



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0083838
(43) 공개일자 2007년08월24일

(21) 출원번호 10-2007-7009660
(22) 출원일자 2007년04월27일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2007년04월27일

(87) 국제공개번호 WO 2006/035882
국제출원일자 2006년04월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/017972
국제출원일자 2005년09월29일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00285065 2004년09월29일 일본(JP)

(71) 출원인 니폰 덴키 가라스 가부시키키가이샤
일본 시가켄 오즈시 세이란 2쵸메 7반 1고

(72) 발명자 사이토 가즈야
일본 552-0054 시가 히코네시 니시이마쵸 441-7
히카타 하지메
일본 시가 오즈시 사카모토 8-15-25

(74) 대리인 김성기
강승욱

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 반도체 밀봉용 유리 및 반도체 밀봉용 외투관 및 반도체전자 부품

(57) 요약

본 발명은 환경 친화적이고, 반도체 전자 부품이 상용 최고 온도로 700℃ 이상의 내열성을 갖는 반도체 밀봉용 유리 및 반도체 밀봉용 외투관 및 반도체 전자 부품을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 본질적으로 납을 함유하지 않고, 점도가 10¹⁰ dPa·s가 되는 온도가 700℃ 이상인 것을 특징으로 한다. 이러한 구성에 의하면 유리가 본질적으로 납을 함유하지 않기 때문에 반도체 밀봉용 외투관의 제작, 반도체 전자 부품의 제작 등에 있어서, 유해 성분을 배출하는 일이 없으며, 환경 친화적이다. 또한, 점도가 10¹⁰ dPa·s가 되는 온도가 700℃ 이상이기 때문에 이것을 이용한 비드형 서미스터 등의 반도체 전자 부품은 상용 최고 온도로 700℃ 이상의 내열성을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1.

본질적으로 납을 함유하지 않고, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700℃ 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 2.

제1항에 있어서, 연화점(Ts)이 800℃ 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 왜곡점(Ps)이 570℃ 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 점도가 10^4 dPa·s가 되는 온도 T(10^4)와 왜곡점(Ps)의 차(T(10^4)-Ps)가 350℃ 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 30~380℃의 온도 범위에서의 평균 열팽창계수가 $60\sim 100\times 10^{-7}/\text{℃}$ 인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 30~380℃의 온도 범위에서 평균 열팽창계수가 $70\sim 90\times 10^{-7}/\text{℃}$ 인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 500℃에서의 체적 저항값(Ω cm)이 Logp일 경우에 5 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 질량%로 SiO₂ 40~80%, Al₂O₃ 1~20%, B₂O₃ 0~13%, MgO 0~10%, CaO 0~10%, SrO 0~20%, BaO 0~20%, ZnO 0~10%, Na₂O 0~8%, K₂O 0~18%, ZrO₂, Nb₂O₅, WO₃ 및 Ta₂O₅의 균으로부터 선택된 적어도 1종을 0~20% 함유하고, Na₂O+K₂O가 3~15%이며, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZnO의 균으로부터 선택된 적어도 1종이 0~40%인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 9.

제8항에 있어서, 질량%로 ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 의 군으로부터 선택된 적어도 1종을 0.01~20% 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, 질량%로 SiO_2 50~80%, Al_2O_3 1~20%, B_2O_3 0~10%, MgO 0~8%, CaO 0~8%, SrO 0~20%, BaO 0~10%, ZnO 0~5%, Na_2O 0~4%, K_2O 0~18% 함유하고, Na_2O+K_2O 가 3~15%이며, MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 0~40%이며, ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 0.1~20%인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 11.

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 질량%로 SiO_2 50~70%, Al_2O_3 1~10%, B_2O_3 0~3%, MgO 0~8%, CaO 0~8%, SrO 4~20%, BaO 0~6%, ZnO 0~3%, Na_2O 0~4%, K_2O 3~14% 함유하고, Na_2O+K_2O 가 3~15%이며, ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 3~20%이고, MgO , CaO 및 SrO 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 4~20%인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 12.

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 질량비로 $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$ 이 0.35 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 유리.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재한 반도체 밀봉용 유리로 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 외투관.

청구항 14.

반도체, 리드선 및 반도체와 리드선의 일부를 피복 밀봉하기 위한 반도체 밀봉용 유리로 이루어지는 반도체 전자 부품에 있어서, 반도체 밀봉 유리가 상기 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재한 반도체 밀봉용 유리로 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 전자 부품.

청구항 15.

제14항에 있어서, 반도체가 700°C 이상의 온도를 측정할 수 있는 고온형 서미스터(thermistor) 칩인 것을 특징으로 하는 반도체 전자 부품.

명세서

기술분야

본 발명은 반도체를 밀봉하여 그 품질 저하를 방지하기 위해 사용되는 반도체 밀봉용 유리, 특히 고온에서 사용 가능한 반도체를 밀봉하기 위한 반도체 밀봉용 유리 및 반도체 밀봉용 외투관 및 반도체 전자 부품에 관한 것이다.

배경기술

서미스터는 반도체 전자 부품의 일종이며, 반도체의 전기 저항값이 온도 상승에 의해 변화하는(마이너스 또는 플러스의 온도 계수를 가짐) 특성을 이용하여, 그 전기 저항값을 계측함으로써 온도를 측정할 수 있는 반도체 전자 부품으로서 알려져 있다.

특히, 비드형 서미스터 또는 유리 서미스터라고 불리는 서미스터(10)는 도 1에 나타난 바와 같이, 반도체(서미스터 칩)(1), 리드선(2) 및 반도체 밀봉용 유리(3)로 이루어지며 반도체 밀봉용 유리(서미스터 칩 밀봉용 유리)(3)에 의해 서미스터 칩(1)과 리드선(2)의 일부가 피복 밀봉되어 있기 때문에 높은 온도나 산화성 분위기에서 사용할 수 있다. 또한, 서미스터 칩(1)으로서는 산화물계 재료나 질화물, 탄화물, 붕소화물 및 규화물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 비산화물계 재료가 있지만, 주로 특성 또는 가격 때문에 산화물계 재료가 널리 사용되고 있다. 또한, 리드선(2)으로는 듀메트선(Cu로 피복된 Ni-Fe 합금), 백금선 등이 널리 이용되고 있다.

이러한 서미스터 칩 밀봉용 유리에는 (1) 서미스터 칩의 전기 저항 특성에 영향을 주지 않도록 사용 온도 범위에서 충분히 높은 체적 저항값을 갖는 것, (2) 리드선이나 서미스터 칩을 밀봉하였을 때, 크랙이 발생하지 않도록 유리의 열팽창계수가 리드선이나 서미스터 칩의 열팽창계수와 정합하는 것, (3) 리드선이나 서미스터 칩의 내열 온도보다도 낮은 온도에서 밀봉할 수 있는 것이 요구되고 있다.

종래 이러한 요구에 합치하는 서미스터 칩 밀봉용 유리로서 $PbO-SiO_2-B_2O_3-K_2O$ 계의 납을 많이 함유한 유리(예컨대, 특허 문헌 1 참조)나 알칼리붕소규소산염 유리(예컨대, 특허 문헌 2 참조)가 제안되어 있다.

[특허 문헌 1] 일본 특허 공개 평성 제8-67534호 공보

[특허 문헌 2] 일본 특허 공개 제2002-37641호 공보

발명이 해결하고자 하는 수단

최근, 납, 카드뮴, 비소 등의 유해 성분에 의한 환경 오염이 문제시되고, 공업 제품에 이들의 유해 성분을 함유하지 않는 것이 요구되고 있다. 따라서, 특허 문헌 1에 기재된 유리는 유해 성분인 산화납을 다량으로 함유하기 때문에 환경문제상 사용할 수 없다.

또한, 이산화탄소의 삭감이나 산성비 방지의 환경 대책의 입장으로 부터 CO_2 나 NO_x 의 발생을 최소한으로 하기 위해 열원이나 발전 장치의 연소 시스템을 최적의 운전 상태로 유지하는 것이 요구되고 있다. 이와 같이 열원이나 연소 시스템의 가스, 오일 등의 연소 상태를 최적으로 하기 위해서는 연소 분위기의 온도를 직접 모니터링하여 자동 관리하는 것이 필요해진다. 그러나, 특허 문헌 1, 2에 기재된 유리를 사용한 유리 서미스터는 내열성이 낮기 때문에, 온도가 통상 $500\sim 600^\circ C$, 경우에 따라서는 $700^\circ C$ 이상이 되는 연소 분위기 중에서는 밀봉용 유리의 큰 연화 변형에 따른 유리의 벽두께의 변화가 서미스터 특성에 영향을 주는 등의 이유 때문에 사용할 수 없다.

본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며 환경 친화적이고, 반도체 전자 부품이 상용 최고 온도로 $700^\circ C$ 이상의 내열성을 갖는 반도체 밀봉용 유리 및 반도체 밀봉용 외투관 및 반도체 전자 부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

과제를 해결하기 위한 수단

본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 본질적으로 납을 함유하지 않고, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 $700^\circ C$ 이상인 것을 특징으로 한다.

이러한 구성에 의하면 유리가 본질적으로 납을 함유하지 않기 때문에 반도체 밀봉용 외투관의 제작, 반도체 전자 부품의 제작 등에 있어 유해 성분을 배출하는 일이 없고 환경 친화적이다. 또한, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 $700^\circ C$ 이상이기 때문에 이를 이용한 비드형 서미스터 등의 반도체 전자 부품은 상용 최고 온도로 $700^\circ C$ 이상의 내열성을 가질 수 있다.

이 경우, 비드형 서미스터의 내열성은 밀봉용 유리의 내열성에 의존하고, 내열성은 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도로 평가할 수 있다. 즉, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도는 일반적으로 외력을 가하여 처음으로 유리가 변형을 일으키는 온도로 이 온도로 장시간 유지하여도 유리의 작은 약간 연화 변형되지만 그 형상을 유지할 수 있어 리드선이나 서미스터 칩과 반응하는 일은 거의 없다. 따라서, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도는 비드형 서미스터의 상용 최고 온도와 대략 동일하다. 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 800°C 이상이면 이를 이용한 비드형 서미스터 등의 반도체 전자 부품은 상용 최고 온도로 800°C 이상의 내열성을 가질 수 있다.

또한, 상기한 구성에 있어서, 연화점(T_s)이 800°C 이상인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 이를 이용한 비드형 서미스터 등의 반도체 전자 부품은 최고 사용 온도로 800°C 이상의 내열성을 가질 수 있다.

즉, 연화점은 일반적으로 유리가 적지만 연화 변형을 일으키는 온도이며 이 온도로 단시간 유지한다면 유리의 작은 약간 연화 변형되어도 그 형상을 유지할 수 있지만, 장시간 유지하면 유리의 형상이 변화함에 따라 유리의 벽두께가 변화하기 때문에 서미스터 특성에 영향을 주는 경우가 있다. 따라서, 연화점은 비드형 서미스터의 최고 사용 온도와 대략 동일하다. 연화점이 900°C 이상이면 이를 이용한 비드형 서미스터 등의 반도체 전자 부품은 최고 사용 온도로 900°C 이상의 내열성을 가질 수 있다.

또한, 상기한 상용 최고 온도란 계속 사용하여도 특성이 거의 뒤떨어지지 않는 최고 온도를 가리키고, 최고 사용 온도란 단시간의 경우에 사용에 견디는 최고 온도를 가리킨다.

상기한 구성에 있어서, 왜곡점(P_s)이 570°C 이상인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700°C 이상인 유리를 얻기 쉽다. 또한, 왜곡점이 640°C 이상이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 800°C 이상인 유리를 얻기 쉽기 때문에 보다 바람직하다.

이 경우, 왜곡점은 750°C 이하인 것이 바람직하다. 즉, 밀봉용 유리와 리드선 또는 서미스터 칩 등의 반도체와의 계면에 발생하는 응력은 이들의 열팽창계수의 차와 왜곡점과 실온의 차의 곱에 비례한다. 따라서, 왜곡점과 실온의 차가 커질수록 상기한 응력이 커지기 때문에 왜곡점이 750°C 를 초과하면 밀봉용 유리, 리드선 또는 서미스터 칩 등의 반도체와의 열팽창계수의 차의 허용값이 작아진다. 왜곡점은 710°C 이하이면 더욱 바람직하다.

상기한 구성에 있어서, 점도가 10^{11} dPa·s가 되는 온도가 650°C 이상, 바람직하게는 750°C 이상인 것이 바람직하다.

상기한 구성에 있어서, 점도가 10^4 dPa·s가 되는 온도($T(10^4)$)와 왜곡점(P_s)과의 차($T(10^4)-P_s$)가 350°C 이상인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 반도체 밀봉용 유리를 이용하여 밀봉용 외투관을 제작하는 방법으로서 단너법, 베로법, 다운드로우법이나 업드로우법이 적합하지만 이들의 방법으로 밀봉용 외투관이 제작하기 쉬워진다. 즉, 반도체 밀봉용 유리에 있어서, ($T(10^4)-P_s$)가 350°C 보다도 작으면 성형 온도의 변동이 커지는 경우, 유리의 점도가 크게 변화하기 때문에 원하는 형상의 외투관을 제작하기 어렵고, 나아가서는 수율이 저하될 우려가 있다.

또한, 반도체 밀봉용 외투관을 이용하여 서미스터를 제작하는 경우, 반도체 밀봉용 유리에서 ($T(10^4)-P_s$)가 350°C 이상이면 서미스터 등의 반도체 전자 부품에서 밀봉 가공이 용이해진다. 즉, 반도체 밀봉용 유리에서 ($T(10^4)-P_s$)가 350°C 보다도 작으면 밀봉 온도의 변동이 커지는 경우, 유리의 점도가 크게 변화하기 때문에 서미스터 칩 등의 반도체를 외투관을 연화시켜 용착 밀봉시켰을 때의 밀봉용 유리의 형상이 일정해지기 어렵다. 서미스터 칩 등의 반도체를 피복하는 유리의 두께가 다르면 열전도도도 다르고 이에 따라 서미스터 등의 반도체 전자 부품의 특성도 일정해지지 않게 되며, 나아가서는 서미스터 등의 반도체 전자 부품의 수율이 저하한다. 특히, ($T(10^4)-P_s$)가 500°C 이상이면 밀봉 온도를 높여 밀봉 시간을 단축시켰을 때 밀봉 온도의 변동이 더욱 커졌다고 해도 밀봉용 유리의 변형 없이 일정한 형상으로 밀봉 가공할 수 있기 때문에

밀봉 가공의 인덱스(단위 시간당 생산량)를 높이는 것이 가능해진다. 또한, $(T(10^4)-Ps)$ 의 바람직한 범위는 $500\sim 830^\circ\text{C}$ 이다. $(T(10^4)-Ps)$ 가 830°C 를 초과하면 유리가 변형되지 않는 정도까지 고화하는데 필요한 시간이 너무 많이 걸려 생산 효율이 나빠지기 때문에 바람직하지 못하다.

또한, 상기한 구성에 있어서, $30\sim 380^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 평균 열팽창계수가 $60\sim 100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 서미스터 칩 등의 반도체나 리드선과 밀봉용 유리와의 열팽창계수가 근접해지며 리드선과 서미스터 칩 등의 반도체를 밀봉하였을 때, 크랙이 쉽게 발생하지 않아 쉽게 파손되지 않는다. 또한, 밀봉시에 파손되지 않아도 강한 왜곡이 생겨 사용 중에 충격이 가해지면 파손될 우려가 있다. 평균 열팽창계수의 바람직한 범위는 $70\sim 90\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이다.

또한, 상기 구성에 있어서, 500°C 에서의 체적 저항값($\Omega\text{ cm}$)이 Logp 일 경우에 5 이상인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 유리의 체적 저항값이 서미스터 칩 등의 반도체의 전기 저항특성에 영향을 미치는 일이 없다. 즉, 500°C 에서의 유리의 체적 저항값이 Logp 일 경우에 5보다도 낮으면 서미스터 칩 등의 반도체가 없는 곳에서 리드선 사이에 약간 전기가 흐르게 되고, 마치 반도체와 평행하여 저항체를 갖는 회로를 발생시키는 것처럼 되어 반도체 전자 부품의 특성을 변화시켜 버리기 때문이다.

또한, 상기 구성에 있어서, 밀봉용 유리는 80°C 에서 50 질량%의 황산 수용액에 1시간 침지한 후, 표면이 혼탁되지 않고 침지 전에 대해 중량 감소량이 0.05 mg/cm^2 이하가 되는 내산성이 높은 유리인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 이를 이용한 서미스터를 연소 분위기 중에서 사용하여도 NO_x 나 SO_x 가스로 유리가 침범되기 어렵고, 서미스터의 품질이 저하되는 일이 없다.

또한, 상기 구성에 있어서, 유리의 점도가 $10^{2.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 가 되는 온도가 1600°C 이하인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 용융 온도가 높아지지 않고, 연소 에너지를 대량으로 소비하는 일도 없으며, 용융로의 수명이 길어지고, 또한, 용융 효율이 저하되는 일이 없다.

또한, 상기 구성에 있어서, 유리의 점도가 $10^4\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 가 되는 온도가 1400°C 이하인 것이 바람직하다.

이와 같이하면 밀봉 온도가 리드선(예컨대, 백금선, Ni 도금 듀메트선, Fe-Ni 합금선 등)의 내열 온도보다도 높아지지 않게 되고 또한 밀봉 가공의 효율이 저하되는 일도 없다. 또한, 점도가 $10^4\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 가 되는 온도가 1400°C 이하가 되는 유리에서는 점도가 $10^{10}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 가 되는 온도가 900°C 이하, 또한 연화점이 1000°C 이하가 되는 경향을 지니고 있기 때문에 비드형 서미스터는 상용 최고 온도로 900°C 이하, 최고 사용 온도로 1000°C 이하의 내열성을 갖는 것이 가능하다.

또한, 상기 구성에 있어서, 액상 점도가 $10^{4.3}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 보다도 높은 것이 바람직하고, $10^{5.0}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 보다도 높은 것이 보다 바람직하다.

이와 같이하면 단너법, 베로법, 다운드로우법이나 업드로우법을 이용하여 밀봉용 외투관을 제작할 때, 성형시에 결정이 석출되기 어려워지기(실투하기 어려움) 때문에 바람직하다. 즉, 결정이 석출되면 그 근방의 유리 점도가 높아져 외투관의 치수 정밀도가 악화되기 쉬워지기 때문이다.

본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 구체적으로는, 질량%로 SiO_2 40~80%, Al_2O_3 1~20%, B_2O_3 0~13%, MgO 0~10%, CaO 0~10%, SrO 0~20%, BaO 0~20%, ZnO 0~10%, Na_2O 0~8%, K_2O 0~18%, ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 의 군으로부터 선택된 적어도 1종을 0~20% 함유하고, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 3~15%이며, MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 0~40%인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 질량%로 SiO_2 50~80%, Al_2O_3 1~20%, B_2O_3 0~10%, MgO 0~8%, CaO 0~8%, SrO 0~20%, BaO 0~10%, ZnO 0~5%, Na_2O 0~4%, K_2O 0~18%를 함유하고, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 가 3~15%이며, MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 0~40%이며, ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 0.1~20%인 것이 보다 바람직하다.

또한, 본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 질량%로 SiO_2 50~70%, Al_2O_3 1~10%, B_2O_3 0~3%, MgO 0~8%, CaO 0~8%, SrO 4~20%, BaO 0~6%, ZnO 0~3%, Na_2O 0~4%, K_2O 3~14% 함유하고, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 가 3~15%이며, ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 3~20%이며, MgO , CaO 및 SrO 의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 4~20%인 것이 보다 바람직하다.

이하, 각 성분의 함유량을 상기한 바와 같이 한정하는 이유는 하기와 같다.

SiO_2 는 유리의 망상구조 형성체이며, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 높게 하는 성분이며, 그 함유량은 40~80%, 바람직하게는 50~80%, 더욱 바람직하게는 50~70%이다. SiO_2 가 40% 이상이면 유리의 화학적 내구성, 특히 내산성이 우수하다. 또한 SiO_2 가 80% 이하이면 고온 점도가 지나치게 높아지지 않고, 또한, 유리의 열팽창계수가 리드선이나 반도체의 열팽창계수와 정합하기 때문에 양호한 밀봉이 생긴다. 또한, SiO_2 가 50% 이상이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700°C 보다도 유리의 왜곡점이 570°C 보다도 저하되기 어렵고, 내열성이 우수하기 때문에 바람직하다. SiO_2 가 70% 이하이면 용해성이 향상되는 것 외에 실투하기 어려우며, 액상 점도가 향상되기 때문에 바람직하다.

Al_2O_3 은 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 높여 화학적 내구성을 향상시키는 성분이며, 그 함유량은 1~20%, 바람직하게는 1~10%이다. Al_2O_3 가 1% 이상이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700°C 이상으로 왜곡점이 570°C 이상이 되기 쉬워 내열성이 우수하며, 고온 및 배출 가스 등의 산성 분위기 하에서도 유리가 변형되거나 침범되거나 하는 일이 없이 내열성, 내산성이 우수하기 때문에 보다 바람직하다. Al_2O_3 가 20% 이하이면 유리의 고온 점도가 높아지기 어렵고, 용해성이 향상된다. 특히, 또한 10% 이하이면 외투관을 제조할 때 실투하기 어려워지기 때문에 바람직하다.

B_2O_3 은 고온 점도를 저하시켜 유리의 성형성이나 용해성을 높이고, 또한 체적 저항값을 높이는 효과가 있으며, 그 함유량은 13% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하, 특히 바람직한 것은 본질적으로 함유하지 않는 것이다. B_2O_3 가 13%를 초과하면 왜곡점이 570°C 보다도 저하하기 쉽기 때문에 바람직하지 않다. B_2O_3 가 10% 이하이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700°C 이하가 되기 어렵고, 또한, $T(10^4)$ -Ps의 값이 350°C 보다도 낮아지기 어렵기 때문에 바람직하다. 또한, B_2O_3 가 3% 이하이면 고온 및 배출 가스 등의 산성 분위기 하에서도 유리가 변형되거나 침범되거나 하는 일이 없기 때문에 보다 바람직하다.

MgO 및 CaO 는 유리의 고온 점도를 저하시켜 유리의 성형성이나 용해성을 높이는 동시에 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 높이는 성분이며, 이들의 함유량은 모두 0~10%, 바람직하게는 0~8%이다. MgO 또는 CaO 가 10% 이하이면 액상 온도가 높아지기 어렵고(액상 점도가 낮아지기 어렵고), 외투관의 제작이 용이해진다. 또한, MgO 또는 CaO 가 8% 이하이면 화학적 내구성이 보다 향상되기 때문에 특히 바람직하다.

SrO 는 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 거의 저하시키지 않고, 고온 점도를 저하시켜 유리의 성형성이나 용해성을 높인다. 또한 MgO 나 CaO 에 비해서 유리가 실투하기 어려운 성분이다. 특히, ZrO_2 를 5% 이상 함유하는 경우, 성형시 ZrO_2 를 함유하는 결정의 석출을 억제하는 효과(액상 온도를 저하시키는 효과)가 있으며, $\text{SrO}/\text{ZrO}_2 \geq 1$ 이 되도록 SrO 를 함유시키는 것이 보다 바람직하다. 그 함유량은 0~20%, 바람직하게는 4~20%이다. SrO 가 20% 이하이면 액상 온도가 높아지기 어렵고(액상 점도가 낮아지기 어렵고), 또한, SrO 가 4% 이상이면 유리의 고온 점도가 저하하고, 용해성을 높이는 효과가 높아지기 때문에 바람직하다.

BaO는 유리의 고온 점도를 저하시켜 유리의 성형성이나 용해성을 높이고, MgO나 CaO에 비해서 유리가 실투하기 어려운 성분이지만, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 낮추는 성분이기도 하다. 그 함유량은 0~20%, 바람직하게는 0~10%이며, 보다 바람직하게는 0~6%이다. BaO가 20% 이하이면 유리가 실투하기 어려워짐으로서 성형이 용이해지고, 높은 치수 정밀도의 유리 성형체를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, BaO가 10% 이하이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700℃보다도 또한, 왜곡점이 570℃보다도 저하하기 어렵기 때문에 바람직하다.

ZnO는 유리의 점도를 저하시켜 유리의 성형성이나 용해성을 높이는 성분이다. ZnO의 함유량은 0~10%, 바람직하게는 0~5%, 더욱 바람직하게는 0~3%이다. ZnO가 10% 이하이면 유리가 실투하기 어렵고, 5% 이하이면 유리의 왜곡점이 570℃보다도 저하하기 어렵기 때문에 바람직하다. 또한, 3% 이하에서는 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700℃보다도 낮아지기 어려워 바람직하다.

Na₂O는 유리의 열팽창계수를 높이는 동시에 유리의 점성을 저하시키기 때문에 유리의 용해성을 높이고, 밀봉 온도를 낮추어 가공성을 향상시키는 성분이며, 그 함유량은 0~8%, 바람직하게는 0~4%이다. Na₂O가 8% 이하이면 유리의 왜곡점이 570℃보다도 저하되기 어렵기 때문에 바람직하다. 또한, 4% 이하이면 500℃에서의 체적 저항값($\Omega\cdot\text{cm}$)이 Logp일 경우에 5 이상이 되기 쉽기 때문에 바람직하다.

K₂O는 유리의 열팽창계수를 높이는 동시에 Na₂O 정도는 아니지만 유리의 점성을 저하시키는 성분이며, 또한 Na₂O에 비해서 체적 저항값을 크게 저하시키지 않는다는 특징이 있다. 그 함유량은 0~18%, 바람직하게는 3~14%이다. K₂O가 18% 이하이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700℃보다도, 또한 왜곡점이 570℃보다도 낮아지기 어렵다. 또한, 3% 이상이면 고온 점도가 저하되고, 용해성을 높이기 때문에 바람직하며, 14% 이하이면 유리의 화학적 내구성이 저하되기 어려워 바람직하다.

ZrO₂, Nb₂O₅, WO₃, Ta₂O₅는 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 높이는 동시에 유리의 고온 점도가 저하되어 용해성을 높인다. 특히, ZrO₂는 유리의 화학적 내구성을 향상시키는 성분이다. ZrO₂, Nb₂O₅, WO₃ 및 Ta₂O₅의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 함유량은 0~20%이다. ZrO₂, Nb₂O₅, WO₃ 및 Ta₂O₅의 군으로부터 선택된 적어도 1종이 20% 이하이면 유리가 실투하기 어렵기 때문에 바람직하다. 또한, ZrO₂, Nb₂O₅, WO₃ 및 Ta₂O₅의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 바람직한 범위는 0.01~20%이고, 보다 바람직한 범위는 3~20%이며, 특히 바람직한 범위는 6~11%이다. 0.01% 이상이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700℃보다도, 또한 왜곡점이 570℃보다도 낮아지기 어려워 바람직하다. 6% 이상이면 특히 내열성이 높다. ZrO₂의 보다 바람직한 범위는 3~20%이며, 더욱 바람직한 범위는 6~11%이다.

P₂O₅는 유리의 실투성을 억제하는 효과가 있고, 그 함유량은 0~3%이며, 바람직한 범위는 0.01~1%이다. P₂O₅가 3%를 초과하면 밀봉 공정에서 유리가 분상(分相)을 일으켜 유리가 불투명해지며, 반도체 전자 부품의 검사시, 밀봉시의 결합을 찾아내기 어려워지기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 분상에 의해 유리의 내산성도 저하되기 쉽기 때문에 바람직하지 못하다.

또한, 알칼리 금속 산화물인 Na₂O 또는 K₂O는 유리의 용융을 용이하게 하고, 밀봉 온도를 저하시켜 열팽창계수를 높게 유지하는 데 필수적인 성분이다. 따라서, Na₂O 및 K₂O의 함량은 3~15%인 것이 바람직하다. 즉, 이들의 함량이 3%보다도 적으면 열팽창계수가 $60\times 10^{-7}/\text{℃}$ 보다도 저하되기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 이들의 함량이 15%보다도 많아지면 화학적 내구성이나 전기 절연성이 악화되기 쉽고, 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700℃보다도 또한 왜곡점이 570℃보다도 저하되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, Li₂O는 5% 이하이면 함유시켜도 좋지만, 상기한 효과가 Na₂O나 K₂O보다도 높지만 화학적 내구성이나 전기 절연성을 악화시키기 쉽기 때문에 본질적으로 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.

또한, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZnO는 열팽창계수를 높이고 또한 유리의 고온 점도를 저하시키기 때문에 유리의 용해성이 높아지며, 밀봉 온도를 낮게 할 수 있고, 밀봉 가공을 용이하게 하는 것이 가능한 성분이다. MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZnO의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 함유량은 0~40%인 것이 바람직하다. MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZnO의 군으로부터 선택

된 적어도 1종이 40% 이하이면 열팽창계수가 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 보다도 높아지기 어려워지기 때문에 바람직하다. 특히, MgO, CaO, SrO는 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 유리의 왜곡점을 높이는 성분이며, MgO, CaO 및 SrO의 균으로부터 선택된 적어도 1종이 4% 이상이면 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700°C 보다도, 또한 왜곡점이 570°C 보다도 낮아지기 어렵고, 20% 이하이면 유리가 실투하기 어렵고, 성형을 용이하게 하기 때문에 바람직하다.

또한, 질량비로 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 가 0.35 이상인 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이 Al_2O_3 은 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 높게 하고, 내산성을 향상시키는 성분이지만, Na_2O 와 K_2O 는 반대로 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도나 왜곡점을 낮게 하고, 내산성을 악화시키는 성분이다. 따라서, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 가 0.35 이상이면 밀봉용 유리의 점도가 10^{10} dPa·s가 되는 온도가 700°C 이상이며, 또한 왜곡점이 570°C 이상이 되기 쉽고, 내산성이 저하되기 어렵기 때문에 바람직하다. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 의 바람직한 범위는 0.4~6이다.

또한, 상기 이외에도 유리 점도의 조정, 화학적 내구성, 용융성, 청징성 등을 개선할 목적으로 SnO_2 , SO_3 , Sb_2O_3 , F, Cl 등의 성분을 산화물 환산으로 각각 3% 이하 첨가하는 것이 가능하다. 또한, As_2O_3 도 유용한 청징 효과를 갖지만 환경적인 면에서 첨가하는 것은 바람직하지 않다. TiO_2 는 화학적 내구성을 높이는 성분이며, 10% 이하이면 함유해도 좋다.

또한, 유리 중 Fe^{2+} 이온이 많아지면 유리가 적외선을 흡수하기 쉽고, 유리의 온도가 필요 이상으로 높아지기 때문에 정확하게 온도를 측정할 수 없게 되므로 바람직하지 못하다. 이러한 이유로부터 Fe_2O_3 의 함유량은 2% 이하이면 바람직하고, 특히 $\text{Fe}^{2+}/\text{총 Fe}$ (질량비)가 0.4 이하인 것이 바람직하다. $\text{Fe}^{2+}/\text{총 Fe}$ (질량비)를 0.4 이하로 하기 위해서는 산화 분위기 중에서 용융하면 좋다.

또한, 본 발명의 반도체 밀봉용 외투관은 상기 구성을 구비한 반도체 밀봉용 유리로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

이러한 반도체 밀봉용 외투관에 의하면 환경 친화적이고, 이를 이용하여 제작한 반도체 전자 부품이 상용 최고 온도로 700°C 이상의 내열성을 가질 수 있다. 또한 유리의 내산성이나 체적 저항이 높고, 리드선이나 반도체의 열팽창계수의 정합성이 우수하기 때문에 상용으로 700°C 이상의 온도를 측정할 수 있는 우수한 고온형 서미스터를 제작할 수 있다.

또한, 본 발명의 반도체 전자 부품은 반도체, 리드선 및 반도체와 리드선의 일부를 피복 밀봉하기 위한 반도체 밀봉용 유리로 이루어지는 반도체 전자 부품에서 반도체 밀봉 유리가 상기한 구성을 구비한 반도체 밀봉용 유리로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

이러한 반도체 전자 부품에 의하면 환경 친화적이고, 상용 최고 온도로 700°C 이상의 내열성을 가질 수 있다. 또한 유리의 내산성이나 체적 저항이 높고, 리드선이나 반도체와 열팽창계수의 정합성이 우수하기 때문에 상용으로 700°C 이상의 온도를 측정할 수 있는 우수한 고온형 서미스터가 된다.

이 후 본 발명의 반도체 밀봉용 유리로 이루어지는 반도체 밀봉용 외투관의 제조 방법을 설명한다.

공업적 규모에서 외투관의 제조 방법은 유리를 형성하는 성분을 함유하는 광물이나 정제 결정 분말을 계측 혼합하고, 로에 투입하는 원료를 조합하는 조합 혼합 공정, 원료를 용융 유리화하는 용융 공정, 용융한 유리를 관의 형태로 성형하는 성형 공정 및 관을 소정의 치수로 절단하는 가공 공정으로 이루어져 있다.

우선 유리 원료를 조합한다. 원료는 산화물이나 탄산염 등 복수의 성분으로 이루어지는 광물이나 불순물로 이루어져 있으며, 분석값을 고려하여 조합하면 되며 원료는 한정되지 않는다. 이들을 중량으로 계측하여, V 믹서나 록킹 믹서, 교반 날개가 달린 믹서 등 규모에 따라 적당한 혼합기로 혼합하여 투입 원료를 얻는다.

그 후 원료를 유리 용융로에 투입하여 유리화한다. 용융로는 유리 원료를 용융하여 유리화하기 위한 용융조, 유리 속의 거품을 상승 제거하기 위한 청징조, 청징된 유리를 성형에 적합한 점도까지 낮추어 성형 장치로 유도하기 위한 통로(피더)로 이루어진다. 용융로는 내화물이나 내부를 백금으로 덮은 로가 사용되고, 버너에 의한 가열이나 유리로의 전기 통전에 의해

가열된다. 투입된 원료는 통상 1300℃~1600℃의 용해조에서 유리화되고, 또한, 1400℃~1600℃의 청징조에 들어간다. 여기에서 유리 속의 거품을 부상시켜 거품을 제거한다. 청징조로부터 나온 유리는 피더를 통해 성형 장치로 이동하는 동안에 온도가 내려가고, 유리의 성형에 적합한 점도 $10^4 \sim 10^6$ dPa·s가 된다.

계속해서 성형 장치에서 유리를 관 형상으로 성형한다. 성형법으로서는 단너법, 베로법, 다운드로우법, 업드로우법을 적용할 수 있다.

그 후 유리관을 소정의 치수로 절단함으로써 반도체 밀봉용 외투관을 얻을 수 있다. 유리관의 절단 가공은 관 1개씩을 다이아몬드 절단기로 절단하는 것도 가능하지만, 대량 생산에 적합한 방법으로서는 다수의 관 유리를 1개로 결속하고 나서 다이아몬드 호일 절단기로 절단하고, 한번에 다수의 관 유리를 절단하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다.

다음에 본 발명의 유리로 이루어지는 외투관을 이용한 반도체 소자의 밀봉 방법을 설명한다.

먼저 외투관 내에서 듀메트선이나 백금선 등의 전극 재료가 반도체 소자를 양측으로부터 삽입한 상태가 되도록 야금 도구를 이용하여 세팅한다. 그 후 전체를 1400℃ 이하의 온도로 가열하고, 외투관을 연화 변형시켜 기밀 밀봉한다. 이러한 방법으로 실리콘다이오드, 발광다이오드, 서미스터 등의 소형의 전자 부품을 제작할 수 있다.

또한, 본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 유리관으로서 사용하는 것 이외에도 예컨대, 분말 형상으로 하여 페이스트화하고, 반도체 소자에 감아 소성함으로써 반도체 소자를 밀봉할 수도 있다.

실시예

본 발명을 실시예를 이용하여 상세하게 설명한다.

표 1은 본 발명의 실시예 1~5를 나타내고, 표 2는 실시예 6~9를 나타내며, 표 3은 실시예 10~14를 나타내고, 표 4는 실시예 15~19를 나타내며, 표 5는 실시예 20~23 및 비교예를 나타낸다.

먼저 돌가루, 산화알루미늄, 붕산, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산바륨, 산화아연, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 질산칼륨, 산화지르코늄, 산화니오븀, 산화텅스텐, 산화탄탈, 인산염, 염화나트륨, 황산나트륨, 산화안티몬, 산화제2주석을 소정의 비율이 되도록 수율이나 불순물량을 고려하여 조합하고, 믹서로 잘 혼합하였다.

이 원료를 유리 용융로에서 1500℃~1600℃로 용융하고, 다운드로우법으로 관 형상으로 성형한 후, 절단하여 적당한 길이(예컨대 1 m)의 유리관을 얻었다. 또한, 비드형 서미스터 외투관의 경우, 관의 내부 직경은 0.6~2.1 mm, 벽두께 0.2~0.8 mm이며, 관의 내부 직경과 벽두께의 제어는 유리의 유하 속도와 공기압 및 인장 속도로 조정하였다. 그 후 상기한 수백~수천개의 유리관을 한번에 수지로 결속하고, 통합하여 길이 1~4 mm로 절단한다. 마지막으로 수지를 제거하여, 해편(解片)함으로써 유리 외투관을 얻었다.

또한 각 시료에 대해서, 열팽창계수, 밀도, 왜곡점, 점도가 10^{10} dPa·s, 10^4 dPa·s 및 $10^{2.5}$ dPa·s가 되는 온도, 연화점이 10^4 dPa·s가 되는 온도로부터 왜곡점을 뺀 온도($T(10^4)$ -Ps), 또한, 500℃에서의 체적 저항값을 측정하였다. 이들의 결과를 각 표에 나타낸다.

[표 1]

(질량%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
SiO ₂	64.2	55.8	62.7	60.0	62.1
Al ₂ O ₃	8.0	6.9	7.2	7.0	7.4
B ₂ O ₃	-	-	-	3.0	-
MgO	3.7	3.4	-	-	1.2
CaO	3.3	4.1	3.9	4.1	2.8
SrO	6.7	8.0	9.7	9.7	7.7
BaO	2.6	5.0	0.1	0.2	0.3
ZnO	-	2.0	-	-	-
Na ₂ O	0.7	3.5	0.5	0.5	0.3
K ₂ O	7.0	8.0	10.5	10.3	9.5
ZrO ₂	3.5	3.0	5.0	4.8	8.0
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5
Cl	-	0.1	-	-	-
SO ₃	0.2	0.1	0.1	0.1	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.1	-	0.2
SnO ₂	-	-	-	0.1	-
Na ₂ O+K ₂ O	7.7	11.5	11.0	10.8	9.8
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	16.3	22.5	13.7	14.0	12.0
MgO+CaO+SrO	13.7	15.5	13.6	13.8	11.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	1.04	0.60	0.65	0.65	0.76
열팽창 계수 (×10 ⁻⁷ /°C)	60.5	82.3	70.9	69.9	62.2
밀도 (g/cm ³)	2.612	2.720	2.634	2.632	2.650
왜곡점 (°C)	678	596	668	631	703
10 ¹¹ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	786	704	788	755	818
10 ¹⁰ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	826	741	829	798	858
연화점 (°C)	952	851	944	927	980
10 ⁹ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1310	1131	1295	1250	1350
10 ^{8.5} dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1590	1498	1574	1544	1594
T(10 ⁴)-Ps (°C)	632	535	627	619	647
액상 온도 (°C)	1193	1043	1180	1125	1244
Log 액상 점도	4.9	4.8	4.9	5.1	4.8
체적 저항값 Log ρ (500°C)	5.4	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음
내열성	○	○	○	○	○
내산성	○	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	○

[표 2]

(질량%)	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9
SiO ₂	64.3	69.0	75.8	60.7
Al ₂ O ₃	5.8	11.0	4.8	6.9
B ₂ O ₃	-	-	-	-
MgO	1.8	-	-	3.7
CaO	2.3	-	-	3.3
SrO	4.7	4.6	3.1	6.7
BaO	5.6	-	2.2	2.6
ZnO	5.0	-	-	-
Na ₂ O	4.7	4.9	-	0.7
K ₂ O	5.6	9.6	13.4	11.5
ZrO ₂	-	-	0.5	3.5
P ₂ O ₅	-	0.7	-	0.2
SO ₃	0.2	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.2	0.1
SnO ₂	-	0.2	-	0.1
Na ₂ O+K ₂ O	10.3	14.5	13.4	12.2
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	19.4	4.6	5.3	16.3
MgO+CaO+SrO	8.8	4.6	3.1	13.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.56	0.76	0.36	0.57
열팽창 계수 (×10 ⁻⁷ /°C)	72.1	74.4	63.9	75.4
밀도 (g/cm ³)	2.585	2.448	2.382	2.633
왜곡점 (°C)	571	575	587	642
10 ¹¹ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	705	724	734	766
10 ¹⁰ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	737	780	792	805
연화점 (°C)	865	950	971	922
10 ⁴ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1187	1324	1383	1253
10 ^{2.5} dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1502	1540	1588	1537
T(10 ⁴)-Ps (°C)	616	749	796	611
역상 온도 (°C)	데이터 없음	1226	1265	1094
Log 역상 점도	데이터 없음	4.8	4.9	5.3
체적 저항률 Log ρ (500°C)	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	6.1
내열성	○	○	○	○
내산성	데이터 없음	○	○	○

[표 3]

(질량 %)	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
SiO ₂	61.9	57.1	54.1	61.4	59.9
Al ₂ O ₃	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
B ₂ O ₃	-	-	3.0	-	-
MgO	5.7	-	-	3.7	3.7
CaO	3.3	6.3	6.3	3.3	3.3
SrO	6.7	9.7	9.7	6.7	6.7
BaO	0.6	0.1	0.1	2.6	2.6
ZnO	-	-	-	-	2.0
Na ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
K ₂ O	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
ZrO ₂	3.5	8.5	8.5	3.5	3.5
P ₂ O ₅	-	-	-	0.5	-
Cl	-	0.1	-	-	-
SO ₃	0.2	0.1	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.2	0.1	0.1
SnO ₂	-	-	-	0.1	0.1
Na ₂ O+K ₂ O	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	16.3	16.1	16.1	16.3	18.3
MgO+CaO+SrO	15.7	16.1	16.0	13.7	13.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
열팽창 계수 (×10 ⁻⁷ /°C)	71.4	74.5	73.8	72.6	73.5
밀도 (g/cm ³)	2.609	2.744	2.742	2.628	2.670
액곡점 (°C)	652	695	658	649	641
10 ¹¹ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	772	810	771	772	762
10 ¹⁰ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	812	846	808	813	800
연화점 (°C)	926	950	911	931	917
10 ¹ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1248	1247	1202	1262	1239
10 ^{2.5} dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1530	1508	1453	1557	1518
T(10 ⁷)-Ps (°C)	596	552	544	613	599
액상 온도 (°C)	1165	1189	1142	1110	1121
Log 액상 점도	4.7	4.5	4.5	5.3	5.0
체적 저항률 Log ρ (500°C)	데이터 없음				
내열성	○	○	○	○	○
내산성	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	○	데이터 없음

[표 4]

(질량%)	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19
SiO ₂	56.7	56.7	54.7	55.8	55.7
Al ₂ O ₃	6.9	8.9	6.9	6.9	6.9
MgO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CaO	-	-	-	-	-
SrO	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
BaO	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
ZnO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
K ₂ O	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
ZrO ₂	8.5	6.5	8.5	8.5	8.5
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Nb ₂ O ₅	-	-	2.0	-	-
WO ₃	-	-	-	1.0	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	1.0
Cl	-	-	-	-	0.1
SO ₃	-	-	0.2	0.1	0.1
Sb ₂ O ₃	-	0.2	-	-	-
SnO ₂	0.2	-	-	-	-
Na ₂ O+K ₂ O	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3
MgO+CaO+SrO	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.57	0.73	0.57	0.57	0.57
열팽창 계수 (× 10 ⁻⁷ /°C)	73.8	74.7	74.0	73.5	73.2
밀도 (g/cm ³)	2.748	2.715	2.790	2.773	2.778
왜곡점 (°C)	691	686	697	694	696
10 ¹¹ dPa·s 의 점도가 되는 온도 (°C)	815	812	819	816	821
10 ¹⁰ dPa·s 의 점도가 되는 온도 (°C)	856	853	858	857	862
연화점 (°C)	971	971	968	971	976
10 ⁴ dPa·s 의 점도가 되는 온도 (°C)	1291	1303	1274	1282	1288
10 ^{2.5} dPa·s 의 점도가 되는 온도 (°C)	1564	1586	1530	1542	1550
T (10 ⁴)-Ps (°C)	600	617	577	588	592
액상 온도 (°C)	측정불가능	측정불가능	측정불가능	측정불가능	측정불가능
Log 액상 점도	측정불가능	측정불가능	측정불가능	측정불가능	측정불가능
체적 저항값 Log ρ (500°C)	6.4	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음
내열성	○	○	○	○	○
내산성	○	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음

[표 5]

(질량 %)	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23	비교예
SiO ₂	56.7	66.5	62.8	54.5	43.1
Al ₂ O ₃	6.9	3.7	7.9	7.1	3.0
B ₂ O ₃	-	-	-	-	15.0
MgO	2.0	6.5	3.6	1.9	2.5
CaO	-	0.1	2.5	2.1	-
SrO	10.7	13.2	6.5	8.9	5.6
BaO	2.6	0.1	0.1	8.5	11.0
ZnO	-	-	-	-	5.5
Li ₂ O	-	-	-	-	3.4
Na ₂ O	0.7	3.2	2.4	5.3	-
K ₂ O	11.5	6.0	12.5	7.0	10.6
ZrO ₂	-	0.5	0.5	4.6	-
P ₂ O ₅	0.2	-	1.0	-	-
Ta ₂ O ₅	8.5	-	-	-	-
Cl	-	0.1	-	-	-
SO ₃	-	0.1	0.2	0.1	-
Sb ₂ O ₃	0.2	-	-	-	0.3
Na ₂ O+K ₂ O	12.2	9.2	14.9	12.3	10.6
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	15.3	19.9	12.7	21.4	24.6
MgO+CaO+SrO	12.7	19.8	12.6	12.9	8.1
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O)	0.57	0.40	0.53	0.58	0.28
열팽창 계수(×10 ⁻⁷ /°C)	77.2	73.1	84.7	87.9	88.0
밀도 (g/cm ³)	2.782	2.626	2.533	2.830	2.858
왜곡점 (°C)	641	588	591	572	475
10 ¹¹ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	763	700	711	680	530
10 ¹⁰ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	803	738	753	717	559
연화점 (°C)	918	850	880	825	628
10 ⁴ dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1255	1181	1227	1132	794
10 ^{2.5} dPa·s의 점도가 되는 온도 (°C)	1547	1487	1555	1408	947
T(10 ⁴)-Ps (°C)	614	593	636	560	319
액상 온도 (°C)	1164	1050	1136	1010	822
Log 액상 점도	4.7	5.1	4.7	5.1	3.7
체적 저항률 Log ρ (500°C)	데이터 없음				
내열성	○	○	○	○	×
내산성	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	데이터 없음	×

표에 명백히 나타난 바와 같이 본 발명의 실시예 1~23은 왜곡점이 570°C 이상이며, 또한, 점도가 10¹⁰ dPa·s가 되는 온도가 700°C 이상이고, 내열성이 우수하여 700°C 내열 고온형 서미스터에 적합하였다. 또한, 열팽창계수, 연화점, 10⁴ dPa·s가 되는 온도, 10^{2.5} dPa·s가 되는 온도, T(10⁴)-Ps, 500°C에서의 체적 저항값은 요구 특성을 만족하는 것이었다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서 Fe₂O₃의 함유량은 150~250 ppm이었다.

한편, 비교예는 열팽창계수, 10⁴ dPa·s나 10^{2.5} dPa·s가 되는 온도는 요구 특성을 만족하는 것이었지만, 내산성이 낮으며, 또한 점도가 10¹⁰ dPa·s가 되는 온도나 왜곡점이 낮고, 내열성이 뒤떨어지며, 700°C 내열 고온형 서미스터에는 적합하지 않은 것이 확인되었다.

또한, 각 시료의 특성 평가는 먼저 표에 나타난 조성이 되도록 유리 원료를 조합하고, 백금 감과(도가니)를 이용하여 1500°C~1600°C의 범위에서 6시간 용융한 후, 용액을 소정의 형상으로 성형, 가공하고 나서 각각 평가하였다.

열팽창계수는 유리를 직경 약 5 mm, 길이 약 20 mm의 원주로 가공한 후, 자기 시차 열팽창계로 30~380°C의 온도 범위에서 평균 열팽창계수를 측정하였다.

밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

왜곡점, 10¹⁰ dPa·s, 연화점, 10⁴ dPa·s, 10^{2.5} dPa·s의 점도가 되는 온도는 다음과 같이 하여 구하였다. 먼저 ASTM C338에 준거하는 파이버(fiber)법으로 유리의 왜곡점, 연화점을 측정하고, 백금구 인상법에 의해 10⁴ dPa·s, 10^{2.5} dPa·s의 점도가 되는 온도를 구하였다. 이어서 이들의 온도와 점도의 값을 Fullcher 식에 적용하여 점도가 10¹⁰ dPa·s가 되는 온도, 10¹¹ dPa·s가 되는 온도를 산출하였다.

액상 온도는 입경 0.1 mm 정도로 분쇄한 유리를 보트 형상의 백금 용기에 넣고, 온도 구배로에서 24시간 유지시킨 후 취출하고, 현미경으로 관찰하여 결정의 초상(初相)이 나오는 온도로 하였다. 또한, 실시예 15~19에서는 결정이 전혀 관찰되지 않고, 액상 온도(액상 점도)가 측정 불가능하였다.

액상 점도는 상기한 유리의 점도와 액상 온도로부터 산출하였다.

500℃에서의 체적 저항값은 ASTM C657에 준거하는 방법으로 측정하였다.

내열성은 외부 직경 2 mmΦ, 내부 직경 0.8 mmΦ, 길이 5 mm의 원통형 유리(21)의 내측 구멍에 0.5 mmΦ의 백금선(22)을 통과시키고, 도 2에 나타난 바와 같이 변형시킨 백금선(22)의 대략 중앙부(22a)에 유지시키고 백금선(22)의 양단부(22b, 22b)를 내화물(23)의 돌기부(23a, 23a) 상에 얹고, 800℃의 전기로 내에 투입하여 1시간 열처리하였다. 열처리 전의 원통형 유리(21)는 도 3(A)에 나타난 바와 같이 벽두께가 균일하기 때문에 $a/b = 1.0$ 이지만, 열처리하면 도 3(B)에 나타난 바와 같이 연화 변형되어 백금선(22)의 상부에 부착된 유리의 최대 벽두께(a)보다도 백금선(22)의 하부에 부착된 유리의 최대 벽두께(b)쪽이 커진다. 상기한 조건으로 열처리한 후의 유리(21')에서 $a/b \geq 0.7$ 의 경우를 내열성이 우수한 것으로 하여 「○」으로 나타내고, $a/b < 0.7$ 의 경우를 내열성이 뒤떨어지는 것으로 하여 「×」로 나타내었다.

내산성은 밀봉용 외투관을 80℃에서 50 질량%의 황산 수용액에 1시간 침지한 후, 그 표면이 전혀 혼탁되지 않고, 침지 전에 대하여 질량 감소량이 0.05 mg/cm^2 이하가 된 경우를 내산성이 우수한 것으로 평가하여 「○」으로 나타내고, 표면에 혼탁이 발생한 경우 혹은 표면에 혼탁이 발생하지 않아도 침지 전에 대하여 질량 감소량이 0.05 mg/cm^2 를 초과한 경우를 내산성에 뒤떨어지는 것으로 평가하여 「×」로 나타내었다.

발명의 효과

이상과 같이 본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 본질적으로 납을 함유하지 않고, 점도가 $10^{10} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 가 되는 온도가 700℃ 이상이기 때문에 환경 친화적이며, 이를 이용하여 제작한 반도체 전자 부품이 상용 최고 온도로 700℃ 이상의 내열성을 가질 수 있다.

산업상 이용 가능성

상기한 바와 같이 본 발명의 반도체 밀봉용 유리는 환경 친화적이고, 반도체 전자 부품이 상용 최고 온도로 700℃ 이상의 내열성을 갖기 때문에 서미스터, 특히 고온형 서미스터에 적합하다.

또한, 본 발명의 반도체 전자 부품은 환경 친화적이고, 상용 최고 온도로 700℃ 이상의 내열성을 갖기 때문에 자동차 등의 엔진, 보일러 등의 온도 측정용 서미스터로서 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래 및 본 발명의 서미스터를 도시한 설명도이다.

도 2는 내열성 평가 방법의 개략 설명도이다.

도 3은 내열성 평가 방법에 있어서의 유리 형상을 도시하고, 도 3(A)은 열처리 전의 유리 형상을 도시하며, 도 3(B)은 열처리 후의 유리 형상을 도시한다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- 1 : 반도체(서미스터 칩)
- 2 : 리드선
- 3 : 반도체 밀봉용 유리(서미스터 칩 밀봉용 유리)

10 : 서미스터

21 : 원통형 유리

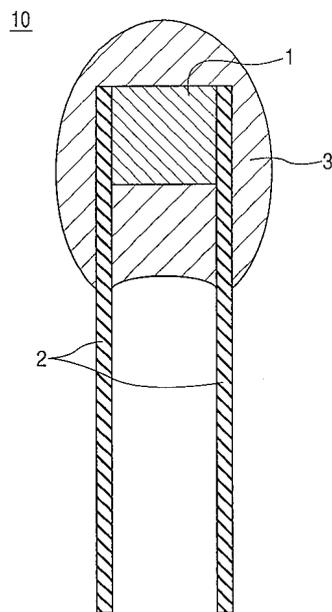
21' : 열처리 후의 유리

22 : 백금선

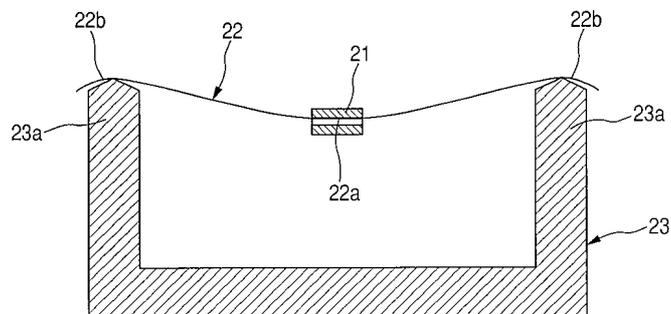
23 : 내화물

도면

도면1



도면2



도면3

