

전자 패키징용 Pb Free 저융점 유리의 제조

이창식 · 유재륜 · 정경원* · 최승철†

아주대학교 재료공학과

*대주정밀화학(주)

(2001년 3월 13일 접수; 2001년 5월 30일 승인)

Fabrication of Pb Free Solder Glass for Electronic Packaging Application

Chang Shick Lee, Jae Ryoon Yoo, Kyoung Won Jung* and Seung Chul Choi†

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*Dae Joo Chemical Co., Ltd, Shihung 429-450, Korea

(Received March 13, 2001; Accepted May 30, 2001)

초 록

전자 패키징에 적용 가능한 저융점 유리 중에서 납성분이 포함되어 있지 않는 Bi계 유리의 연구를 행하였다. 기관과의 일체화를 위한 유리의 용용으로, 소자와의 반응 억제와 열응력 완화를 위해 유리의 저융점화 및 열팽창계수를 제어하였다. 본 연구에서 제조된 Bi계 유리는 DTA와 TMA의 열분석을 통해 550°C 부근에서 연화점이 있고, 열팽창계수는 $7.52\sim12.08\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위였으며, 비유전율은 9~13이었다. 본 연구의 납성분을 포함되어 있지 않는 유리조성은 우수한 내산성을 나타내었다.

ABSTRACT

One of lead free glass, Bi based solder glass was investigated for electronic packaging applications. The softening temperature and coefficient of thermal expansion (C.T.E) were controlled to prohibit reactions between device and substrate and to reduce the thermal mismatchings. The softening temperature, C.T.E and the relative dielectric constant of the Bi-based glass in this study was 550°C, $7.52\sim12.08\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ and 9~13, respectively. These lead free glasses have good acid stabilities.

Key words : Lead free glass, Bi based solder glass, Softening temperature, Thermal expansion, Relative dielectric constant

1. 서 론

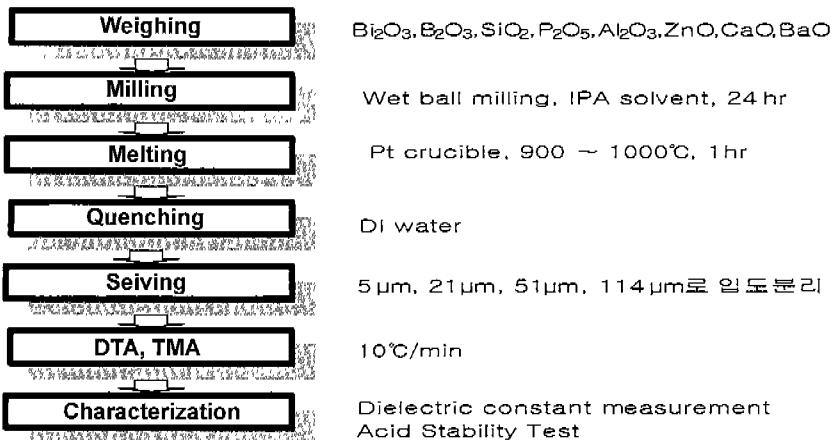
전기, 전자산업이 급속하게 발전함에 따라 이에 대응하여 각종 전자부품의 기능유지를 위해 기밀접착에 사용되는 봉착용 유리분야도 크게 발전되었다. 이러한 전자산업에 적용되는 유리 재료는 display panel 접착용, passivation용, 후막회로용, ferrite 자기헤드용 등으로 다양하고, 또 각종 IC chip과 기관과의 접착을 위한 패키징 유리에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.¹⁾ IC 접착용 유리는 전기 절연성, 내습성, 내열성 등이 유기고분자나 금속에 비해 우수하기 때문에 초기에는 진공관 봉지재료로 사용되었으나, 전자 패키징 분야의 발전에 따라 그 용도가 확대되고 있다.²⁾ 유리 재료는 가격이 저렴하고, 유전성이거나 내화학성 등이 다른 재료에 비해 우수한 특성을 가지므로 기관과의 접착 및 일체화시키는 데 이용되고 있다. 그리고, 접착시의 열에 의한 소자와의 반응을 억제하고 각 기능을 손상시키지 않기 위해서

저융점화를 이루어야 하고, 피접착제간의 열응력 발생을 방지하기 위해서 재료간의 열팽창계수의 정합이 필요하다. 이 외에도 피접착제사이의 기밀성과 화학적 안정성이 우수하고 유전율이 낮은 재료가 요구된다.³⁾ 최근 수요가 급증되고 있는 PDP(Plasma Display Panel)의 상부구조에 이용되는 투명 유전체 용용에서도 연화점이 낮으며 광투과도가 80%이상이며 열팽창계수가 유리판넬과 비슷하게 제어된 유리가 연구되고 있다.

그러나, 앞으로 환경유해성 물질에 대한 규제가 심해짐에 따라 현재 주로 사용되고 있는 저융점 유리는 그 주 성분이 납으로 규제대상이 될 것이 확실하다. 납이 주 성분인 저융점 유리의 경우, 그 융점이 약 400~500°C로 저온에서 융착이 가능하여 모든 전자 패키징 분야에 적용되고 있으나, 그 유독성 때문에 이를 대체할 수 있는 새로운 조성의 저융점 유리재료의 개발이 절실히 한다.⁴⁾

현재 선진국에서는 무연유리로의 적용을 기대하고 있는 Ag-인산 유리등의 여러 유리를 개발 중에 있으나, Ag-인산 유리는 Ag의 사용에 따른 고비용 문제로 사용이 제한적일

†Corresponding author : scchoi@madang.ajou.ac.kr

**Fig. 1.** Experimental procedure.

것으로 예상되며, 그 밖의 여러 무연유리는 납 함유 유리에 비해 불성이 떨어지는 것이 사실이다.

본 연구에서는, 환경적으로 매우 유해한 PbO 대신 유해성이 비교적 적은 Bi₂O₃를 주 성분으로 한 다양한 조성의 유리를 합성하고 각 조성에 따른 유리의 연화점 등의 유리의 여러 물성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리질의 제조

Bi₂O₃를 주성분으로 하는 유리를 Fig. 1과 같은 공정으로 제조하였다. 각각의 조성비에 맞도록 Bi₂O₃, B₂O₃, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, ZnO, CaO, BaO를 칭량한 후, isopropanol을 용매로 24시간 동안 습식 ball milling한 후 건조시켜 균일 혼합 분말을 얻는다. 이 것을 백금 도가니에 약 30 g 씩 넣고 SiC 발열체 전기로내에서 900~1100°C 사이에 충분히 용융시킨 후, 급랭하여 유리를 얻었다.

유리를 분쇄하여 60~140 mesh, 140~250 mesh, 250~400 mesh, 400 mesh 이상의 각각의 크기범위로 입도분리한 분말을 사용하였다.

저용점회를 이루기 위해서 Bi₂O₃를 주 성분으로 하여 B₂O₃, SiO₂, P₂O₅ 등의 유리형성 산화물과 유리의 내산성 및 내구성을 안정시키는 Al₂O₃, 열팽창계수를 내리고 유동성이 있는 유리를 제조하기 위해서 ZnO를 첨가하였다.^{5,6)} 그러나 과량의 첨가물은 유리의 연화온도를 높이거나, 실투를 발생시킬 가능성이 있으므로, 적당량 이하에서 소량 첨가하였다. 본 실험에서 진행한 Bi₂O₃ 함유 유리의 조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석 및 물성측정

Bi₂O₃계 저용점 유리의 각 전이점, 즉 T_g(유리전이점), T_{mp}(융점) 등을 관찰하기 위해서 TG-DTA(Rigaku, 8078G2) 열

Table 1. The Composition of Bi-based Glasses (wt%)

	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	BaO
A-1	80	9	10		1			
A-2	75	13	9		2	1		
A-3	70	15	12		2	1		
B-1	70	10	13	3	3	1		
B-2	70	11	10	4	4	1		
B-3	70	9	10	5	5	1		
C-1	70	6	3	15	2	1	2	1
C-2	65	6	3	20	3	1	1	1
C-3	60	6	3	25	4	2		
D-1	65	20	10	2	2	1		
D-2	60	22	13	2	2	1		
D-3	55	25	15	2	2	1		
E-1	40	35	15	3	5	2		
E-2	35	40	16	2	5	2		
E-3	30	45	18	1	5	2		
F-1	15	72	10		2	1		
F-2	10	74	13		2	1		
F-3	5	77	15		2	1		

분석을 행하였다. 분석은 백금 도가니에 시료 약 40 mg정도를 넣고 10°C/min의 승온속도로 대기중에서 측정하였으며, 표준시료는 Al₂O₃를 사용하였다.

유리질 재료의 열팽창계수(α , C.T.E)와 연화점(T_g)을 측정하기 위해서 TMA(Rigaku, 8140) 분석을 행하였다. 제조된 유리를 직경 5 mm, 길이 12~15 mm로 가공하여 연마한 후 10°C/min의 승온속도로 500°C 범위에서 측정하였다.

이 때 사용한 선열팽창계수의 계산식은 (1)과 같다.

$$\alpha_{0-500^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta l}{l \cdot \Delta T} \quad (1)$$

여기서, α 는 평균 선열팽창계수($\times 10^{-6} \text{ cm}^{\circ}\text{C}$), Δl 은 가열에 의한 길이변화(cm), l 은 상온에서 유리질 시료의 전체길이(cm), ΔT 는 시료의 길이변화를 측정할 때의 온도차($^{\circ}\text{C}$) 그리고 급냉한 유리질의 비정질 확인 및 결정화시편의 결정상의 평가 등은 X-ray 회절분석(Mac Science Co., MXP)으로 행하였다. 미분쇄한 시료를 Al_2O_3 boat에 놓고 결정화 영역으로 예상되는 450°C , 480°C , 500°C 에서 1 hr정도 열처리시킨 후 분석하였다.

본 실험에서는, 상대적으로 저온에서 융점을 형성하는 A-2 조성을 선택하여 입도분리 한 후, 입도 변화에 따른 유전성, 내산성의 변화를 고찰하고자 하였다. 시료 10 g으로 100°C , 60분간 건조하고 비표면적 측정장치(Malvern Co., Mastersizer)를 이용하여 통과속도를 측정하고 비표면적 및 평균 입도를 계산하였다. 이후, 입도분리한 유리분말을 직경 10 mm, 두께 5 mm를 가지도록 성형하여, 연화점 가까운 온도에서 소성하였다. 전극부착 후 정전용량과 유전율을 LCR meter(HP 4278A)로 측정하였다.

각 유리조성의 산에 대한 저항성을 시험하기 위해, 제조된 각 조성의 유리를 성형 및 소성한 후, 초음파 세척을 행하여 시편의 무게와 표면적을 측정한 후 1 N의 HCl에서 10분간 처리한 후 그 무게변화를 측정하여 산처리에 의한 손실량을 계산하였다. 내산성은 그 손

실량을 표면적으로 나눈 단위 면적당의 손실량으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성 변화에 따른 열분석

3.1.1 시차열 분석

유리의 결정화와 용융이 시차열분석의 발열과 흡열반응으로 관찰되었다.^{7,8)} Table 1의 각 유리 조성 시차열분석 결과의 일부를 Figs. 2, 3에 나타내었다.

본 실험은 상태도 상에서 상대적으로 낮은 온도에서 공용점을 형성하는 Bi_2O_3 와 B_2O_3 의 질량비가 70 : 15인 조성을 기준으로 조사를 진행하였다.

DTA 분석에서, A와 B 계열의 조성에서는 $550\sim600^{\circ}\text{C}$ 의 상대적으로 낮은 융점을 가지고 있는 것으로 측정되었으나, B_2O_3 의 양이 증가하고 있는 D, E, F의 유리조성에서는 상대적으로 높은 700°C 부근의 융점을 가지고 있다. 이는 B_2O_3 의 함량이 증가할수록 유리의 공용온도가 높아지고 있음을 보여주고 있다.

C 계열의 유리에서는 발열 peak가 450°C , 480°C , 500°C 에서 Fig. 3과 같이 관찰되었다. 이는 6 wt% 이하의 P_2O_5 의 첨가 시에는 열처리 후 결정화 되지는 않지만, 15 wt% 이상의 P_2O_5 첨가에서는 P_2O_5 가 핵 생성역할을 하여 결정화가 진행하는 것으로 생각된다.^{9,10)}

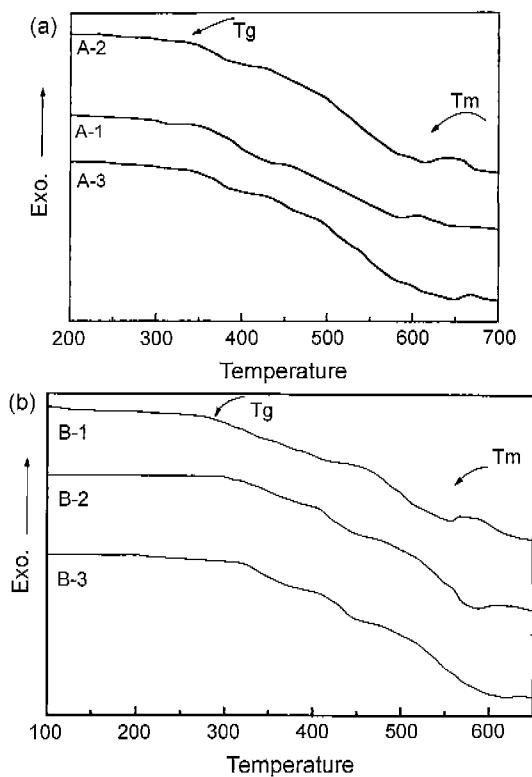


Fig. 2. DTA curves of (a) A group and (b) B group glasses.

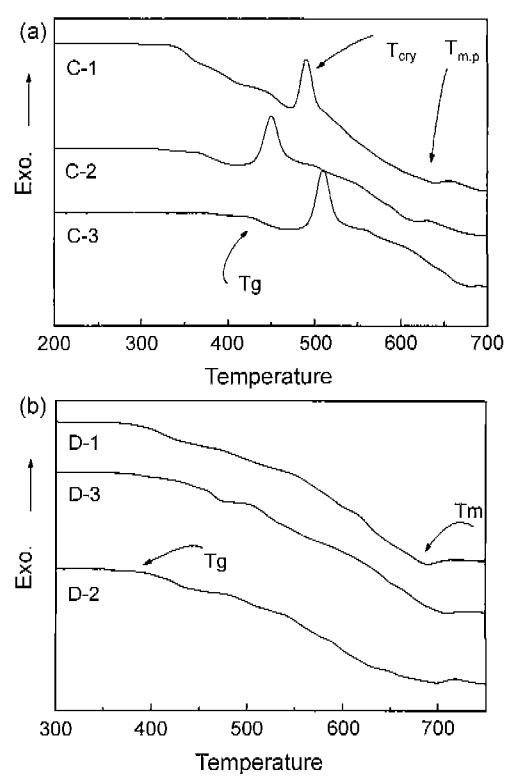


Fig. 3. DTA curves of (a) C group and (b) D group glasses.

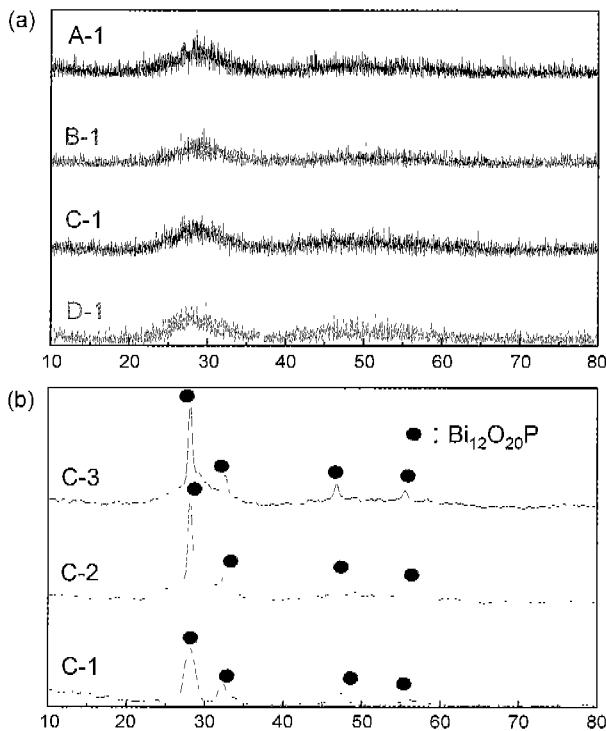


Fig. 4. XRD patterns of C-1 and C-2 glasses (a) without heat treatment and (b) after heat treatment.

Fig. 4는 C 계열 유리의 그 결정화 온도라고 사료되어지는 450°C , 480°C , 500°C 에서 1시간 동안 유지시킨 후의 XRD 분석 결과이다. 여기서 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}\text{P}$ 의 결정상이 관찰되었다. 이런 결정화가 유리의 기계적 강도의 증가와 화학적 안정성의 향상 등에 기여하는 것에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

3.1.2 TMA 분석

저융점 유리를 마이크로 전자 패키징에 응용할 경우에 중요한 물성중의 하나로서, 열팽창계수의 차이가 있다. 일반적으로 기판재료와 전자부품간의 열팽창계수의 차이가 커지면 가열 혹은 냉각시에 팽창과 수축에 의해서 외접착물이 떨어져 나가거나 손상될 위험이 있다.¹¹⁾

조성에 따른 열팽창계수($0\sim500^{\circ}\text{C}$)와 연화점을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서, 각 조성에서의 유리는 $530\sim665^{\circ}\text{C}$ 범위의 연화점을 가진 것으로 조사되었고, 열팽창계수는 $7.52\sim12.08 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있는 것으로 측정되었다. 여기서, 상대적으로 B_2O_3 함량이 적은 C 계열을 제외한 전 계열에서 Bi_{2}O_3 의 함량이 감소하고 B_2O_3 함량이 증가함에 따라서 유리의 연화점을 점점 증가하고 열팽창계수는 감소하는 것을 Fig. 5(a)에 나타내었다. 연화점의 증가는 B_2O_3 의 함량의 증가에 따른 공용점 상승에 기인한 것으로 생각되며, B_2O_3 의 분극성이 상대적으로 작기 때문에 결합 에너지가 커져서 열팽창계수가 감소되는 것으로 판단된다.¹²⁾

Table 2. The T_s and C.T.E. of Various Glass Composition

	T_s	C.T.E. ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
A-1	535	12.08
A-2	530	11.95
A-3	545	11.37
B-1	550	11.76
B-2	560	10.50
B-3	575	10.92
C-1	630	8.50
C-2	645	8.04
C-3	650	7.52
D-1	610	10.84
D-2	625	10.51
D-3	630	10.05
E-1	665	9.52
E-2	670	9.44
E-3	660	9.25
F-1	670	8.74
F-2	655	8.63
F-3	665	8.08

Bi_{2}O_3 양의 변화가 적고 상대적으로 다른 계열에 비해 적은 B_2O_3 함량(6 wt%)일 경우 앞의 Fig. 5(a)의 설명과 같이 열팽창계수가 증가하여야 한다. 그러나 Fig. 5(b)는 C 계열의 조성 중 Bi_{2}O_3 양의 변화가 적고 B_2O_3 함량(6 wt%)을 고정하고 P_2O_5 의 함량(15~25 wt%)이 다른 조성에 비해 상대적으로 많을 경우에는 열팽창계수가 상대적으로 낮은 $7.52\sim8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도의 값이 측정되었다. 이는 P_2O_5 의 함유가 부분적인 결정화를 촉진시켜 열팽창계수를 감소시켰다고 생각된다. 그리고, A, B 계열에서 미량의 Al_2O_3 의 첨가는 열팽창계수를 낮추는 역할도 하나, 동시에 연화점을 증가시키는 것으로 Fig. 5(c)에서 관찰되었다.

3.2 내산성 실험

본 실험에서 연화점이 가장 낮은 A-2 조성의 소결체에 대한 내산성 실험을 하였다. 유리를 60~140 mesh, 140~250 mesh, 250~400 mesh, 400 mesh 이상의 각 크기에서 채거름하여 입도 분석을 한 결과, 각각 114 μm , 51 μm , 21 μm , 5 μm 의 평균 입도를 가지는 것으로 조사되었다. 이 유리분말을 성형하여 연화점에 가까운 온도에서 20분간 소성한 후 내산성을 조사한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

각 내산성 실험조건에 따른 유리의 손실량을 Fig. 6에 나타내었다. 출발 유리분말의 입도가 증가됨에 따라서 산에 의한 손실량이 점점 증가됨을 Fig. 6(a)에서 관찰할 수 있었다. 이는 같은 온도에서 소성 할 경우 입도가 큰 것을 사용

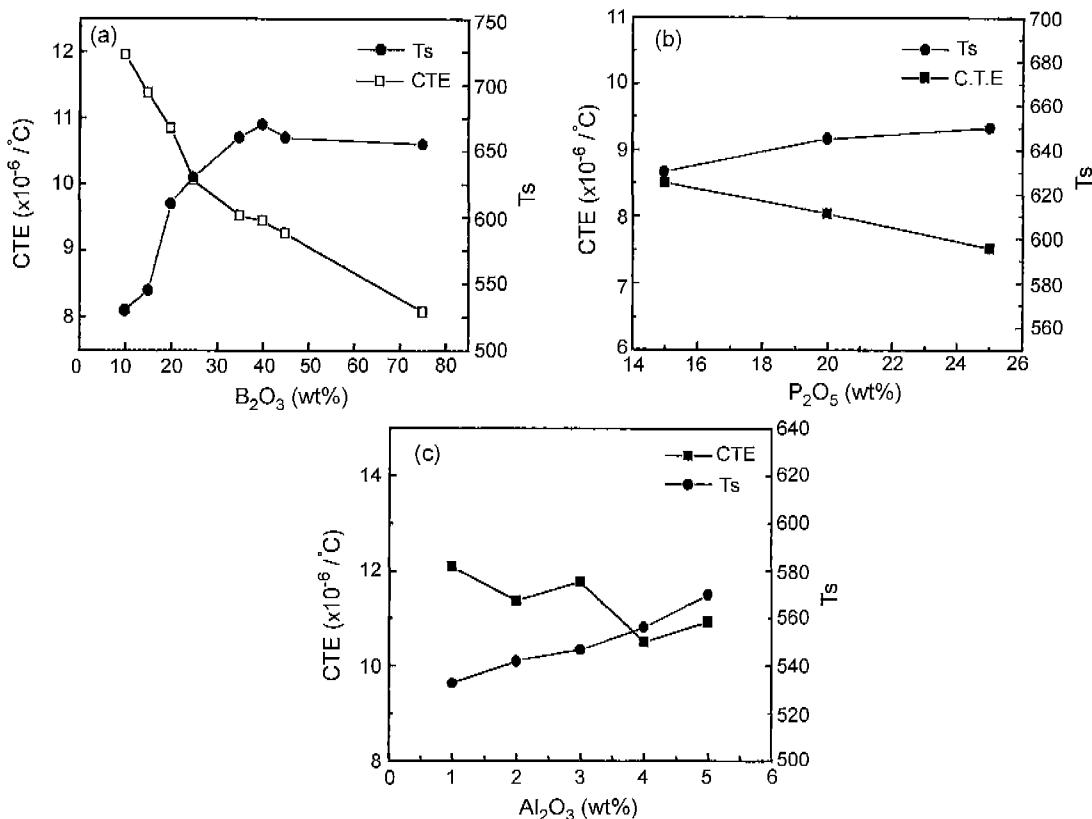


Fig. 5. The coefficient of thermal expansion (C.T.E) and softening temperature (Ts) at various contents in Bi based glass : (a) B_2O_3 , (b) P_2O_5 and (c) Al_2O_3 .

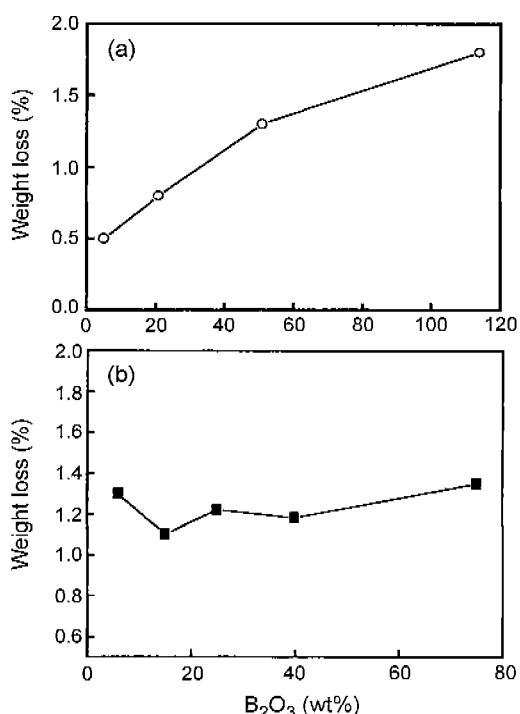


Fig. 6. Effects of glass particle size (a) and B_2O_3 contents (b) on the weight loss of acid stability test.

한 유리가 미세한 유리분말의 유리보다 상대적으로 많은 기공으로 큰 표면적을 가지므로 유리가 산에 의해 더욱 쉽게 침식되었다.¹³⁾ 또한, Fig. 6(b)는 분말의 평균입도가 21 μm 인 유리 소성체의 B_2O_3 함량 변화에 따른 내산성을 측정한 결과이다. 본 조성 범위에서는 내산성 특성에서 큰 차이를 발견할 수 없었다. 본 실험에서의 출발 유리 분말의 다양한 입도분포를 가진 유리 소성체와 B_2O_3 의 함유량을 변화시킨 유리 조성범위 내에서의 내산성 실험을 한 결과, 공통적으로 모두 2% 이하의 비교적 낮은 손실량을 나타내었다. 일반적으로 유리의 화학적 침식 메카니즘은 H^+ 와 유리속의 이동이온 사이에서 이온교환이 일어난 후 유리형성물질의 망목구조가 수화하는 과정에서 일어난다.¹⁴⁾ 일반적으로 봉착용 유리가 필요로 하는 산에 의한 유리의 손실량의 허용치는 2% 이하라고 보고되어 있으므로, 본 연구의 Bi계 유리는 상대적으로 우수한 내산성을 가지고 있어, 산성분위기에서 작업이나, 노출에 대한 내환경성이 검증되었다.

3.3. 유전율 측정

전자 패키징용 저용접 유리의 유전상수가 커지게 되면, 신호전달의 속도 저하가 우려되므로 되도록 낮은 유전상수가

Table 3. Value of Electric Properties (A-2) (at 1 MHz)

Particle size (μm)	Picofaraday (pF)	Dielectric constant	$\tan \delta$	Loss tan.
5	1.98	8.945	0.0002	0.002
21	2.21	9.984	0.00024	0.0024
51	2.61	11.72	0.00025	0.0029
114	3.01	13.28	0.00027	0.0036

요구되어지고 있다. 즉, 유리가 고주파에서 절연체로 사용되기 위해서는 낮은 유전율과 유전손실을 가질 필요가 있다.¹⁵⁾ 본 실험에서 연화점이 가장 낮은 A-2 조성을 $114\text{ }\mu\text{m}$, $51\text{ }\mu\text{m}$, $21\text{ }\mu\text{m}$, $5\text{ }\mu\text{m}$ 입도분리 후 측정한 결과 Table 3과 같이 유리의 비유전율은 $9\sim13$ 이며 유전손실은 0.0024 전후의 값을 나타내었다. 이는 Pb 함유 유리에 비해 낮은 비유전율 값이다.

4. 결 론

본 연구의 Pb free 유리인 Bi계 저용점 유리를 제조한 결과 다음의 물성을 얻었으며, 이는 Pb free 전자 패키징용 저용점 유리의 하나의 대안이 될 것으로 생각된다.

1. 비교적 낮은 온도인 530°C 에서 연화점을 형성하였으며, 전자 패키징에서 열팽창계수의 정합을 위한 TMA 실험 결과 $7.52\sim12.08\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ 정도의 열팽창계수를 가지는 것으로 조사되었다. B_2O_3 의 양이 증가할수록 열팽창계수는 점차 낮아지나, 연화점은 증가하는 현상이 관찰되었다. 미량의 Al_2O_3 첨가량은 열팽창계수의 감소와 연화점의 증가를 가져왔다.

2. P_2O_5 가 15 wt% 이상 첨가된 C 계열의 유리조성에서는 $450\sim500^\circ\text{C}$ 사이에서 발열 peak을 관찰할 수가 있었다. XRD 분석결과 함유된 P_2O_5 가 핵 생성 역할을 하여 결정화가 진행되었다.

3. Bi_2O_3 계 저용점 유리의 내산성은 1 NHCl에서 10분간 처리하였을 경우 그 무게감량은 2 wt% 미만의 낮은 침식도를 보여, 상대적으로 우수한 내산성을 나타내었다.

4. Bi계 저용점 유리의 비유전율은 $\epsilon=9\sim13$ 정도였다.

REFERENCES

- 손명모, 김직상, 박희찬, 이서우, 문종수, "IC Package 봉착용 결정화 유리의 제조와 특성에 관한 연구," 요업학회지, **26**(6), 829-835 (1989).
- D. A. Uhlmann and N. J. Kvenild, "Glass Science and Technology," **2**, 169-205 (1984).
- B. H. Dalton, "Solder Glass Sealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(3), 109-112 (1986).
- 손명모, 박희찬, 이현수, 강원호, "세라믹 Package 봉착용 유리의 결정화에 관한 연구," 한국재료학회지, **1**(4), 42-51 (1991).
- 박용완, 연석주, "ZnO-P₂O₅계 유리의 결정화 기구에 관한 연구," 요업학회지, **28**(9), 683-688 (1991).
- 박용완, 혼부성, "소결법에 의하여 제조된 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 계 결정화 유리에 있어서 SiO₂ 및 P₂O₅ 첨가의 영향," 요업학회지, **29**(6), 431-440 (1992).
- P. J. Hayward, "DTA/SEM Study of Crystallization in Sphere Glass - ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(11), 1620-1626 (1987).
- T. H. Ramsey, "Use of DTA in Controlling Behavior of Solder - glass Seals in Ceramic Packaging," *Glass Tech.*, **8**(2), 32-42 (1972).
- T. H. Ramsey, "Thermal and X-ray Analysis of some Electronic Package Sealing Glass," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**(8), 671-675 (1971).
- R. R. Tummala, "Low Temperature and Low Expansion Glass - crystal Composites by the Formation of Perovskite Lead Titanate," *J. Mater. Sci.*, **11**, 125-128 (1976).
- R. G. Frieser, "A Review of Solder Glasses," *Electrocomponent Science and Technology*, **4**(2), 163-169 (1975).
- 윤성기, 한중희, 강원호, "봉착용 유리와 Mn-Zn 단결정 Ferrite의 봉착 특성에 관한 연구," 한국재료학회지, **4**(1), 64-72 (1991).
- T. Takamori, "Solder Glasses," 173-253, Academic Press Inc., New York (1979).
- D. A. Forbes, "Solder Glass Seals in Semi-conductor Packaging," *Glass Tec.*, **8**(2), 32-42 (1987).
- A. K. Varshneya and S. C. Cherukuri, "Low Temperature Glass for Electronic Application," *Glass for Electronic Application, Ceramic Transaction*, 58-64 (1992).