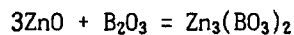


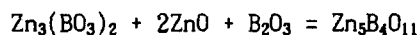
소결봉착유리(60ZnO-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub>-5MgO)에서 소성조건이  
기공도와 결정화에 미치는 영향  
(Effect of Firing Conditions on the Porosity and Crystallization  
in a Sintered Solder Glass((60ZnO-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub>-5MgO))

호서 대학교    김정석\*, 천 채일

봉착유리는 유리간의 기밀유지, 금속-세라믹봉착, 혹은 IC나 HIC(혼성집적회로)의 패키징용 등의 여러 목적으로 사용되고있다. 이러한 유리들에서 요구되는 특성은 사용목적에따라 조금씩 다르기는하나 대체로 접착성(solderability)과 저온 유동성, 열적 화학적 안정성등이 요구된다. 이들 유리의 조성은 크게 전기절연, 내습내열성이 우수한 ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계와 저온소결성, 접착성, 낮은 열팽창계수, 저온소성이 가능한 Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 등이 있다. 실제적으로 사용되고있는 solder 결정화유리는 대체로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-ZnO계와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub>계를 기본으로 하는 것이 많다. 후자의 봉착유리는 열팽창계수가 작은 실리콘소자, 폴리브덴, Invar, covar와 같은 비산화물계, 플라이트와 같은 세라믹접착에 사용된다. 이들 분야에 사용되는 sealing 유리는 낮은 유동점(flow point)과 낮은 leakage current가 요구되고 있다. 반면, 낮은 유동점과 낮은 연화점으로 인해, 유리의 결정화도 낮은 온도에서 일어나기 때문에 균일한 sealing을 이루는데 나쁜 효과를 가져온다. 실리콘소자의 봉착용으로 사용되는 경우에는 열적성질뿐만 아니라 전기적 성질도 매우 중요하여, 이 경우 유리내 잔류 알카리원소의 양을 10ppm이하로한다. 산화물 solder의 접착온도는 일반적으로 유리의 점도가 10<sup>4</sup>(작업온도, working point)-10<sup>5</sup>(flow point)poise 근처에서 행하는 것이 일반적이다. ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계에서 유동점과 연화점이 매우 낮으면서 동시에 봉착과정에서 결정화가 발생하기 때문에 이에의해 치밀화(기밀성)이 저하되는 문제점이 발생한다. 65ZnO-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub> 유리(powder)를 Si기판 위에서 소성온도를 690~730°C로 하여 소성하면, 주상이 Zinc-Borate가 된다고 보고된 바있다. 이 논문에의하면 비교적 저온에서 다음과 같은 반응에의해 나타나는 것으로 설명하였다.



좀더 고온에서는



과 같은 발열반응을 하는 것으로 보고되어있다. 그러나 이 ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 유리에서는 liquidus이상에서 넓은 영역에 걸쳐 액상분리(liquid immiscibility gap, zinc-rich상과 network former-rich 상으로)가 일어난다. 본 계에서는 이러한 액상분리반응과 결정화반응이 같이 일어나는 것으로 생각된다. 이 계에서의 액상분리반응에 대해서는 비교적 많은 연구가 되어져 왔으나 이 분리반응이 결정화 과정에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서는 연구된 것이 없다. 이러한 여러용도의 봉착용유리에서 유리분말의 소결 후 유리의 치밀화, 기밀성(hermeticity) 정도는 부품의 전기, 기계, 화학적 내구성과 밀접한 관계를 가지고있다. 유리에서의 치밀화(기공의 제거)에 대해서는 이제까지 많은 연구가 되어져왔으나 ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서와 같이 치밀화와 동시에 결정상이 형성되는 경우의 봉착용유리에서의 소결과정(치밀화)에 대해서는 거의 연구가 되어져

있지 않다. 본 연구에서는 1차와 2차의 소성온도, 소성분위기, 승온속도 등이 유리의 기공도와 결정화에 미치는 영향을 조사하였다.

현재 TV브라운관의 Cathode Support Assembly(CSA)에서 봉착유리로 사용되고 있는 상업용 결정화유리( $ZnO: 58-68, B_2O_3: 20-26, SiO_2: 8-13, MgO: 4-9, Al_2O_3: <1, wt\%$ )에서 소성조건에 따른 결정화, 치밀화를 조사하여 최적의 봉착조건을 찾고자 한다. 원료분말은 일본NEG사의 ZF-2/K를 사용한다. 원료분말을 직경10mmx높이3mm되게 성형한 후 튜브(tube)로에서 소성한다. 성형압은 100 - 200kg/cm<sup>2</sup>으로 한다. ① 1차소성분위기를 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 대기를 사용하여 소성한 후 2차 소성한다. ② 1차소성시의 승온속도를 변화하여 소성한다. ③ 1차 소성(610°C, 20분)된 유리를 공기중에서 690, 710, 730, 750, 770, 790, 810, 830°C 에서 50-60분간 2차소성하여 결정화도, 기공도를 조사하였다. 이때 소성온도로의 승온속도는 10°C/min 으로 하였다.

소결밀도는 2차 소성온도가 증가할수록 계속 감소한다. 이같은 본 소결 봉착유리에서의 결과는 일반적인 소결 경향과는 반대되는 것인데, 이것은 유리의 결정화나 혹은 1차소성시 기공내 잔류 가스의 팽창과 관련이 있는 것으로 판단된다. 결정상의 밀도가 유리보다 높은 경우, 유리가 고온에서 결정화됨에 따라 유리는 수축을 일으킨다. 이때 기공에 인접한 유리가 수축을 일으키면서 상대적으로 기공은 성장할수있다. TG, DTA분석 결과로부터, 이 유리의 천이온도는 약 540°C, 연화점은 660°C, 결정화개시온도는 약 710°C, 결정화는 780°C와 800°C에서 두종류의 결정화가 일어난다. 820°C에서 또한번의 상변화가 일어나는데 이 것은 결정화된 상들이 다시 유리화되는 것으로 판단된다. 이것은 소성하여 결정화된 결정화된 시료를 다시 고온(>800°C)으로 가열하는 경우 액상으로 변화하는 것으로부터 확인하였다. 이상의 DTA분석 결과와 온도에 따른 소결 밀도의 변화 경향과 비교해보면, 소결밀도가 급격히 감소하기 시작하는 온도인 750°C와 결정화가 일어나는 온도가 일치하는 것을 볼 수있다. 그러나 결정화온도인 700°C이하에서도 밀도가 조금씩 감소하는 경향을 보인다. 이와같이 온도에 따라 소결밀도가 감소하는 것에 대해서는 본 실험결과만으로는 그 정확한 원인을 파악할 수없었고, 이에 대해서는 더 연구가 필요할 것으로 사려된다. 유리의 X-선회절 패턴으로부터, 결정화는 약 700°C로 부터 시작되고, 소성온도가 높을수록 주(major) 결정상은 zinc-borate에서 willemite(2ZnO·SiO<sub>2</sub>)로 변화하였다.

#### 참고문헌

1. K.Kobayashi, Am. Cer. Bull. 66(4), 685(1987)
2. S.Murakami, K.Miyata, M.Tsuruka, and Y.Kobayashi, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, 134(9), 2293(1987)
3. K.Kobayashi, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology 131(9), 2190 (1984)
4. R.R.Tummala, E.J.Rymaszewski, 'Microelectronics Packaging Handbook', VNR, 1989, USA, p455
5. A.Watanabe, Y.Imada, S.Kihara, J. Am. Cer. Soc. 69(2), C31(1986)
6. J.-J. Kim, B.-K. kim, D.Y.Kim, D.N. Yoon, J. Am. Cer. Soc. 70(10), 734(1987)