

세라믹 Package 봉착용 유리의 결정화에 관한 연구

*손명모, 박희찬, 이현수 **강원호

부산대학교 무기재료공학과, *대구공업 전문대학요업과 **단국대학교 재료공학과

Crystallization of Solder Glasses for Ceramic Package

Moung-Mo Son, Hi-Chan Park, Hun-Soo Lee, Woan-Ho Kang

*Dept. of Electric Eng., Korea university

초 록 PbO 77-80wt%, ZnO 4.5-6wt%, B₂O₃ 7.5-8.5wt%, TiO₂ 3-7wt%, P₂O₅ 0.5-2wt%의 조성을 갖는 IC package 봉착용 저융점(400-460°C) 결정화유리 frit를 제조하였다. DTA-TMA, X-선 회절분석, SEM 등을 이용하여 봉착용 유리의 결정화 특성을 연구하였다.

TiO₂ 함량이 3wt% 함유시료는 420-440°C에서 2PbO·ZnO·B₂O₃의 결정이 균일성장하였다. TiO₂ 함량이 4wt% 첨가된 시료는 420-440°C에서 2PbO·ZnO·B₂O₃와 PbTiO₃ 결정이 섞여서 혼합결정을 이루고 있었다. 또한 TiO₂ 5wt% 첨가된 시료는 440-460°C에서 perovskite PbTiO₃ 결정만 석출되었다.

Abstract The crystallized solder glasses with the low melting temperature for electronic package were prepared with the compositions of 77-80wt% PbO, 4.5-6wt% ZnO, 7.5-8.5wt% B₂O₃, 1-2wt% CaO, and 0.5-2.0wt% P₂O₅ containing 3-7wt% TiO₂. The characterization of the solder glasses were studied using DTA, SEM and XRD. Frit containing 3wt% TiO₂ had crystallization temperature range of 420-440°C. The major crystalline phase was identified as 2PbO·ZnO·B₂O₃ by X-ray diffraction. Frits containing 4wt% TiO₂ consisted of crystalline phases of PbTiO₃ and 2PbO·ZnO·B₂O₃ in the temperature range of 420-440°C. When glass frit containing 5wt% TiO₂ were heat-treated in the temperature range of 440-460°C, major crystalline phase was perovskite lead titanate.

1. 서 론

반도체의 packaging은 회로를 지지하고 보호하기 위하여 필요하다. 저렴하고, 좋은 유전성, 좋은 절연성, 고강도 및 경도, 내화학성, 내열성 및 낮은 열팽창성 등으로 인하여 최근엔 유리를 이용한 ceramic package¹⁻⁸⁾가 많이 이용되고 있다. 특히 반도체 소자들의 반응을 감안하여 봉착온도는 500°C를 초과할 수 없기 때문에 McMillan, W. Scak 등³⁻⁴⁾에 의하여 1965년 이후 각종 반도체 소자들이 연구 개발되면서 PbO-ZnO-B₂O₃ 계의 저융점 봉착용 유리가 ceramic package에 사용하게 되었다¹⁻⁸⁾.

이들 저융점 봉착용 분말유리는 낮은 연화점과 낮은 가격으로 유리하지만 이들 유리의

높은 열팽창계수는 그 용도를 떨어뜨리는 경향도 있다^{1,2,3)}. 그러나 균일결정화시킴으로써 용력의 불일치를 극복할 수 있고, 유전성, 내화학성, 접착강도 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 즉, 핵 형성제를 첨가시켜 균일한 결정화를 유도시킴으로써 신빙성있고 완전 봉합된 소위 glass-ceramic seal을 얻을 수 있다^{1),4-7)}.

따라서, 본 연구에서는 PbO-ZnO-B₂O₃계 기초유리 조성으로부터 IC package용 alumina 기판을 봉착하는데 적합한 저융점(400-460°C), 저팽창 계수($\alpha=65-75 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)를 갖는 결정화 유리 조성을 찾아내고, 열처리 조건을 구하고자 하였다. 그리고 이 계에서 화학조성 및 열처리 변화에 따른 유리형성 온도 범위, 생성된 결정의 종류 및 결정화과정을

관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 frit제조

특급 시약 Pb₃O₄, H₃BO₃, ZnO, CaCO₃, 고순도 silica, Al₂O₃·P₂O₅, TiO₂ 등의 원료를 Table 1.과 같은 배합조성에 따라 시료별로 원료를 조합하여 ball mill에서 1시간 이상 충분히 혼련시킨 후 각각 Pt crucible에 80-100g 정도씩 시료를 담아 900-1100°C 온도영역에서 1시간 이상 충분히 용융시킨 후, 증류수 중에 급냉 후 건조시켜 비정질 frit를 얻었다.

얻은 frit는 agate mortar로 미분쇄하여 일부는 각각 측정 용도에 맞게 입도 분리시키고, 나머지는 325mesh 전통되도록 미분쇄하여 시료로 사용하였다.

Table 1. Frit Compositions(wt.%)

Component Sample No.	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃ , P ₂ O ₅
S-1	79.0	5.0	7.6	2.0	1.0	3.0	2.4
S-2	78.0	5.2	8.2	1.5	1.2	4.0	1.9
S-3	78.0	5.0	8.3	1.0	1.2	5.0	1.5
S-4	77.5	4.8	7.5	1.0	1.0	7.0	1.2

2-2 DTA 분석

Frit의 결정화 영역을 찾기 위하여 열분석을 행하였다. 사용기기는 일제 Rigaku사의 TG-DTA 열분석기이며, 모든 측정은 Pt crucible에 시료 70-80mg 정도를 넣고 가열속도 5-20°C/min범위에서 대기중 측정하였다. 표준물질은 Al₂O₃ 분말을 사용하였다.

2.3 결정화 열처리

325mesh 이상으로 미분쇄한 시료를 증류수에 풀어 얻은 slurry를 slide glass 및 Alumina substrate 위에 도포하고 건조시킨 후 전기로에서 8-10°C/min의 승온속도로 열처리시켰다. 각 시편의 결정화온도는 DTA에서 나타난 융착 및 핵형성점(T_{co})과 결정화 peak점(T_p)사이에서 설정하였으며, 그에 따른 결정화 열처리 계획의 일부는 Table 2와 같다.

Table 2. Heat-treatment Conditions for Frits

Sample NoI	Crystallization range(°C)	Heat-Treatment Temp.(°C)
S-1	380-440	400, 420, 440
S-2	390-450	400, 420, 440
S-3	410-470	420, 440, 460
S-4	460-500	480, 500

2-4 X-선 회절분석 및 전자현미경 관찰

급냉한 frit의 비정질 확인과 결정화 열처리 시편의 결정상을 알아내기 위하여 일제 Rigaku사의 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 시편은 Table 2의 열처리 계획에 따라 제조되었다. 측정조건은 Cu K α (Ni-filter), 40kV, 30mA, scanning speed 6°/min로 0.6slit계이었으며, 측정범위는 10-80°(2 θ)로 하였다.

또한 시편의 미세구조를 분석하기 위하여 전자현미경 측정을 하였다. 기종은 AKASI-130S이며, Au coating을 하여 관찰하였다. 배율은 전자현미경을 계속 관찰하면서 상이 제일 잘 나타나는 영역에서 맞추어 조절하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 DTA에 의한 해석

DTA를 이용함으로써, 생산단계에 들어가기 전에 봉착되는 유리의 물리적 거동 및 결정화 특성을 알 수 있다. 따라서 DTA기술은 시유공정의 조절 및 공정상의 조절 monitor로서 매우 중요하다^{1),4-6)}.

가열속도 10°C/min에서 각 frit에 대한 DTA curve를 Fig. 1에 표시하고 나타난 물리적인 data를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. DTA Data for Various Samples at Heating Rate, 10°C/min

Properties Sample NO.	T _g (°C)	T _s (°C)	T _{co} (°C)	T _c (°C)	T _p (°C)	T _m (°C)
S-1	325	350	385	412	443	550
S-2	330	360	392	415	456	590
S-3	345	380	415	445	471	544
S-4	385	410	454	472	504	610

T_g : glass transition temp., T_s : Softening point, T_{co} : coalescence point, T_c : primary crystallization point, T_p : crystallization peak temp., T_m : melting point.

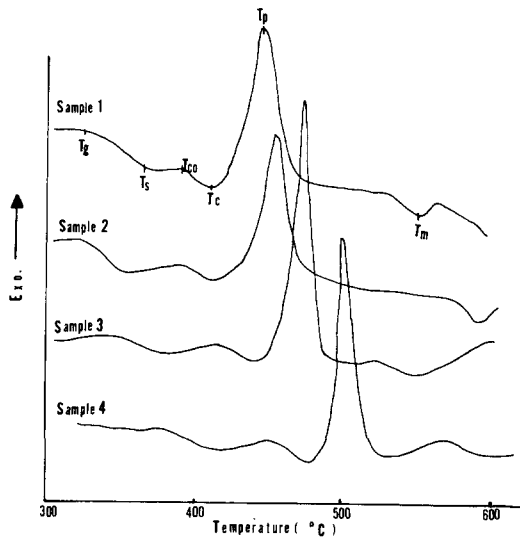


Fig. 1. DTA curves for various samples at heating rate, 10°C/min

Fig. 1의 모든 시료들은 최대발열 peak가 날카롭고 좁게 나타나고 있다.

TiO₂가 3-5wt% 첨가된 S-1, S-2, S-3시료는 T_g가 325-350°C, T_g가 360-380°C, 융착점이 390-415°C로 거의 380-420°C의 낮은 온도에서 봉착 가능하며, 결정화 영역도 일반적으로 융착점 근처로부터 최대 결정화 peak점 근처에서 결정성장이 일어남을 알 수 있다.

따라서, S-1, S-2, S-3는 저융점 결정성 봉착유리 조성으로 micro-electronics package용 봉착유리로 매우 적합하다. 특히 TiO₂ 5wt%를 함유하는 S-3의 경우 결정화 peak높이가 가장 높았다.

가열속도가 DTA peak의 결정화 온도에 미치는 영향은 매우 중요하다^{5~11)}. Table 4.에 각각 frit에 대한 DTA peak 온도와 heating rate와의 관계를 표시하였다.

모두 가열속도가 5°C/min에서 20°C/min로 증가함에 따라 결정화 peak온도는 오히려 높아졌다. 이러한 이유는 본질적으로 물질이동의 영향이라고 생각된다^{4~7)}. 즉, 가열속도가 증가할수록 반응은 느려지고, 용융물의 유동성은 확산보다는 온도에 지배된다.

Table 4. DTA peak temperature, T_p(°C) as function of heating rate for 325 mesh frit powder

Sample No. Heating Rate (°C/min)	S-1	S-2	S-3	S-4
5	432	440	458	491
7	436	448	464	497
10	443	456	471	504
12	446	459	474	507
15	449	463	479	511
20	454	471	485	516

3-2 입자 크기의 영향

체적결정화의 경우 유리 내부에서 성장이 일어나서 표면으로 이동하기 때문에 frit입자의 크기에 따른 DTA 온도차가 거의 5°C 미만으로 입자 크기의 영향을 받지 않는다⁴⁾. 그러나, 표면 결정화의 경우 입자의 크기에 따라 20°C 이상의 온도차를 보이며, 입자의 크기에 peak온도는 민감하다. 그리고 대개 peak폭도 크게 나타난다^{4~7)}.

Table 5에 각 frit에 대한 입자크기에 따른 T_p의 이동관계를 도시하였다. 모든시료는 20-40mesh에서 325-400mesh까지의 입도차에서 peak온도차는 불과 3-4°C 미만이다. 따라서, 본 봉착용 frit시료는 모두 입도에 영향을 받지 않는 것으로 보아 체적 결정화로 볼 수 있다⁷⁾. 그러나 정확한 결정화 기구는 Ozawa, Sakka¹¹⁾등의 속도론적 해석에서 parameter를 구하여 결론을 지을 수 있다.

또한, 결정화가 일어나면서 충분한 용착이 있어야 결정화 후의 접착강도가 우수하다^{11,5)}.

Table 5. DTA Exothermic peak Temperature for Different Size Fractions, at Heating Rate of 10°C/min

Sample No. Size fraction (mesh)	S-1	S-2	S-3	S-4
20-40	446	458	475	506
50-80	446	458	475	505
100-200	445	457	474	504
250-325	445	457	473	503
400	444	456	472	503

Fig. 2에 입도에 따른 용착관계를 도시하였다. 용착점에서의 약한 발열반응후 결정화 개시점의 강한 흡열이 우수한 용착을 야기시킬 수 있다⁵⁾. 그리고 용착기밀성은 일반적으로 Tco와 결정화 개시온도(Tc)와의 차가 클수록 양호하다^{5~6)}

S-1의 250-325mesh 시료의 경우 360°C 연화가 일어난 후 390°C 영역에서 용착이 시작되어 410°C 부근에서 강한 흡열과 동시에 충분한 용착이 일어나면서 결정성장이 시작된다. 그러나, 20-40mesh 시료의 경우 360°C에서 연화가 일어난 후 용착에 따른 발열반응은 일어나지 않고 바로 결정화 개시점에 도달되었다. 이러한 경우 sealing 단계에서 이미 결정화가 일어나서 점성유동이 적어지기 때문에 접착불량이나 접착후 기공을 내포시킬 수도 있다. 20-40mesh 시편과 250-325mesh 시편과의 용착상태는 현저한 차이를 보였다.

그러나, Fig.3과 같이 가열속도에는 거의 무관하였다.^{1~2), 5~6)}. 따라서, 용착은 입도에 영향을 받으며, 본 시료들의 경우 최소 250mesh 통과한 미분말로 봉착시키는 것이 바람직하다.

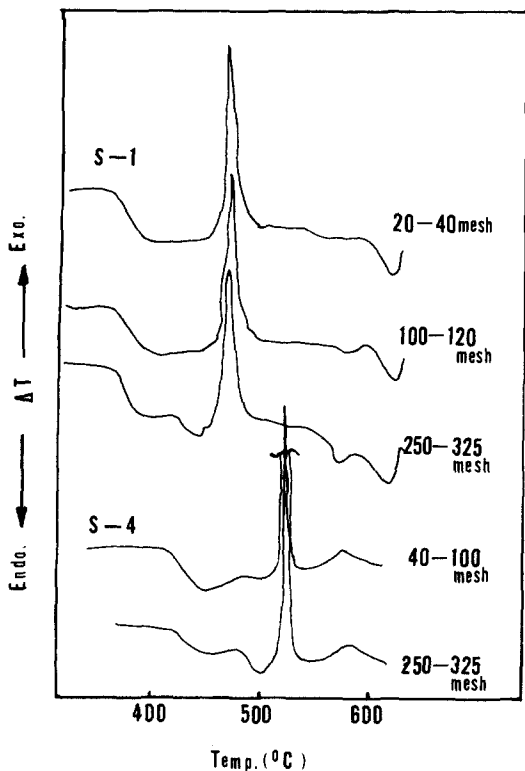


Fig. 2. Capiffect of Surface areas of S-1 and S-4 coalescence

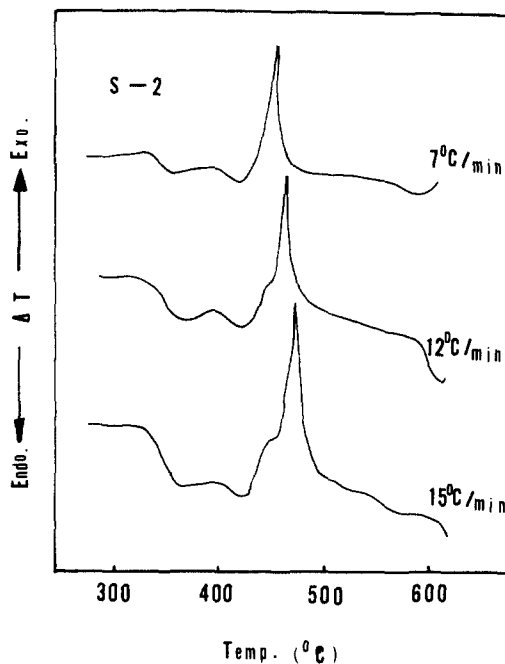


Fig. 3. Capiffect of heating rate of S-2 on the coalescence

3-3 X-선 회절 및 전자현미경 해석

X-선 회절 분석은 glass-ceramics에서 나타난 결정상들을 동정하는데 매우 효과적이다^{3~10)}. Fig. 4에 급냉된 frit 분말에 대한 X-선 회

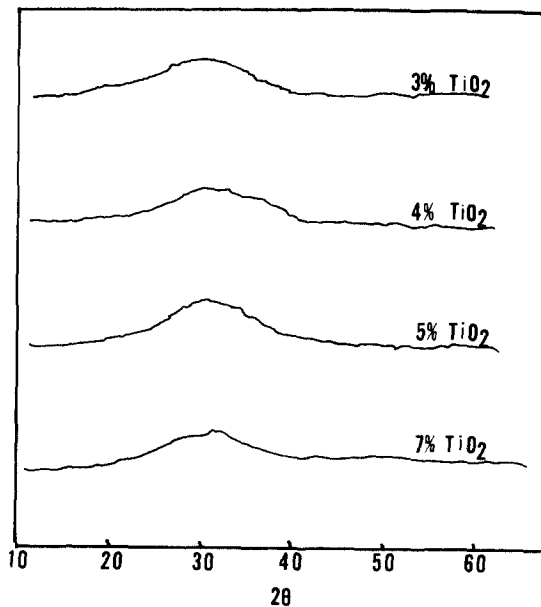


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for quenched frit glasses.

절 분석 결과 전부 비정질임이 확인되었다. Table 2와 같이 열처리한 시편들에 대한 X-선 회절 분석을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5의 S-1 시료는 열분석상의 결정화 개시영역인 420°C의 비교적 낮은 온도에서 30분간 열처리시킨 경우 $2\text{PbO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 주로 나타났으며, peak온도인 440°C부근에서 열처리시킨 시편의 경우 $2\text{PbO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 주 결정으로 크게 성장하였으며 소량의 PbTiO_3 결정이 석출된 것을 볼 수 있다. 따라서 S-1에 함유된 TiO_2 는 저온(420°C 미만)에서는 $\text{PbO}\text{-ZnO}\text{-B}_2\text{O}_3$ 계의 결정핵 형성에만 도움을 줄 뿐이지, PbTiO_3 결정석출은 상당히 어려운 상태이다. 또한, Fig. 5의 S-2 시료의 경우 $2\text{PbO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 석출됨과 동시에 일부 PbTiO_3 결정도 상당량 석출된 소위 혼합결정을 이루고 있다^{5),7),10~11)}.

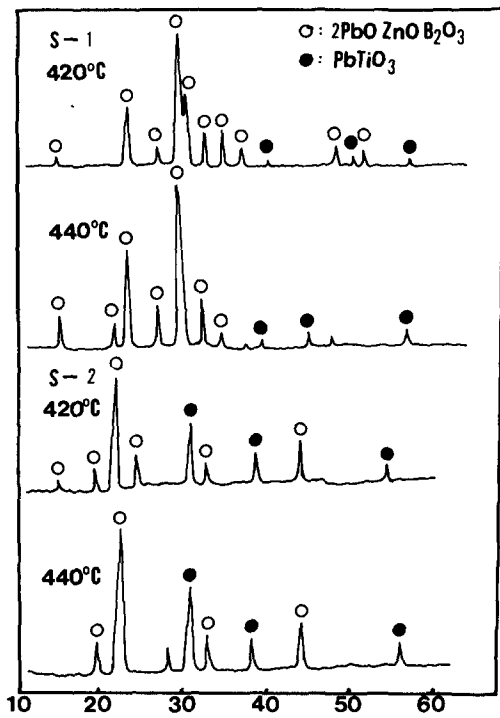


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for S-1 and S-2 heat-treated for 30min.

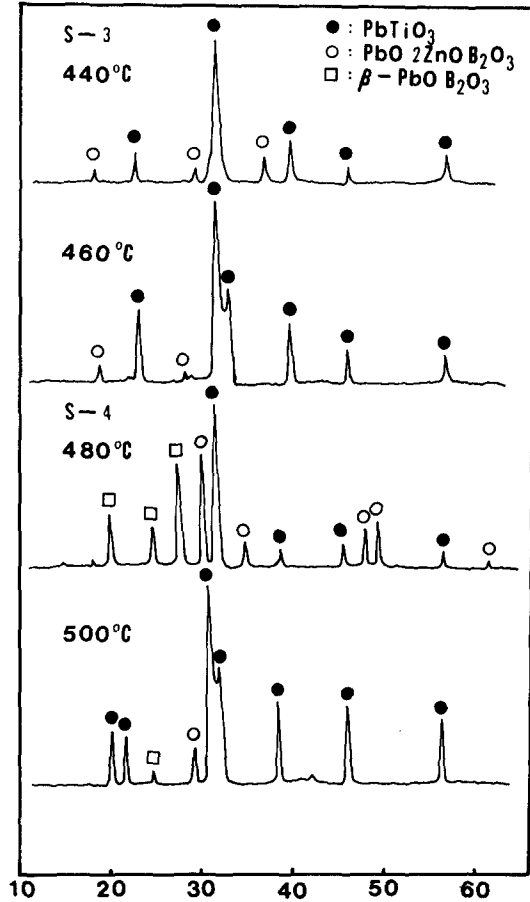


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for S-3 and S-4 heat-treated for 30min.

그러나, Fig. 6의 S-3(TiO_2 5wt% 함유시료)의 경우에는 440°C부근의 결정화 개시영역에서 열처리시킨 결과 PbTiO_3 상을 주 결정으로 미소량의 $\text{PbO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 석출되었다. 따라서, TiO_2 5wt% 첨가 frit의 경우 440-460영역에서 TiO_2 는 PbO glass와 PbTiO_3 결정형성에만 주역할을 하며 결정화 peak영역에서는 PbTiO_3 결정이 지배적임을 나타내었다. Fig. 6의 S-4(TiO_2 7wt% 함유시료)의 경우 처음 결정화 개시점 480°C부근에서 열처리 시킨 경우 PbTiO_3 결정이 주 결정으로 $\text{PbO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 등의 군소상들이 공존하였다. 500°C peak 온도 부근에서 열처리 결정화시킨 경우 다른 군소상은 거의 소멸하고 PbTiO_3 결정상만이 지배적으로 성장하였다.

따라서, 본 저융점 frit의 경우, X-선 회절 분석에 의하면 저온에서 낮은 TiO_2 함량으로 인한 $PbO \cdot 2ZnO \cdot B_2O_3$ 와 $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 혹은 $PbO \cdot B_2O_3$ 계의 결정이 석출되나, TiO_2 함량이 4wt.% 이상 함유되는 경우 420-440°C 부근의 비교적 낮은 온도에서 이미 $PbTiO_3$ 결정이 상당히 석출되고 있다. 또한 TiO_2 함량이 5wt.% 이상인 경우 440°C 이상의 열처리 온도에서는 $PbTiO_3$ 결정이 지배적이다. 이것은 $PbO \text{ glass} + TiO_2 \rightarrow PbTiO_3 + \text{glass}$ 의 반응기구에 따르는 것으로 볼 수 있다^{12~15}). 또한, Fig.6의 X-선 회절 분석에서 $PbTiO_3$ 결정의 data는 Osamu Yamaguchi 등¹⁶⁾이 발표한 Table 6의 결과와 일치하는 것으로 판단되며 S-3시편을 결정화 개시영역 440°C에서 30분 이상 열처리한 경우 주 peak는 cubic형 $PbTiO_3$ 결정이었으며, 460-470°C에서 30분 이상 열처리한 경우 주 peak는 tetragonal형의 $PbTiO_3$ 로 일부 전이하였다. S-4시편의 경우도 480°C에서 30분 이상 열처리한 경우 주 peak는 역시 cubic형 $PbTiO_3$ 였으며 500°C에서 30분 이상 열처리한 경우 tetragonal형 $PbTiO_3$ 로 전이하였다.

Table 6. X-ray Diffraction Data for Cubic phase and Tetragonal phase of $PbTiO_3$ ¹⁵⁾

C-phase		T-phase	
d(A)	I/Io	d(Capi)	I/Io
3.96	35	3.91	49
2.80	100	2.84	100
2.29	40	2.76	52
1.98	35	2.30	40
1.77	10	1.95	32
1.62	35	1.61	42

S-1, S-2, S-3 시료에 대한 X-선 회절 분석에서 얻은 결과와 비교 설명하기 위한 전자현미경 사진은 Fig. 7, 8 및 9와 같다.

Fig. 7의 (a), (b)는 $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 의 판상의 결정들이 군소 결정들과 함께 불규칙적으로 성장된 형태이지만 결정화 최대영역 440°C 근처에서 열처리된 (c)의 경우 판상의 결정들이 균일분포를 하고 있다. 이것은 Kumar, Tummala, Vance 등^{7~15)}이 설명한 바와 같이 결정화 최대영역에서 glass matrix내에 2차원

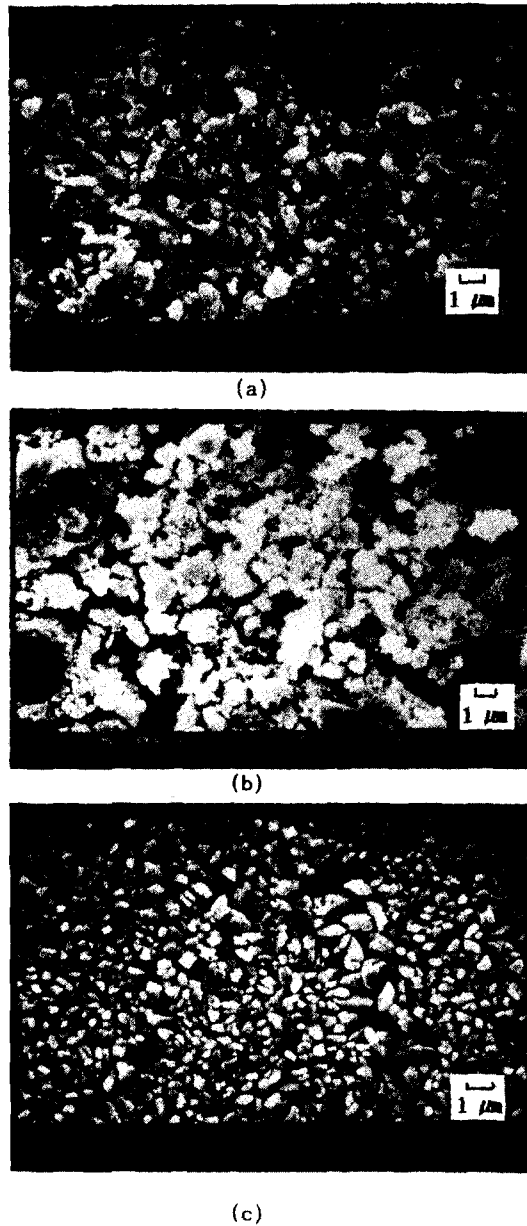
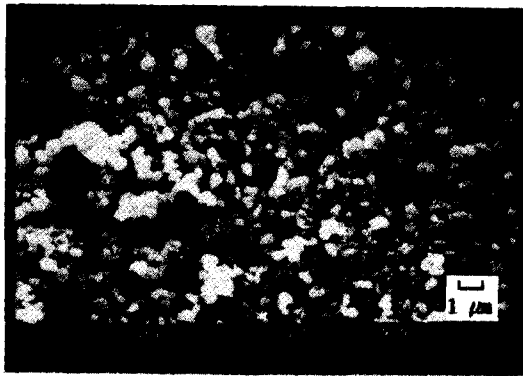


Fig. 7. SEM photographs of S-1(3wt.% TiO_2).

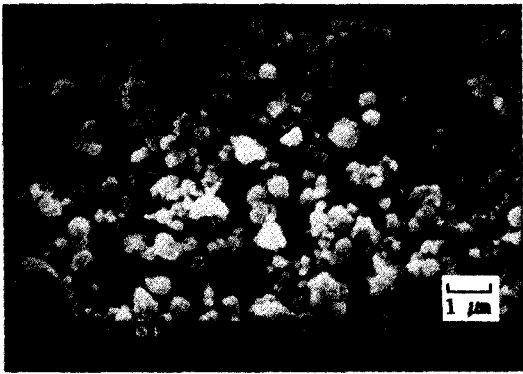
- (a) Heat-treated at 400°C for 30min
- (b) Heat-treated at 420°C for 30min
- (c) Heat-treated at 440°C for 30min

적인 균일 체적 결정화가 지배적으로 일어나고 있다.

Fig. 8의 경우는 핵성장된 상들이 판상과 구상으로 불균일하게 분포되어 있다. Fig. 5의 X-선 회절 분석에서 나타난 $PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$



(a)



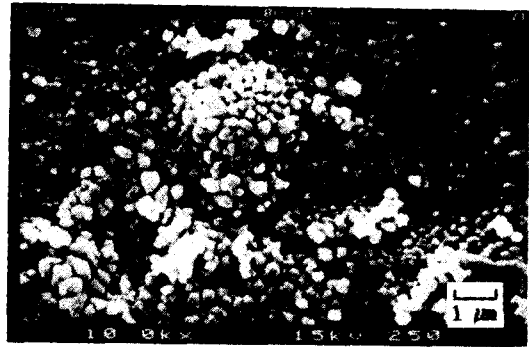
(b)



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM photographs of S-2(4wt.% TiO_2)
 (a) Heat-treated at 420°C for 30min
 (b) Heat-treated at 440°C for 30min

계의 판상의 결정과 PbTiO_3 계 구상의 결정이 불균일 체적 결정화가 일어나고 있다^{12~14}.

Fig. 9는 PbTiO_3 핵형성이 가능했던 $420\text{--}440^\circ\text{C}$ 영역에서는 구상과 판상의 결정이 엉켜 있었으나 440°C 이후에서는 미세한 구상의 결정들이 고르게 분포된 것을 볼 수 있으며, 형성된 상들은 PbTiO_3 결정이 지배적인 것으로 생각된다.

따라서 TiO_2 5wt.% 이상을 함유하는 시료의 frit에서는 glass matrix내에 석출된 주 결정은 perovskite형 PbTiO_3 였지만 TiO_2 4wt.% 미만 함유된 frit와 결정화 peak점 훨씬 이전의 결정화 개시온도 부근에서 열처리된 frit는

Fig. 9. SEM photographs of S-3(5wt.% TiO_2).
 (a) Heat-treated at 420°C for 30min
 (b) Heat-treated at 440°C for 30min
 (c) Heat-treated at 460°C for 30min

$\text{PbO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 계의 석출이었으며, 그때의 TiO_2 는 glass former나 modifier의 역할을 하고, TiO_2 다량 함유 frit에서의 TiO_2 는 PbTiO_3 결정형성에만 주력하게 된다¹³. Tummala 등^{13~15}이 밝힌 바에 의하면 PbTiO_3 결정이 석출되

면 $PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 계 결정석출보다 훨씬 열팽창계수가 낮아지고 봉착시의 접착강도도 우수하다고 설명하고 있다.

4. 결 론

IC 및 LSI ceramic package용 $PbO-ZnO-B_2O_3$ 계 저융점 결정성 봉착용유리를 제조하고 결정화과정과 거동을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. TiO_2 3wt.% 함유시료의 frit는 400-420°C 영역에서 충분히 봉착 결정화하며 420-440°C 영역에서 결정화시킨 경우 $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 의 결정이 균일하게 결정성장하였다.

2. TiO_2 4wt.% 함유시료의 frit는 적절한 봉착영역 420-440°C에서 열처리 결정화시킨 경우 구상의 $PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ 계 및 $PbTiO_3$ 계 결정이 불균일한 체적 결정화에 의하여 성장되었다.

3. TiO_2 5wt.% 함유시료의 frit는 420-460°C의 비교적 낮은 온도에서 충분히 결정화 봉착 가능하며, 결정화 peak 점 근처인 460°C영역에서 열처리한 경우 lead(PbO) glass + $TiO_2 \rightarrow PbTiO_3 + (PbO\text{-depleted glass})$ 의 반응기구에 따른 perovskite 형 $PbTiO_3$ 결정이 지배적으로 성장되었다.

4. TiO_2 7wt.% 함유시료의 frit는 480-500°C 영역에서 봉착 결정화가 일어나며, 500°C 부근에서 열처리한 결과 perovskite형 $PbTiO_3$ 결정이 성장되었다.

후 기

본 연구는 90년도 교육부 신소재분야 연구 지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이

에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 高廉治南, Ceramics, 15(6), 427 (1980)
2. Y. E. Kawanish, U. S. pat.4, 486, 257 (1984)
3. Werner Sack, et al., Glastechn. Ber., 41(4) 138 (1968)
4. P. W. Memillan, and Patridge, Glass Tech., 7(4) 128 (1966)
5. T. H. Ramsey, Ceram. Bull., 50(8) 671 (1971)
6. T. H. Ramsey, Solid state Tech., 15(1) 29 (1972)
7. A. H. Kumar and R. R. Tummala, Ceram. Bull., 57(8) 738 (1978)
8. Greg Gelger, Ceram.Bull., 69(7) 1131 (1990)
9. R. R. Tummala, J. Non-cryst. Solids, 73, 409 (1985)
10. A. Marotta, A. Buri et al, Advances in ceramics IV, p.146 (1982)
11. K. Matusita and S. Saka, Bull. Inst. Chem. Res., 9(3) 159 (1983)
12. T. KoKubo et al. 日本寫協, 77(9) 293 (1969)
13. R. R. Tummala, J. Mater.Sci., 11, 125 (1976)
14. T. KoKubo and M. Tashiro, J. Non-Cryst. Solids, 13, 328 (1973)
15. 山本廣一 外, 日特昭 62-47825 (1987)
16. O. Yamaguchi et al, J. Am. Ceram. Soc., 69(10) C256 (1968)