Journal of the Korean Ceramic Society
Vol 26, No.6, PP 829~835, 1989

IC Package 봉착용 결정화 유리의 제조와 특성에 관한 연구

손명모·감직상*·박희찬**·이서우**·문종수***
대구공업전문대 요업과
*KAIST 내열 세라믹스 연구실
**부산대학교 무기재료공학과
***경남대학교 무기재료공학과
(1989년 10월 16일 접수)

Preparation and Characterization of Solder Glass for Electronic IC Package

Myung-Mo Son, Gik-Sang Gam*, Hee-Chan Park, Seo-U Lee** and Jong-Su Moon*****
Dept. of Ceramics, Dae-Gu Technical Junior Coll.
*Heat Resistant Ceramics Lab., KAIST
**Dept. of Inorganic Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.
***Dept. of Inorganic Mater. Eng., Kyung Nam Univ.
(Received October 16, 1989)

요 약

후막 IC package 봉착용 결정화유리를 위해서 Pbo 37~40 wt%, ZnO 35~40 wt%, B_2O_3 18~20 wt%, SiO_2 1~3 wt%, TiO_2 0~6 wt%의 조성범위를 택하였다. 봉착된 frit glass는 소성동안에 결정화하여 강한 접착력을 가진다. DTA, X-ray 회절분석 등을 이용하여 봉착용유리의 결정화 특성을 연구하였다.

TiO_2함량이 2 wt%첨가된 frit는 DTA 및 전자현미경 분석에서 표면결정화가 지배적이고, 결정화에 따른 적절 봉착온도는 550~570℃였다. TiO_2함량이 6 wt% 첨가된 frit는 체적결정화가 지배적이며, 모두 perovskite형 $PbTiO_3$결정이 석출되었다. 적절 봉착온도는 515~523℃였고, 가열속도 10℃/min~12℃/min에서 가장 결정도가 좋았다. Frit가 봉착될 때 결정성장 활성화에너지는 S-II 71.8 kcal/mol, S-III 56 4 kcal/mol, S-IV 75.2 kcal/mol이였다.

ABSTRACT

Devitrifing solder galsses in a specific group of glass ceramic materials are extensively used in hermetically sealing alumina electronics packages. Preferred frit glass compositions of this study consist of 37~40 wt% PbO, 35~40 wt% ZnO, 18~20 wt% B_2O_3, 1~3 wt% SiO_2, 0~6 wt% TiO_2. The coated frit glasses crystallize during firing and forms a strong hermetic seal. DTA and X-ray diffraction were used to characterize crystallization of the glass frit.

Frit seal containing 2 wt% TiO_2 has crystallization temperature of 550~570℃ with surface nucleation. Frit seal containing 6 wt% TiO_2 has crystallization temperature of 515~525℃ with bulk nucleation, and the main

crystalline phase was perovskite lead titanate having minus expansion coefficient. The average activation energy for the crystallization calculated from Ozawa equation was 65±10 kcal/mol.

1. 서 론

반도체 회로를 보호하기 위하여 사용되는 저융점, 저열팽창계수의 봉착용 유리 프리트는 최근에 비정질, 결정질, 복합물(비정질+결정질 filler)등[1-10]의 형태로 많이 개발 사용되고 있으며 그 용도 및 조건에 따라 조성이 구구하다. 대개 $PbO-ZnO-B_2O_3$[8-10], $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, $ZnO-B_2O_3-V_2O_5$[4], $PbO-V_2O_5(As_2O_5, Nb_2O_5)$계 등[1,2,4]을 기초 조성으로 하고 있다.

후막 IC회로는 Al_2O_3 등의 절연성, 내화성의 세라믹기판 위에 도체 paster, 유전체 또는 cross-over용 유전체 paster, 저항체용 paster를 순차적으로 인쇄소성한 후, 다시 회로의 보호를 위하여 저융점의 유리프리트 paster를 도포 또는 인쇄하고 건조 후 소성하여 유리 피복층을 형성한다. 이러한 보호 coating은 습기의 침입과 molder 재료와 회로소자와의 직접접촉을 막아주고 회로의 수명을 향상시키며 또 특성의 변화를 방지하는데 효과가 크다[1,2].

본 연구에서는 $PbO-ZnO-B_2O_3-TiO_2$계의 저융점 결정화 유리는 특성 조성 범위에서 ㊀팽창계수의 $PbTiO_3$ 결정이 석출되면서 비교적 빨리 결정화하는 특성이 있다는 것을 알 수 있었다[1-3].

따라서, 본 논문에서는 $PbO-ZnO-B_2O_3-TiO_2$계 저융점 결정화 frit glass의 결정화 과정을 DTA, X-ray 회절분석, SEM 측정 등으로 해석[5,6,17]하고, 열분석을 이용한 비등온적 방법[13-17]으로 결정화기구 및 결정성장 활성화에너지를 구하고 그에 따른 적절한 봉착영역을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시편제조

일제 특급시약 Pb_3O_4, ZnO, H_3BO_3, TiO_2, 고순도 Silica 등을 Table 1과 같은 조성에 따라 조합하여 ball mill에서 충분히 혼합한 후 Alumina crucible에 담아 전기로에서 1350℃ 1시간 동안 충분히 용융시킨 후 증류수 중에 급냉시켜 비정질 frit seal을 얻었다.

얻은 frit seal을 각 측정조건에 맞게 열분석용으로 60~100 mesh, 325~400 mesh 등 입도별로 분말시료를 만들고, X-선 회절분석 및 전자현미경 측정용 시편은 325 mesh 이상 분말을 용매와 섞어 slide glass에 coating 시켜 각 조건에 따라 열처리 결정화 시켜 측정하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Samples. (wt%)

Comp / Sample No.	PbO	ZnO	B_2O_3	SiO_2	TiO_2
S-I	40	38	19	3	0
S-II	39	39	18	2	2
S-III	38	38	18	2	4
S-IV	38	36	18	2	6
S-V	37	35	18	2	8

2.2. 열분석

Frit seal의 특성 및 결정화영역을 찾기 위하여 열분석을 행하였다. 사용기기는 일제 Rigaku사제의 TG-DTA 분석기 이며, Al_2O_3 powder를 표준물질로 백금 crucible에 시료 70~80 mg 정도를 넣고 25 μv에서 대기중 측정하였다.

2.3. X-선 회절분석 및 전자현미경 관찰

급냉한 frit seal의 비정질 확인과 DTA 선상에 나타난 결정화 영역에서 조건에 따라 열처리된 시편의 결정상 동정을 위하여 Rigaku사제의 X-선 회절분석기를 사용하였다. 측정조건은 Cukα(Ni filter) ; 40 KV, 20 mA, scanning speed 8°/min로 측정범위는 10°~80°(2θ)로 하였다. 또, 일처리된 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 열처리된 시편을 크기에 맞게 절단하여 Au ion coating으로 표면처리 후 ABT-130 S 전자현미경으로 관찰하였다. 전압은 11 Kv였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Frit의 열분석 및 X-선 회절분석 해석

시차열분석 곡선은 결정화유리의 결정화과정에 대한 열처리 계획을 만드는데 매우 유용하다[6,9,12]. 0, 2, 4, 6, 8 wt% TiO_2를 함유한 각 시료의 열분석 결과를 Fig.1에 나타내었다. TiO_2가 들어가지 않은 시료와 2 wt%첨가된 시료는 peak가 완만하며 Ramsey 등[8,12]의 발표와 같이 융착점, A에서 점착과 동시에 결정화가 시작되어 peak

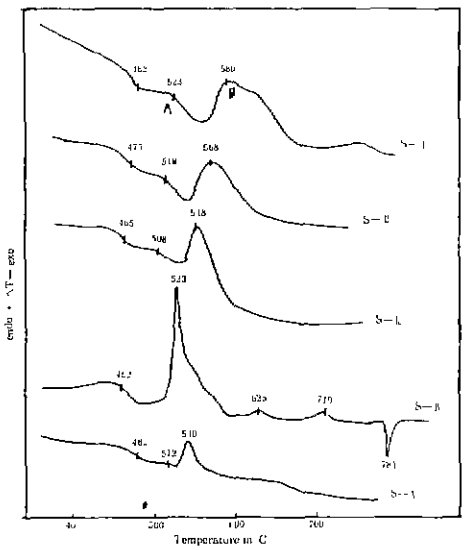


Fig.1. DTA traces for various samples at heating rate, 10℃/min.

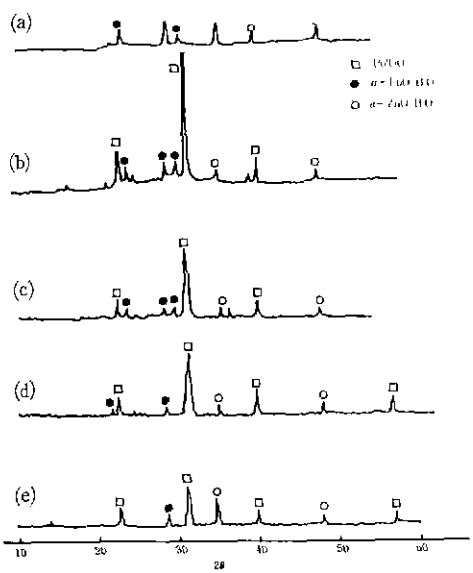


Fig.2. X-ray diffraction patterns of various samples (a) Sample I, heat-treated at 580℃ for 30 min. (b) Sample II, heat-treated at 560℃ for 40 min. (c) Sample III, heat-treated at 540℃ for 40 min. (d) Sample IV, heat-treated at 520℃ for 40 min. (e) Sample V, heat-treated at 540℃ for 40 min.

점 B에서 최대 결정성장이 일어나며, 열처리 영역은 A와 B 사이에서 이루어지는 것이 적절하고, 너무 높은 영역에서는 생성한 결정의 일부가 용해하여 봉착강도가 떨어질 수 있다[2,5-6].

따라서, S-II의 경우, peak 점 부근인 550~570℃영역이 최적 봉착영역으로 생각되며, S-III의 경우, 540~548℃, S-IV의 경우, 515~523℃ 영역에서 열처리 결정화시키는 것이 최적으로 생각된다. DTA 곡선상에서 나타난 융착점과 결정화 최대 peak 점 사이에 형성되는 결정상의 동정은 X-선 회절분석으로 해석할 수 있다[10,12].

Fig.2 의 X-선회절 결과와 같이 TiO_2가 첨가되지 않은 시료는 최대 peak 점인 580℃에서 30 분간 열처리한 결과 주로 $\alpha-PbO\cdot B_2O_3$와 $\alpha-ZnO\cdot B_2O_3$결정이 glass matrix로 부터 석출 결정성장을 하였으며, TiO_2 2 wt%에서 TiO_2 6 wt%로 증가하면서 glass로 부터 점성이 큰 TiO_2가 PbO와 결합하여 ㉠팽창계수와 절연내력이 큰 perovskite형의 $PbTiO_3$ 결정상이 석출하며 TiO_2가 6% 까지 증가할수록 $PbTiO_3$가 주 결정상을 이루고 있다. Ramsey[8,12], Tummala[3,5,6], Hayward[11,17] 등은 새로운 결정상은 모유리보다 우수한 기계적 강도, 낮은 열팽창계수, 절연내력등 물성상의 상당한 변화를 준다고 해석하였다.

Fig.3에 6 wt% TiO_2를 첨가한 시료에 있어서 승온속

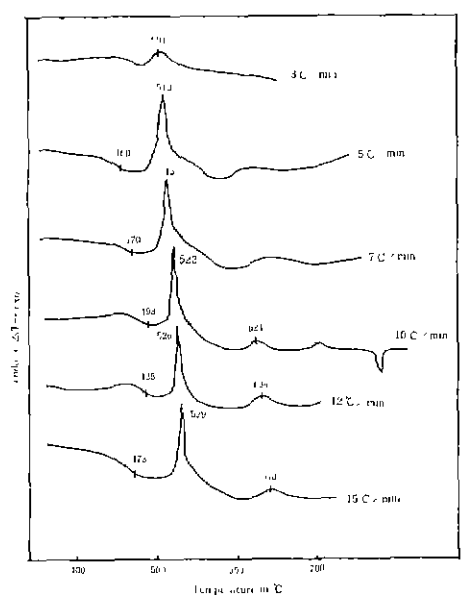


Fig.3. The effect of heating rate on the peak temperature of sample IV.

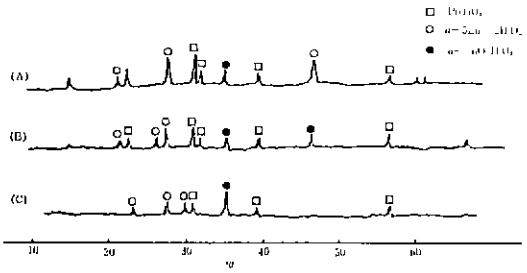


Fig.4. X-ray diffraction patterns of various samples. (a) Sample III, heat-treated at 620℃ tor 40 min. (b) Sample IV, heat-treated at 620℃ tor 40 min. (c) Sample V, heat-treated at 580℃ for 40 min.

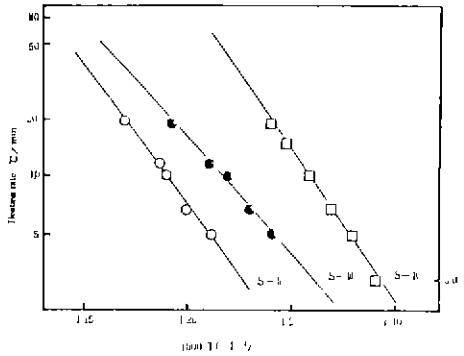


Fig.5. Plot from Arrhenius relation for DTA heating rate vs. maximum crystallization temperature for various samples.

도가 peak 온도에 미치는 관계를 도시했다. 승온속도가 빠를수록 발열 peak 온도가 높어지고 있으며 승온속도 10℃/min에서 peak 높이가 제일 높고 폭도 제일 좁게 나타났다. 이것은 승온속도 10℃/min 일때 결정도가 제일 좋으며 약 510~522℃ 사이에서 결정화 시키는 것이 최적이라고 생각된다. 그리고, Fig.3에서 peak가 가장 강한 10℃/min의 경우, 522℃에서 최대발열 peak를 나타내고 600℃ 근처에서 최대 결정화를 이루던 주 결정은 용융하고 620℃부근에서 다시 약한 발열 peak가 나타난다. 이것은 Fig.4의 X-ray 회절분석에서 보면, $PbTiO_3$결정이 상당히 소멸되었고, 오히려 α-$ZnO \cdot B_2O_3$, α-$5ZnO \cdot 2B_2O_3$ 등의 결정이 성장되고 있다는 것을 알 수 있다.

따라서, $PbTiO_3$의 주생성 및 결정성장은 6 wt% TiO_2 첨가시료의 경우 약 520℃영역으로 볼 수 있다.

Table 2에 각 시료에 대한 peak 온도와 승온속도의 관계를 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 결정화온도가 높아지고 있다. 이러한 이유는 본질적으로 물질이동의 영향으로 생각된다[5,9,12,13]. 즉, 승온속도가 증가할 수록 반응은 느려지고, 용융물의 유동성은 확산보다는 온도에 지배된다[5,12].

Table 2. DTA Peck temperatures as Functions of Heating Rate for Various Samples.

Heating rate (℃/min.)	S-II peak temp.	S-III peak temp.	S-IV peak temp.
3	·	·	504
5	552	·	509
7	561	539	515
10	567	548	522
12	570	553	526
15	574	560	529
20	582	·	·

Table 2의 Data를 이용하여 결정화에 대한 승온속도대 peak 온도의 역수를 취한 Arrhenius plot를 Fig.5에 도시했다. 여기서 보다 빠른 승온속도를 외삽하면 어느 특정 가열속도에서의 최대 결정화온도를 대략 알 수 있다[12].

3.2. 비표면적의 영향 및 전자현미경 해석

대개 표면결정화는 matrix 유리와 결정상 사이의 계면에서의 Phase boundary 기구에 따르고, 체적결정화는 유리내부에 흩어져 있는 핵으로 부터 균일 결정화가 일어난다[14,17]. 봉착용 유리는 보통 200 mesh 정도 이면 봉착 가능하나, 때에 따라서 특수한 용도로 100 mesh 이하로 거칠게 하는 때도 있다[9]. 대체로 체적결정화의 경우 유리내부에서 성장이 일어나서 표면으로 이동하기 때문에 입자에 따른 DTA 온도차가 5℃ 미만으로 거의 입자에 영향을 받지 않는다. 그러나 표면결정화의 경우 20℃이상의 온도차를 보이며 입자의 크기에 peak 온도는 민감하다[9,10].

따라서, Fig.6의 S-II와 S-IV를 비교해 보면 S-II의 경우 미세한 입자보다 거친 입자가 훨씬 높은 온도에서 결정화 peak가 나타나며, 입자크기의 영향을 크게 받아 거의 25℃이상의 온도차를 보인다. 반면에 S-IV의 경우 입자크기에 따른 온도차는 3℃정도로 입자의 크기에 영향을 받지 않고 glass metrix 내부로 부터 균일성장이 일어난다는 것을 예측할 수 있다. 이와같은 결정화 기구상의 차이를 전자현미경 사진에서도 비교해볼 수 있다. Fig.7의 (b)에서 S-IV의 glass frit는 glass 전체를 통하

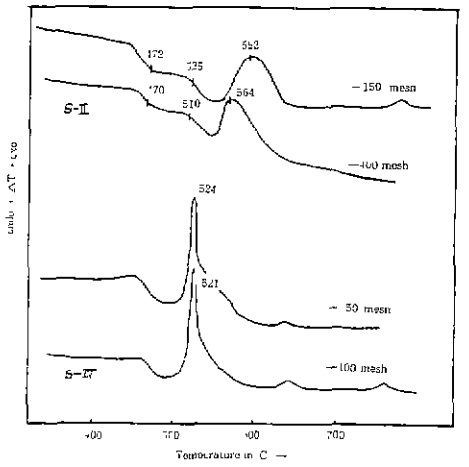
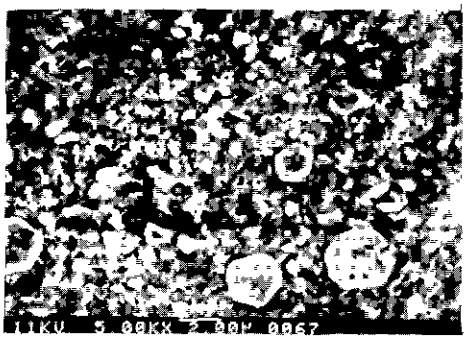


Fig.6. DTA traces of coarse and fine glass powders. S−II S−IV



(a)

(b)

Fig.7. Microstructure of crystallized glasses containing (a) 2 wt% TiO_2 and (b) 6 wt% TiO_2.

여 비교적 균일한 크기의 $PbTiO_3$ 결정이 성장되었고, (a)의 S−II의 경우는 크기가 상당한 차이가 나는 $PbTiO_3$결정이 불균일하게 표면에 엉켜 연결된 상태란 것을 볼 수 있다. 이것은 Tummala 등의 결과와 잘 일치한다[5,6,11].

따라서, TiO_2 2 wt%를 함유한 frit는 입자들 계면에서의 표면결정화가 지배적이고, TiO_2 6 wt%를 함유한 frit는 유리내부에서 균일한 핵들의 분포로 부터 체적결정화가 지배적으로 일어난다고 볼 수 있다.

3.3. 결정화기구 및 활성화에너지

유리에서 결정성장과정은 Avrami의 핵형성 및 결정성장 속도식에 의하여 다음과 같이 표현된다[13-17].

$$-\ln(1-\alpha)=(kt)^n \quad \cdots\cdots(1)$$

여기서, α는 시간 t에서 결정화된 상의 부피분율이고, n은 결정화기구에 관련된 변수이다. 속도상수 k는 Arrhenius 식에 의하여 절대온도 T와 다음과 같이 연관된다.

$$k=A\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad \cdots\cdots(2)$$

여기서, E_c는 결정성장에 대한 활성화에너지 N는 핵의 수

DTA가 진행되는 동안 유리의 결정화가 일어날때, 결정화 반응열은 발열이며 DTA 곡선상에 Fig.8과 같이 발열 peak를 나타낸다. peak의 형태는 변수 n과 관계되며 n의 값이 높을수록 peak폭이 좁다. 각 온도 T에서, DTA 곡선의 base line으로 부터 온도차 ΔT는 순간 반응속도 $d\alpha/dt$에 비례한다[13,16].

$$\Delta T=k^n t^{n-1}(1-\alpha) \quad \cdots\cdots(3)$$

결정화 peak 온도 T_p에서

$$\frac{d\Delta T}{dT}=\frac{d}{dT}(d\alpha/dt)=0 \text{ 이므로}$$

$$kt=1 \quad \cdots\cdots(4)$$

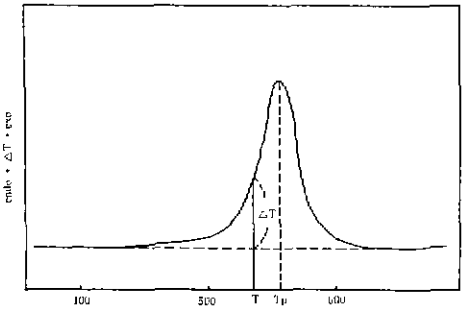


Fig.8. A typical DTA curve. ΔT=Temper. difference between sample and reference, T_p=peak Temperature.

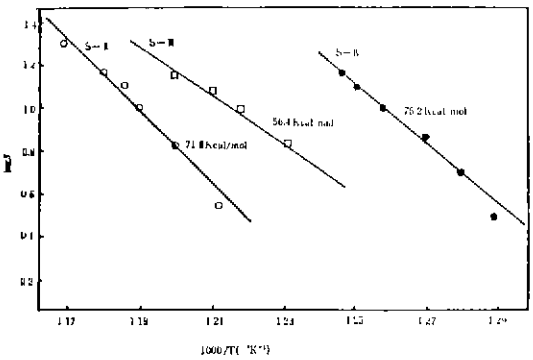


Fig.9. Plots of logβ Vs. 1000/T for various samples.

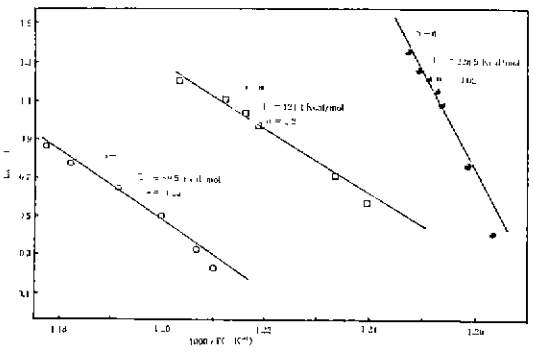


Fig.10. Plots of logΔT Vs. 1000/T for various samples.
Where, $E'=nE_c$

(2)식을 고려하여 가열시간이 DTA 승온속도, β의 역수에 비례하고, 후자가 일정하다면 (4)식의 log는 다음 식을 낳는다.

$$\ln N-\ln\beta=\frac{E_c}{RT_p}+\text{const} \quad \cdots\cdots(5)$$

속도론적인 변수 E_c와 n은 (5)식과 (3)식에서 유도된 다음 두개의 식으로 부터 얻어진다[13,15,16].

$$\log\beta=-\frac{E_c}{4.57\,T_p}+C \quad \cdots\cdots(6)$$

$$\log\Delta T=-\frac{E'}{4.57\,T}+C \quad \cdots\cdots(7)$$

(6), (7)식에서 logβ 대 $1/T_p$와 lnΔT 대 1/T의 plot는 항상 직선을 준다.

(6)식의 기울기로 부터 결정성장 활성화에너지, E_c를 구할 수 있으며, (7)식의 기울기에서 얻은 $E'=nE_c$를 (6)식에서 얻은 E_c로 나누면 결정화기구인 n값을 얻을 수 있다[15,16].

여기서, ① n=1 근처이면 표면결정화가 지배적이며, 결정은 표면으로 부터 유리내부로 1차원적으로 성장한다.

② n=3 근처이면 체적결정화가 지배적이며, 각 결정은 체적내부에서 3차원적으로 성장한다.

③ n=1~3 근처이면, 결정은 표면으로 부터 체적내부로 향하여 성장한다[13-16].

각 시료에 대한 결정성장기구인 n값과 활성화에너지를 Fig.9 및 Fig.10에서 각 직선의 기울기로 부터 구했다. S-II의 결정화기구는 Fig.6의 열분석에서 예상한 바와 같이 n=1.25로 표면결정화가 지배적이며 그에 따른 결정성장 활성화에너지는 71.8 kcal/mol이다. S-IV는 n=3.02로 체적결정화가 지배적이며 그에 따른 결정성장 활성화에너지는 75.2 kcal/mol이다. 또, S-III는 n=2.2로 결정은 표면으로 부터 체적 내부로 향하여 성장하는 표면결정화가 지배적이며 활성화에너지는 56.4 kcal/mol이였다.

4. 결 론

후막 IC package 봉착용 결정화유리로 PbO 37~40 wt%, ZnO 35~40 wt%, B_2O_3 18~20 wt%, SiO_2 1~3 wt%, TiO_2 0~6 wt%의 조성범위에서 제조된 유리시편에 대한 결정화 과정을 DTA, XRD, SEM 등을 이용하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1) TiO_2를 첨가하지 않은 시편은 glass matrix 내에 미소량의 α-PbO · B_2O_3, α-ZnO · B_2O_3 결정상이 공존하고 있었다.

2) TiO_2 2 wt% 첨가시료는 적절 봉착온도 550~570℃ 부근에서 perovskite형 $PbTiO_3$ 결정이 강하게 나타났으며 미량의 α-PbO · B_2O_3, α-ZnO · B_2O_3 결정상도 남아있었다.

3) TiO_2 6 wt% 첨가시료는 적절 봉착온도 515~525℃ 부근에서 결정화 시킨 경우 거의 $PbTiO_3$ 결정만 균일 석출되었다.

4) DTA를 이용한 비등온적 방법으로 얻은 결정화속도식에서 TiO_2 2 wt%와 4 wt%첨가 시료는 n값이 1~2근처로 표면결정화가 지배적으로 일어나며, TiO_2 6 wt% 첨가시료는 n값이 3근처로 균일 체적결정화가 지배적으로 일어났다. 그에 따른 결정성장 활성화에너지는 S-II는

71.8 kcal/mol, S−Ⅲ는 56.4 kcal/mol, S−Ⅳ는 75.2 kcal/mol 였다.

「후 기」

이 논문은 1988 년도 문교부 신소재 분야 학술연구 조성비에 의해 수행된 논문의 일부로서 관계제위께 심심한 사의를 표한다.

REFEREBCES

1. S. Funabashi, N. Chiba, "Sealing Glass Composition", U.S. Pat, 4, 704, 370 (1987).
2. 國分可紀 外, "結晶性 低融點ガラス", 日特昭 61−6018 (1986).
3. R.R. Tummala, "Low−Temperature and Low−Expansion Glass −Crystal Composites by the Formation of Perovskite Lead Titanate", *J. Mater. Sci.*, **11**, 125~28 (1976).
4. M.E. Dumesnil et al, "Low Melting Glass Composition", *U.S. Pat.*, 4, 743, 302 (1988).
5. A.H. Kumar and R.R. Tummala, "TiO_2−Doped Lead−Zinc−Borate Glass for Protecting Circuits on Alumina Substrates", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **57** (8) 738~40 (1978).
6. E.M. Ravinovich, "Crystallization and Thermal Expansion of Solder Glass in the $PbO-B_2O_3-ZnO$ System with Admixture", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **58** (6) 595~98 (1979).
7. R.H. Dalton, "Solder glass Sealing", *J. Am. Ceram. Soc* , **39** (3) 109~112 (1956).
8. T.H. Ramsey, "Use of DTA in Controlling Behavior of Solder−Glass Seals in Ceramic Packages". *Solid State Tech.*, **15** (1) 29~43 (1972).
9. D.W.A. Forbes, "Solder Glass Seals in Semi−Cconductor Packaging", *Glass Tech.*, **8** (2) 32~42 (1967).
10. J. Petzoldt, "Röntgenografische in Oxide System $PbO-ZnO-B_2O_3$", *Glass Techn, Ber.* **39** (3) 130~36 (1966).
11. D.G Grossman and J.O. Isard, "Leat Titanate Glass−Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (4) 230~31 (1969).
12. T.H. Ramsey, "Themal and X−ray Analyses of some Electronic Package Sealing Glass", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **50** (8) 671~75 (1971).
13. F. Branda et. al, "Nucleation and Crystal Growth $Na_2O \cdot SiO_2$ Glass, A DTA Study", *Verres Ref.*, **38** (4) 589~591 (1984).
14. A Marotta, A. Buri and F. Branda, "Surface and Bulk Crystallization in Non−Isothermal Devitrification of Glasses", *Thermochimica Acta.*, **40**, 397~403 (1980).
15. K. Matusita, S. Sakka, "Determination of the Activation Energy for Crystal Growth by DTA", *J. Mater. Sci*, **10**, 961~966 (1975).
16. A. Marotta et al, "Nucleation in Glass and Differential Thermal Analysis", *J. Mater. Sci.*, **16**, 341~44 (1981).
17 Peter J. Hayward et al, "DTA/SEM Study of Crystallization in Sphene Glass−Ceramics", *Am, Ceram. Soc, Bull.*, **66** (11) 1620~26 (1987).