

전자장치용 Passivation 유리의 결정화에 관한 연구

손명모 · 박희찬* · 이현수

대구공업전문대학 요업과

*부산대학교 무기재료공학과

(1992년 12월 3일 접수)

Crystallization of Passivation Glass for Electronic Devices

Myung-Mo Son, Hee-Chan Park* and Heon-Soo Lee

Dept. of Ceramics, Daegu Technical Junior College

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

(Received December 3, 1992)

요 약

ZnO-B₂O₃-SiO₂계(ZnO 65 wt%, B₂O₃ 21.5 wt%, SiO₂ 9 wt%, PbO or TiO₂ 4 wt%) Passivation 유리에 대해서 결정화 과정 및 그에 따른 물성변화를 DTA, SEM, X-ray 회절분석, 열팽창 측정 등을 통하여 연구되었다. 4 wt% TiO₂와 4 wt% PbO를 함유하는 유리는 680~730°C 영역에서 결정화되며, 주결정상은 α-ZnO·B₂O₃와 α-5ZnO·2B₂O₃ 결정이었다. 소결온도가 증가함에 따라 결정상이 커졌으며, 결정화된 glass frit는 비정질 frit보다 팽창계수가 훨씬 작았다.

ABSTRACT

Zinc-Borosilicate(ZnO 65.0 wt%, B₂O₃ 21.5 wt%, SiO₂ 9.0 wt%, PbO or TiO₂ 4 wt%) passivation glasses were studied using differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM) observations, X-ray diffraction (XRD) patterns and measurement of thermal expansion coefficients. Passivation glasses containing 4 wt% TiO₂ and 4 wt% PbO had crystallization temperature of 680~730°C and major crystalline phases were identified by X-ray diffraction as α-ZnO·B₂O₃ and α-5ZnO·2B₂O₃. As increasing firing temperature, the size of crystalline phases increased by observation of SEM. The thermal expansion coefficient of crystallized glass frits was smaller than that of unfired glass.

1. 서 론

유리분말을 이용한 표면보호(glass passivation)¹⁻⁴⁾는 유리가 전기적으로 매우 안정하고, 후막으로 코팅하기 쉽고, 습기에 대한 저항성이 크며, 낮은 이온이동성을 갖고 있기 때문에 특히 high voltage silicon device에서 좋은 신뢰성을 얻는데 효과적이다. 이러한 실리콘 소자에 대한 보호재료로 사용되는 유리는 실리콘의 전기적 특성에 유해한 영향을 주는 Na⁺ 등의 가동성 이온을 포함하지 않는 것, silicon과의 계면에 적절한 표면 전하 밀도를 형성하여 안정할 수 있는 것, 열팽창계수가 실리콘과 가능한 비슷하여 접착강도가 큰 것 등의 조건을

만족할 수 있어야 한다⁵⁻¹⁰⁾. 위와 같은 조건을 만족시키는 유리로는 zinc-based glass⁶⁻⁸⁾와 lead-based glass⁹⁻¹⁰⁾가 있다. 여기서, ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리가 PbO-B₂O₃-SiO₂계 유리보다 고온과 높은 전기장에서 매우 안정하며 신뢰성도 뛰어나다.

일반적으로 널리 알려져 있는 silicon rectifier의 보호 피복재료의 경우, 저압형은 비정질로 사용하지만 고압형은 결정화시키거나 복합형을 사용한다. 그러나, 누전류가 적고 내전압이 크고 고신뢰성 정류기를 얻기 위해서는 p-n junction transistor를 이용한다^{4-6,11-14)}. 여기서의 절연 보호막으로 ZnO-B₂O₃-SiO₂계⁵⁻⁸⁾ 유리를 기초 조성으로 하는 미분말의 프리트를 소량의 전해질층

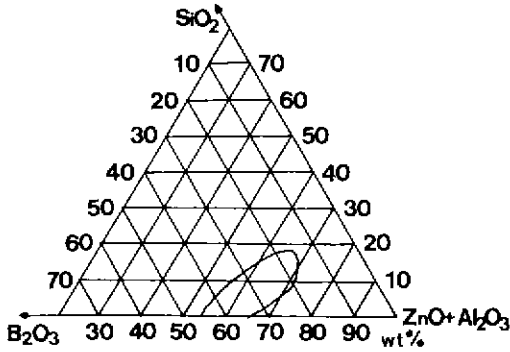


Fig. 1. Glass formation ranges in the system ZnO-B₂O₃-SiO₂.

가한 용매중에 현탁시켜 전기영동법¹¹⁻¹³⁾으로 실리콘 표면의 목적부분(p-n junction 부분)에 전착시키거나, 원심 침강법¹¹⁻¹³⁾, screen 인쇄법, 분무법¹¹⁻¹³⁾ 등으로 도포하고 건조 후 가열시켜 용착 피복 결정화시킨다^{5-8,11-13)}.

본 연구에서는 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 조성으로부터 transistor diode, rectifier, thyristor 등의 보호피복재료로서 적합한 결정화 유리조성을 찾아내고 열처리 조건을 구하고자 하였다. 그리고 이 계에서 조성변화에 따른 결정화 온도, 생성된 결정의 종류 및 결정화 과정을 X-선 회절분석, DTA, 전자현미경 관찰 등을 통하여 연구하였다. 또한, 결정화된 유리의 열팽창계수를 측정하여 비교분석하였다.

2. 실험방법

2.1. Glass Frit 제조

특급시약 ZnO, H₃BO₃, 고순도 silica, Al(OH)₃, TiO₂, Pb₃O₄, MgO, CeO₂, Sb₂O₃ 등의 원료를 Fig. 1에 나타난 passivation 유리의 일반적인 조성범위⁶⁾에서 일부 수정하여 Table 1과 같은 조성에 따라 원료를 조합하여 ball mill에서 1시간 이상 충분히 혼련시킨 후 각각 백금도 가니에 100 g 정도의 시료를 담아 Super kanthal 전기로 (max. 1700°C)에서 각 조합비에 따라 1300~1350°C 온도영역에서 1시간 동안 충분히 용융시킨 후 증류수 중에 급냉 후 건조시켜 glass frit를 얻었다. 제조된 glass frit는 ball mill로 미분쇄하여 일부는 각각 측정용도에 맞게 입도분리시키고 나머지는 평균입径 10~20 μm로 미분쇄하여 시료로 사용하였다.

2.2. 시편 제조

실험에 사용된 실리콘 웨이퍼는 8±0.2 Ωcm, 228±2

Table 1. Chemical Composition of Glass Frits

Comp.(wt%) Sample No.	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
S-1	54.0	21.0	11.0	10.0	CeO ₂ 4.0
S-2	62.5	22.5	12.5	MgO 2.5	
S-3	63.0	23.5	11.5	2.0	
S-4	65.5	23.0	11.5		
S-5	65.0	21.5	9.0	PbO 4.0	0.5
S-6	65.0	21.5	9.0	TiO ₂ 4.0	0.5

Table 2. Hest-treated Schedule for Various Samples

Sample No.	Crystallization range(°C)	Heat-treated temp.(°C)
S-4	680~790	680, 730, 760
S-5	670~740	680, 710, 730
S-6	660~734	680, 710, 730

μm 두께의 (111)배열을 가진 P doped n-type 기판이었다. Si wafer 표면을 HNO₃+HF 혼산 용액에서 10~30 초 동안 산처리한 후 증류수에 씻었다. 깨끗한 Si wafer 표면에 미분쇄한 glass frit slurry를 spray로 도포하고 건조시킨 후 산화분위기에서 680, 710, 730°C 온도에서 각각 60분 동안 열처리하였다. 일부 계획은 Table 2와 같다.

2.3. 열분석

제조된 glass frit의 열적 성질은 일제 Rigaku사의 TG-DTA 열분석기로 표준시료 α-Al₂O₃ 분말을 사용하여 대기중에서 측정되었다. 또한 입도별로 80~100 μm, 20~10 μm, 10 μm 이하 범위로 나누어 측정도 하였다. 조건은 시료 70~80 mg을 백금도 가니에 넣고, DTA Range±25 μV로 하였다.

2.4. X-선 회절분석

급냉한 frit의 비정질 확인과 결정화 열처리 시편의 glass층의 결정상 동정을 위하여 일제 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하였다. 시편은 Table 2의 계획에 따라 제조되었다. 측정조건은 CuKα(Ni filter), 40 KV, 30 mA, scanning speed 8°/min로 0.6 slit계이었으며, 측정범위는 10~80°(2θ)로 하였다.

2.5. 주사전자현미경 분석

결정화 열처리된 시편의 미세구조를 DTA 및 X-선 회절분석 data와 비교 관찰하기 위하여 열처리된 시편에

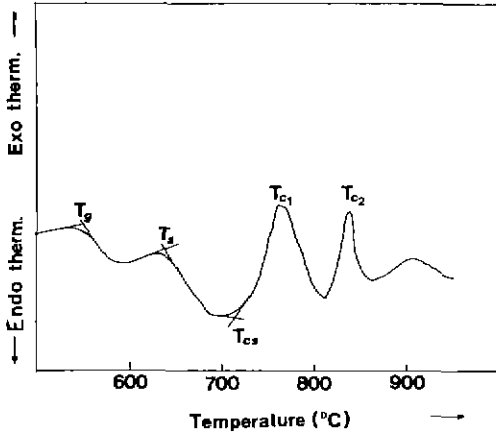


Fig. 2. DTA curve of typical passivation glass.

대한 주사전자현미경 측정을 행하였다. 기종은 AKASI-130S이며 Au coating을 하여 관찰하였다. 배율은 전자현미경을 계속 관찰하면서 상이 제일 잘 나타나는 영역에서 맞추어 조절하였다.

2.6. 열팽창계수 측정

열팽창 측정을 위하여 Orton사의 dilatometer를 사용하였다. Stainless mold로 cylinder형의 glass blocks 시편을 만들어 pt boat속에서 Table 2의 계획에 맞추어 block형의 시편을 소결시킨 후 block을 cutting하고 polishing하여 5 mm dia.×50 mm 정도의 크기로 제조되었다. 팽창율은 50~350°C의 온도범위에서 계산되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열분석 결과

대개 passivation용 glass frit의 경우 Fig. 2와 같은 열분석상의 물성치를 나타내고 있다³⁾. 여기서, T_s 는 $10^{7.6}$ poise에 해당하는 연화온도이며, T_{cs} 는 결정화 개시온도, T_{c1} 은 첫번째 결정화 peak 온도, T_{c2} 는 두번째 결정화 peak 온도로 표시되고 있다. 결정성이 좋은 시편에 대한 DTA 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. S-1은 DTA 곡선상에서 결정화에 해당되는 발열 peak가 거의 나타나지 않았으며, S-2, S-3도 peak는 broad하게 나타나지만 너무 높은 온도(810°C 이상)에서 T_{c1} 이 나타나기 때문에 Si wafer의 안정한 passivation 온도인 700~760°C 범위를 초과했다¹⁻³⁾. S-4, S-5와 S-6의 모든 곡선은 두개의 결정화 peak 점을 가졌으나, T_{c2} 는 모두 너무 높은 온도로 별 의미가 없었다. Table 3에 열분석 곡선으로부터 의

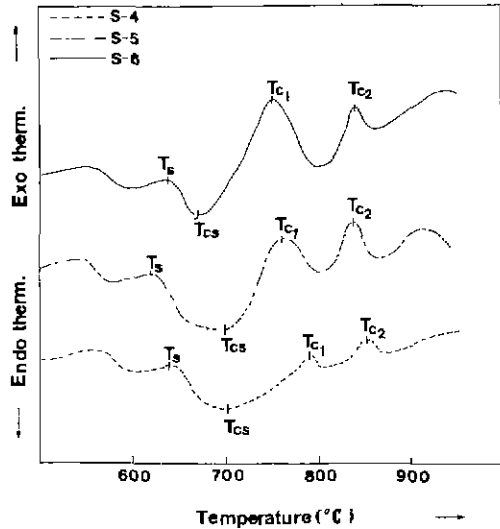


Fig. 3. DTA curves of glass frits S-4, S-5 and S-6.

Table 3. Characteristic Points for DTA Curves of Various Glass Frits at Heating Rates, 5°C/min

Sample No.	T_s (°C)	T_{cs} (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)
S-1	653	738	821	
S-2	651	745	826	898
S-3	645	729	810	
S-4	635	705	795	825
S-5	620	701	739	828
S-6	626	667	734	830

삼시켜 얻은 특성치를 나타내었다. S-5, S-6의 경우 Misawa, Uchida 등^{1-3,11-14)}이 발표한 power transistor용 passivation 유리의 물성에 근접했다. 즉, Table 2의 data에서 판단하면 T_s 는 620~630°C 범위에서, 결정화 영역은 680~740°C 범위로 아주 이상적인 passivation 영역으로 생각된다. Table 1에서 S-5, S-6의 조성은 S-4의 조성에서 B_2O_3 와 SiO_2 의 일부를 PbO 와 TiO_2 의 일부로 치환시킨 결과로 Fig. 3에서와 같이 S-4보다 T_s , T_{cs} , T_{c1} 들이 보다 낮은 온도로 이동하고, 결정화 최대 peak도 훨씬 뚜렷하며, 높이도 크게 나타나고 있다. 이것은 Misawa²⁻³⁾의 결과와 같으며, PbO 와 TiO_2 는 중간제 산화물로 첨가되어 유리의 연화온도를 낮추어줄 뿐만 아니라 결정화 온도에서 결정성장을 촉진시켜주는 역할을 한다고 볼 수 있다. 또한, TiO_2 가 PbO 보다 점성이 높은 편이므로 그 효과가 더 컸다. Table 2와 같이 S-5, S-6의 경우

Table 4. DTA peak Temperature(°C) as Function of Heating Rate for 10~20 μm Glass Frit Powders

Heating rate (C/min)	S-4		S-5		S-6	
	T _{c1}	T _{c2}	T _{c1}	T _{c2}	T _{c1}	T _{c2}
5	705	795	701	739	667	734
7	711	810	705	744	670	737
10	720	820	707	749	682	744

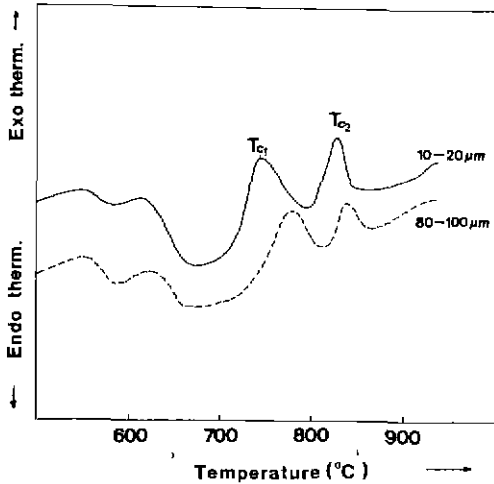


Fig. 4. The effect of particle size S-5 on the DTA peak temperature.

680, 710, 730°C 에서 각각 60분씩 결정화 소결시킨 Si wafer 위의 glass층을 X-선 회절분석, SEM 분석 등으로 결정상을 확인하였다. 승온속도가 DTA peak의 결정화 온도에 미치는 영향은 매우 중요하다¹⁵⁻¹⁷. Table 4에 승온속도에 따른 결정화 peak 점의 온도를 비교해 보았다. 승온속도가 증가할수록 peak 온도가 높아지고 있다. 즉, 승온속도가 증가할수록 반응은 느려지고, 용융물의 유동성은 확산보다는 온도에 지배된다¹⁸. Table 4에서 S-6의 경우 승온속도 5°C/min로 결정화시키는 경우 700~730°C 의 비교적 저온에서 Si wafer의 passivation이 이루어질 수 있다.

3.2. 입자크기의 영향

Glass passivation의 경우 glass frit의 입자크기가 균일 결정화 및 접착강도에도 영향을 미친다¹¹⁻¹⁴. 대개 10~20 μm 이하의 미세한 입자로 paste를 만드는 것이 최적이다³⁴⁻⁷. 따라서, 본 연구에서도 Fig. 4와 같이 입도에 따른 열분석 curve의 이동을 조사해 보았다. S-5에

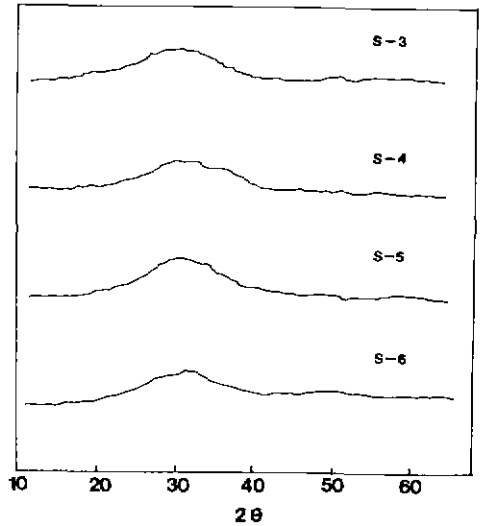


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for quenched frit glasses.

대한 10~20 μm 미립자와 80~100 μm 입자와의 비교에서 T_{c1}의 경우 거의 20°C 이상의 온도차를 보이며, T_{c1}, T_{c2}의 peak 높이도 입도에 따라 입자가 미세할수록 높다. Forbe^{15,16} 등에 의하면 입자크기에 따라 DTA peak의 온도변화가 심한 경우 입자 표면에서의 반응이 큰 것으로 보고 대개 표면에서 결정화가 먼저 일어난다고 보았다. 실제, Si wafer에 10 μm 정도의 입자크기를 갖는 paste를 spray하여 소결한 경우 80~100 μm보다 면의 평활도도 훨씬 좋았다.

3.3. X-선 회절 및 전자현미경 해석

열분석상에서 나타난 영역에서 결정화시켰을 때의 생성된 결정상들을 동정하는데 X-선 회절을 이용하였다. 먼저, Fig. 5에 급냉된 frit 분말에 대한 X-선 회절분석 결과 전부 비정질임이 확인되었다. Fig. 6과 Fig. 7은 730°C 에서 소결된 시편들의 X-선 회절 pattern을 보여주고 있다.

주로 α-ZnO·B₂O₃와 α-5ZnO·2B₂O₃ 결정이 존재하였다. S-1, S-2와 S-3 시편들은 유리층 표면의 결정도는 저조하였고, 본 실험에서 기대한 S-4, S-5의 경우 α-5ZnO·2B₂O₃ 결정이 주결정을 이루고 α-ZnO·B₂O₃ 결정도 일부 존재하였다. 또 S-6의 경우 α-ZnO·B₂O₃가 주결정을 이루고 α-5ZnO·2B₂O₃도 공존하고 있었다. S-5, S-6의 경우 Fig. 3의 열분석 결과와 같이 730°C 에서 1시간 소결시킨 경우 조해제의 역할을 한 PbO와 TiO₂의 영향으로 α-5ZnO·2B₂O₃와 α-ZnO·B₂O₃ 결정이 크게 성장을 하였

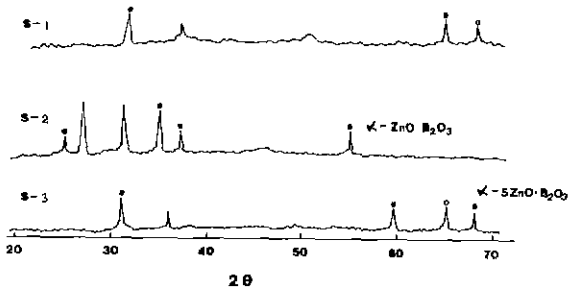


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for S-1, S-2 and S-3 fired at 730°C.

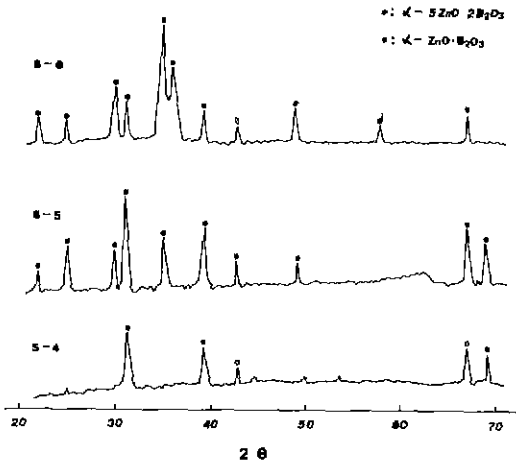


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for S-4, S-5 and S-6 fired at 730°C.

다. 열분석의 결과에서 예측했듯이 열처리온도가 결정도에 영향을 미칠 것으로 생각하고 Table 2의 계획에 따라 제조된 S-6에 대한 X-선 회절 pattern을 Fig. 8에 나타내었다. 680°C에서 730°C로 소결온도가 증가함에 따라 결정도가 현저히 변화하고 있다. 특히, 710°C 이상에서 소결시키는 경우 $\alpha\text{-ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 주결정으로 크게 성장되며, $\alpha\text{-5ZnO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 결정도 680°C 보다 약간 성장된 상태를 보이고 있다. 그러나, 실제 passivation 온도를 초과한 Tc_2 근처 온도인 820°C에서 1시간 소결시켰을 때 Fig. 9와 같이 S-6의 경우 $\alpha\text{-ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 와 $\alpha\text{-5ZnO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 결정은 사라지고 Murakami 등⁵⁻⁸⁾이 설명한 바와 같이 고온에서 재결정화에 의하여 $3\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정과 $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ 의 Willemite 결정이 석출되었다.

X-선 회절결과와 비교분석하기 위하여 glass층에 대한 전자현미경 측정을 하였다. Fig. 10은 680°C에서 각 시편의 glass층에 대한 SEM 관찰로 모두 glass matrix

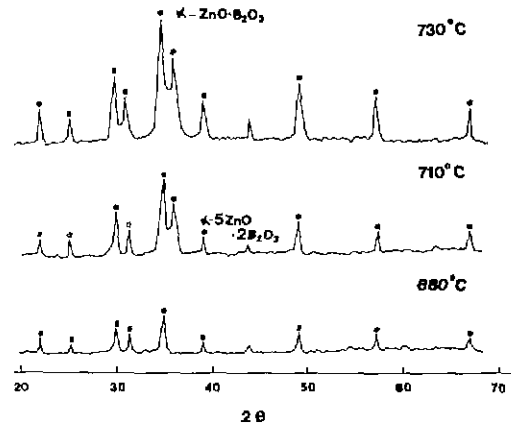


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for S-6 fired at different temperature.

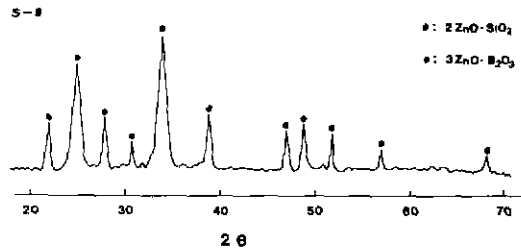
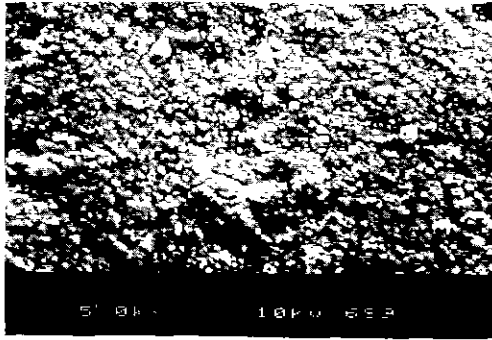


Fig. 9. X-ray diffraction pattern for S-6 heat-treated at 820°C.

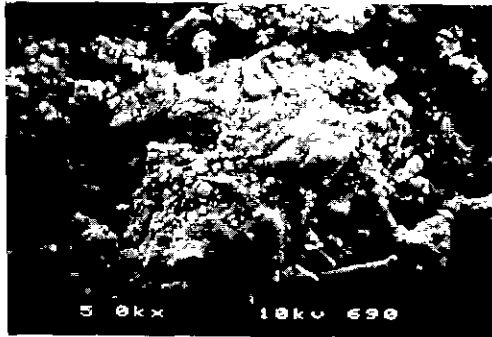
표면에서 결정이 균일하게 석출되고 있다. S-4의 경우 형성된 결정의 양이 약간 모자라는 것 같았으나, S-5, S-6의 경우 glass 표면에 뚜렷하고 많은 양의 결정들이 거의 전 표면에 걸쳐 성장되고 있다. Fig. 11은 S-6 시편에 대해서 glass층을 각 소성온도에 따라서 SEM 관찰을 하였다. 온도가 증가함에 따라 glass 표면에 분산된 결정들이 크게 성장하고 있다. 이것은 Fig. 8의 X-선 회절 결과와 잘 일치했다. 730°C에서 크게 성장한 결정은 $\alpha\text{-ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정으로 사료된다. Fig. 12도 역시 S-5 시편에 대한 각 소성온도에 따른 SEM 관찰이다. 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 결정성장이 크게 일어났다. 730°C에서 큰 결정들은 $\alpha\text{-5ZnO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 결정으로 사료된다. 따라서, S-5의 경우 $\alpha\text{-5ZnO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 주결정으로 glass 표면으로부터 크게 성장되며, S-6의 경우 $\alpha\text{-ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 주결정으로 크게 성장되었다.

3.4. 열팽창계수 측정 결과

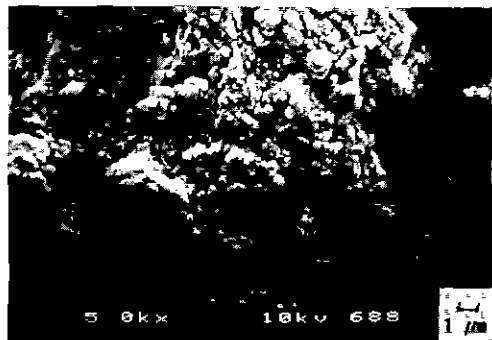
680, 710, 730°C에서 각각 소결시켜 봉상($\phi 5\text{ mm}\times 50$



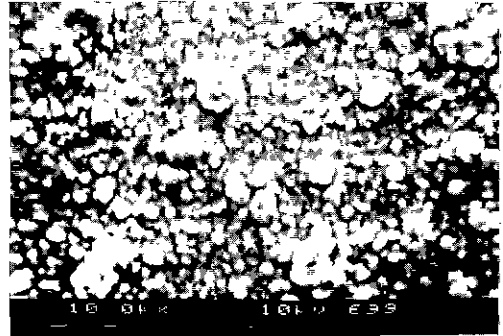
a) S-4



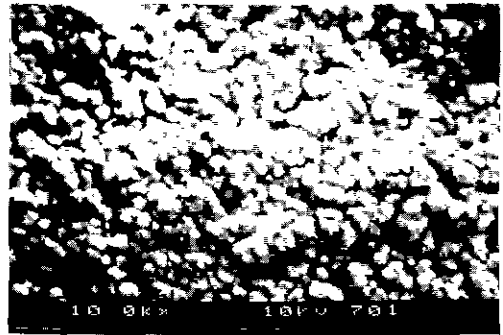
b) S-5



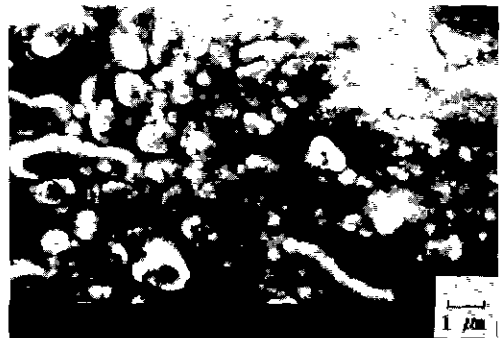
c) S-6



a) Fired, 680°C



b) Fired, 710°C



c) Fired, 730°C

Fig. 10. SEM photomicrographs of glass layers fired at 680°C.

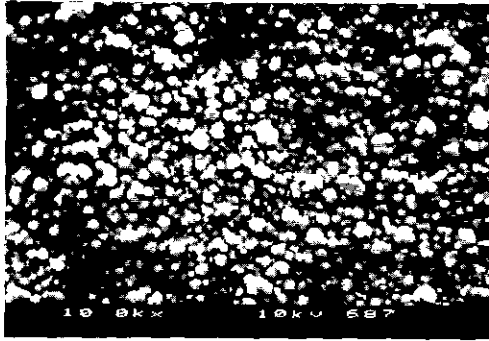
Fig. 11. SEM photomicrographs of S-6 glass layers.

mm)으로 얻은 시편을 Dilatometer로 측정된 일부 결과를 Fig. 13에 도시하였다. 그림에서 미소성된 시편과 710°C에서 소성된 시편의 열팽창 특성은 상당한 차이를 보이고 있다. 이것은 Dalton^m이 발표한 바와 같이 결정화한 유리의 경우 Ceramic의 성질과 유사하여 glass 특유의 전이점이 거의 없어지며, 열팽창계수가 벌어지고 연화점이 높게 된다는 결과와 일치한다. 따라서 Table 5에 열팽창계수를 비교해본 결과 S-5, S-6의 미소성된 시편의 팽창계수는 $52 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도였으나 710°C 이

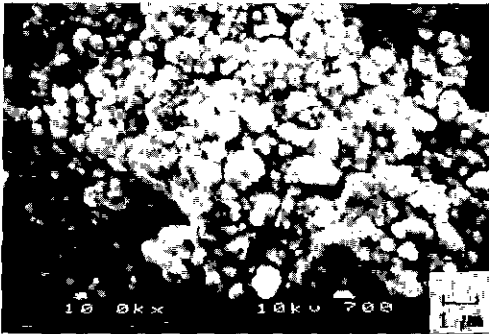
상에서 소결했을 때 $37 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도로 결정화로 인하여 상당히 팽창계수가 낮아졌다. 이 결과 일반적으로 passivation glass의 경우 접착강도나 기밀성이 더 우수해진다고 볼 수 있으며^{11,12}, Si wafer의 열팽창계수 $\alpha = 35 \sim 40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 와 거의 일치하게 된다.

4. 결 론

반도체 장치 보호용 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 passivation



a) Fired, 680°C



b) Fired, 730°C

Fig. 12. SEM photomicrographs of S-5 glass layers.

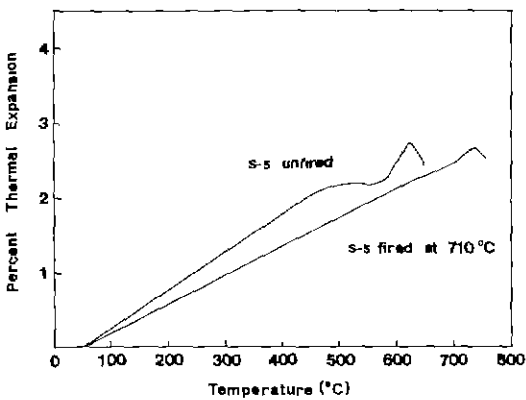


Fig. 13. Comparison of the thermal expansion between unfired frit and fired frit.

glass를 제조하고 결정화 과정과 물성을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. ZnO 65.0 wt%, B₂O₃ 21.5 wt%, SiO₂ 9.0 wt% 조성에 PbO, TiO₂ 등의 산화물을 첨가시킨 것이 핵형성제의 작용을 하여 결정화 최대온도가 730~740°C 까지로 낮추어져 Si passivation에 안정한 소결온도 범위에 들어

Table 5. Thermal Expansion Coefficient of Unfired Glass Frit and Fired Glass Frit

Glass Firing Temp.(°C) Sample No.	Thermal Expansion Coefficient(10 ⁻⁷ /°C)			
	Unfired	680	710	730
S-5	51.2	42.1	37.2	35.4
S-6	52.6	43.5	37.0	34.0

갔다.

2. PbO가 첨가된 시편의 경우 710~730°C 에서 60분 소결시 α-5ZnO·2B₂O₃ 결정이 주결정을 이루고 α-ZnO·B₂O₃ 결정도 약간 공존하였다.

3. TiO₂가 첨가된 시편은 열분석상에서 결정화 peak 온도가 가장 낮았으며 710~730°C 에서 소결시킨 경우 주결정으로 α-ZnO·B₂O₃ 결정이 형성되었으며 결정도가 가장 좋았다.

4. 결정화가 충분히 진행된 상태에서의 passivation 유리의 열팽창계수는 미소성된 비정질 passivation 유리 보다 훨씬 적었으며, Si wafer의 열팽창계수와 잘 일치했다.

감사의 글

이 논문은 1991년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 河村 勲, Glass에 의한 電子部品の 保護, *Ceramics*, **18** (7), 576-580 (1983).
2. Y. Misawa, H. Hachino, S. Hara and M. Hanazono, "Surface Charges in a ZnO-B₂O₃-SiO₂ Glass/Silicon System," *J. Electrochem. Soc.*, **131**(2), 359-361 (1984).
3. Yutaka Misawa, "Properties of ZnO-B₂O₃-SiO₂ Glass for Surface Passivation," *J. Electrochem. Soc.*, **131**(8), 1862-1870 (1984).
4. 河村 勲, "封止用 ガラス," *Electronic-Ceramics*, **20**(11), 48-53 (1987).
5. S. Murakami, K. Miyata, M. Tsuruoka and Y. Kobayashi, "Characterization of Zinc Borosilicate Glass/Silicon Interface," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(9), 2293-2297 (1987).
6. Yutaka Misawa, "Effect of Additives on ZnO-B₂O₃-SiO₂ Passivation Glass." *J. Electrochem. Soc.*, 2618-2621 (1984).
7. Keiji Kobayashi, "DTA and TMA Compositional Dependence in ZnO-SiO₂-B₂O₃-P₂O₅ and ZnO-SiO₂-B₂O₃-GeO₂ Glass Systems," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4),

- 685-687 (1987).
8. J.M. Clinton and W.W. Coffen, "Low Melting Glasses in the System B_2O_3 -ZnO-CaO- P_2O_5 ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(11), 1401-1404 (1984).
 9. B.R. Singh, "A Study of Polarization Phenomenon in Lead Silicate Glass Using the MGOS Structure," *J. Phys. D.*, **7**, 443-450 (1974).
 10. S. Sachdev and R.C. Buchanan, "Effect of CaO and MgO on Crystallization in Lead Borosilicate Glasses," *J. Electrochem. Soc.*, **130**(9), 1884-1888 (1983).
 11. Masato Uchida *et al.*, "Glass-passivated Transistors," *東芝 Review*, **33**(9), 769-773 (1978).
 12. 三浦俊二, 他, "ガラス被服による半導體素子の表面安定化," *富士時報*, **50**, 3 (1977).
 13. A.H. Berman, "Glass Passivation Improves High Voltage Transistors," *Solid State Technology*, **19**(3), 29-32 (1976).
 14. 波多野和夫, "半導體被服用ガラス," *日時昭* 63-41861 (1988).
 15. D.A.W. Forbes, "Solder Glass Seal in Semiconductor Packaging," *Glass Tech.*, **8**(2), 32-42 (1967).
 16. Y.E. Ravinochi, "Crystallization and Thermal Expansion of Solder Glass in the PbO -ZnO- B_2O_3 System with Admixtures," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(6), 595-598 (1979).
 17. R.H. Dalton, "Solder Glass Sealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(3), 109-112 (1956).
 18. T.H. Ramsey, "Use of DTA in Controlling Behavior of Solder Glass in the Ceramic Package," *Solid State Tech.*, **15**(1), 29 (1972).