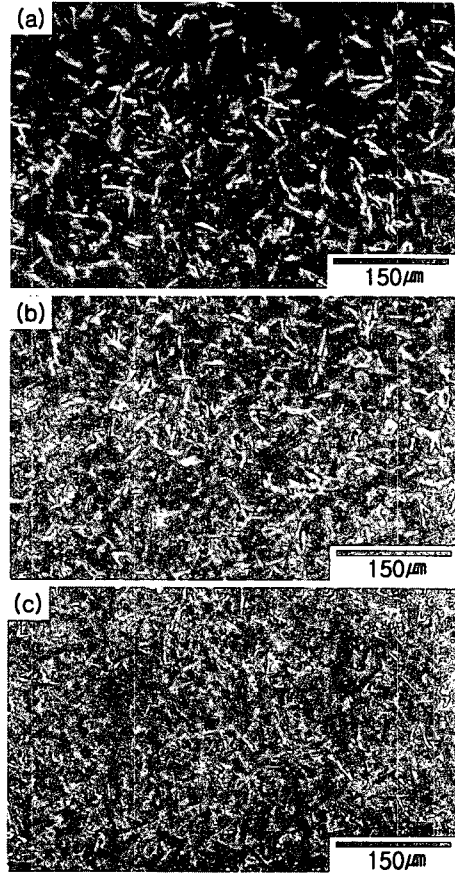


Fig. 4. SEM of various samples heat-treated at 440°C, 10min (a) S-1 (b) S-2 (c) S-3

따라서, S-1~S-3 시편들의 경우 1차 개발 조성비에서 나타난바와 같이 과도한 PbO와 부족한 ZnO의 함량으로 침상의  $2PbO \cdot B_2O_3 \cdot ZnO$ 나 다른  $PbO \cdot B_2O_3 \cdot ZnO$ 계 결정을 석출시키는데 GLASS MATRIX 내 점성이 맞지 않은 것으로 사료된다.

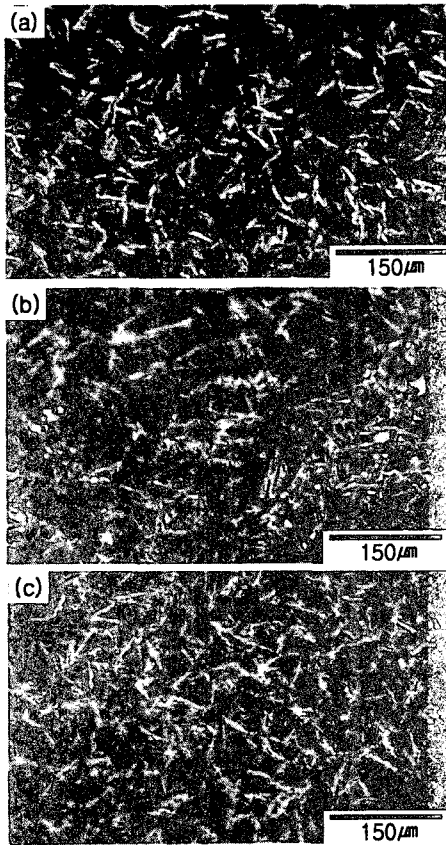


Fig. 5. SEM of various samples heat-treated at 440°C, 10min (a) S-4 (b) S-5 (c) S-6

Fig. 5는 S-4~S-6 시편들의 440°C에서 10분간 결정화 열처리 시킨 경우로 S-4는 ZnO 함량의 부족으로 PbO·ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 침상결정이 거의 미미하고 glass matrix가 차지하는 면적이 너무 크므로 봉착시 만족한 결정성 프리트를 얻기 힘들고 접합강도 역시 떨어질 것으로 생각된다.

그러나 S-5, S-6 시편들의 경우 440°C에서 10분간 열처리에서 이미 상당한 2PbO·ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 침상 결정들이 석출하고 있다. 그리고, 균일한 침상의 결정이 glass matrix전열에 걸쳐 고르게 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

### 3.4. 열팽창계수 및 곡강도 측정결과

각결정화 온도에서 열처리하여 직경 3mm, 길이 10mm정도의 봉상으로 만들어 일체 Rigaku사 TMA로 각 시편에 따른 열팽창 계수를 측정하였다. 상기와 같은 방법으로 측정된 각 시편의 평균치는 표 3과 같았다.

Table 3. Physical properties of samples.

항 목	S-5	S-6	기존 프리트
곡 강 도( <sup>kg</sup> /cm <sup>2</sup> )	462	455	450
밀 도(g/cc)	6.4	6.4	6.3
열팽창계수(×10 <sup>-6</sup> /°C)	98	99	99

상기표에서와 같이 S-5 과 S-6이 기존 프리트 보다 곡강도가 약간 높고 열팽창계수가 보다 낮은 것으로 판명되었으며, 이는 내구성이 기존 프리트보다 우수하다는 것을 단적으로 보여 주고 있다.

### 3.5. 전기적 특성측정 결과

역시 결정도가 가장 좋은 S-5 과 S-6시편에 대한 전기적 특성을 측정한 결과는 아래 Table과 같았다. S-5와 S-6시편의 경우 1MHz에서 비유전율이 24정도로 기존 수입 사용되고 있는 frit와 같은 안정한 값을 갖고 있었다. 상온에서 체적저항 역시 14~15로 안정한 값을 가졌다.

Table 4. Electrical properties of samples.

항 목	S-5	S-6
체적저항 Log(Ω/cm)	20°C	15
	150°C	10.5
	250°C	7.8
	350°C	6.5
비유전율(MHz)	23	24

## 4. 결 론

저용점 봉착용 유리의 결정화에 관한 연구에서 얻은 결론은 아래와 같다.

1. 신속 결정성 봉착용 유리의 조성영역은 아래와 같다.

조 성	함량(Wt%)	조 성	함량(Wt%)
PbO	73.0~76.5	BaO	1.5~3.5
ZnO	12~15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0~2.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0~9.0	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or TiO <sub>2</sub>	0.5~2.0

2. 430~440°C에서 10분 이내에 신속결정화 하여 우수한 접착강도와 비유전율을 가졌다.

3. glass matrix 내에 침상의 2PbO·ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 주결정으로 석출되었다.

## 참고 문헌

- [1] T. H. Ramsey, Solid State Tech., Vol 15, No. 1, 29-43, 1972
- [2] A. H. Kumar and R. R. Tummala, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 57, No 8, 738~742, 1978
- [3] Greg Gelger, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 69, No 7, 1131~1135, 1990
- [4] R. R. Tummala, "Glasses in microelectronics", Journal of non-crystalline solids pp409-411,1985
- [5] H. Kuribayashi et. al., J. Soc. Mater. Sci. Jpn., Vol 40, 395~400, 1991
- [6] Sudha M, A. Giridhar and A. K. Sin, J. Non-cryst. Solids, Vol 88, 11~34, 1986
- [7] Xiaojie J. Xu, et. al., J. Am. Ceram. Soc., Vol 74, No. 5, 909~914, 1991
- [8] G. Partridge et al., "Glass-ceramic Materials for Use In Substrate and Packaging Applications", Glass Tech., Vol 30, No. 6, 215~219, 1989
- [9] S. Hidaka, M. Ishimoto, et al., "Proceedings of the Fifth International Display Workshops", Vol 98, 523-526, 1998
- [10] Riku Ota et al., J. Non-cryst. Solids Vol 144, 81-88, 1992