

Bi계 저융점 유리의 제조

이창식, 정경원*, 최승철

아주대학교 재료공학과

*대주정밀화학(주)

Fabrication of Bi based solder glass

Chang Shick Lee, Kyung Won Chung and Seung Chul Choi

Department of Material Science and Engineering, Ajou University

*Dae Joo Chemical Co., Ltd

초록 : 전자 패키징에 적용 가능한 납성분이 포함되어 있지않는 Bi계저융점유리의 연구를 행하였다. Bi계유리 중, 70wt% Bi₂O₃ + 15wt% B₂O₃ + 8wt% SiO₂ + 2wt% P₂O₅ + 4wt% Al₂O₃ + 1wt% ZnO 성분의 유리는 융점이 약 550℃였으며, P₂O₅의 함량에 따라서 그 융점이 변화하였다. 10wt%이상의 P₂O₅ 첨가에서는 450℃의 열처리로 결정화가 진행되었다. B₂O₃가 많이 함유된 조성의 유리에서는 그 융점이 상승하였다.

Abstract : One of lead free glass, Bi based solder glass is investigated for electronic packaging application. The melting temperature of glass about 550℃ at Bi based glass (70wt% Bi₂O₃ + 15wt% B₂O₃ + 8wt% SiO₂ + 2wt% P₂O₅ + 4wt% Al₂O₃ + 1wt% ZnO) and varied with P₂O₅ content in this system. Crystallized glasses were obtained after 1hr heat treatment at 450℃ with 10wt% of P₂O₅ addition. Much higher melting temperature was observed at B₂O₃ rich composition area.

1. 서 론

최근에 전자부품의 패키징에서 사용되는 유리 질 재료는 가격이 저렴하고, 유전성, 절연성, 내 화학성 등이 다른 재료에 비해 우수한 편이므로 기판에 접착 및 일체화시키는 데 많이 이용되고 있다¹⁻²⁾. 그리고, 접착시에 고열로 인해 소자와의 반응을 억제하기 위해서 용착 재료의 저융점화가 필수적이며, 피접착체와의 열응력 발생을 막기 위해서 재료간의 열팽창 계수의 정합이 필요하다. 이외에도 피접착체와의 기밀성과 화학성 안정성이 좋은 용착용 재료를 필요로 한다³⁻⁴⁾.

그러나, 앞으로 환경유해성 물질에 대한 규제가 심해짐에 따라 현재 사용되고 있는 저융점 유리는 그 주된 성분이 납성분으로서 규제대

상이 될 것이 확실하다. 납이 주성분인 저융점 유리의 경우, 그 융점이 약 400~500℃로 저온에서 용착이 가능하여 모든 전자 패키징 분야의 중심을 이루고 있으나, 납성분이 인간에게 해로우므로 이를 대체할 수 있는 새로운 조성의 저융점 유리질재료의 개발이 절실하다⁵⁻⁶⁾.

현재 선진국에서는 은-인산 등 다양한 계의 저융점 무연유리를 개발 중에 있다. 은-인산계에서는 은의 사용에 따른 고 비용문제로 그 사용이 제한적일 것이 예상된다.

그 밖의 무연유리에서는 납함유 저융점 유리에 비해 물성이 떨어진다.

본 연구에서는, 환경적으로 매우 유해한 PbO 대신 유해성이 비교적 적은 Bi₂O₃를 주 조성으로 한 다양한 조성의 유리를 합성하고 각 조성에 따른 유리의 전이점을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 유리질의 제조

Bi₂O₃를 주조성으로 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 분말을 얻는다. 이 것을 백금 도가니에 약 30g씩 담아 SiC 발열체 전기로 속에서 900~1000℃사이에 충분히 용융 시킨 후, 급랭시켜 유리를 얻었다. 이 유리를 충분히 건조시킨 후 agate mortar에서 분쇄하여 시료로 사용하였다.

아래는 Bi₂O₃를 주 조성으로 사용하여 저융점화를 이루기 위해서 다음의 조성을 실험하였다. B₂O₃, SiO₂, P₂O₅는 유리질 형성재료로 Al₂O₃는 유리의 내구성 및 화학적 안정성을 위해서, ZnO는 저열팽창계수를 가진 유리를 제조하기 위해서 소량 첨가하였다⁷⁻⁸⁾.

본 실험에서 진행한 Bi₂O₃함유 유리의 조성을 Table. 1에 나타내었다.

Table 1. The chemical composition of Bi₂O₃-based glasses

	(wt%)								
	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	BaO	
A-1	70	15		10	4	1			
A-2	70	13	2	10	4	1			
A-3	70	11	4	10	4	1			
B-1	70	15	2	8	4	1			
B-2	70	15	4	6	4	1			
B-3	70	15	6	8	4	1			
C-1	70	5	15	8			1	1	
C-2	70	6	17	5			1	1	
D-1	65	18	2	10	4	1			
D-2	60	20	2	13	4	1			
D-3	55	23	2	15	4	1			
E-1	10	75	2	8	4	1			
E-2	15	70	2	8	4	1			
E-3	20	65	2	8	4	1			

2.2. DTA 분석

유리질 재료의 각 전이점 즉 T_g(유리전이점), T_s(연화점), T_{mp}(융점)등을 찾기 위해서 TG-DTA(Rigaku, 8078G2, Japan)열분석을 행하였다. 분석은 Pt crucible에서 시료 약 40mg

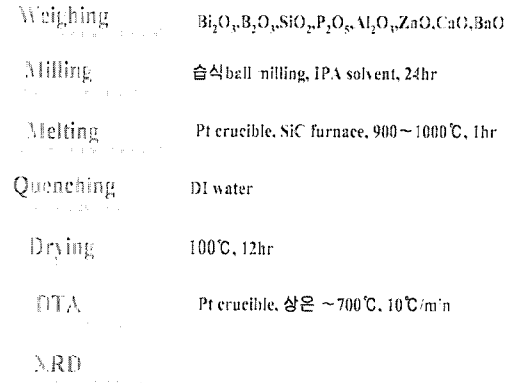


Fig. 1. The experimental flow chart

정도를 넣고 10℃/min의 승온 속도로 대기중에서 측정하였으며, 표준시료는 Al₂O₃를 사용하였다.

2.3. 결정화 열처리 및 X-ray 회절분석

미분쇄한 시료를 Al₂O₃ boat에 놓고 결정화 영역으로 예상되는 450℃, 480℃에서 1hr정도 열처리 시킨다. 그리고, 급냉한 유리질의 비정질 확인과 결정화시편의 결정상을 평가하기 위해서 X-ray 회절분석을 행하였다⁹⁾. 측정조건은 Cu K α , 40kV, 20mA, scanning speed 6° /min으로, 측정범위는 2 θ =10~80° 였다.

3. 실험결과 및 고찰

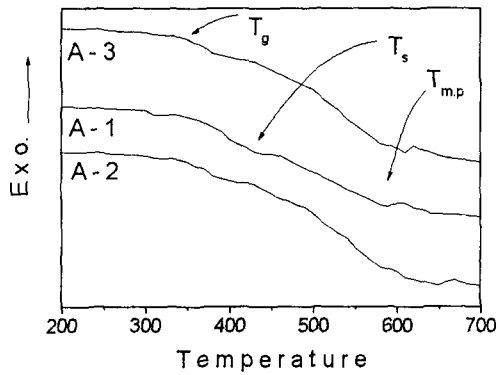
3.1. DTA 분석

본 실험에서는 위 Table.1 의 5가지 조성에 관하여 DTA 분석을 행하여 유리질 재료의 전이점 파악과 유리의 물리적 거동 및 결정화 영역을 조사하였다.

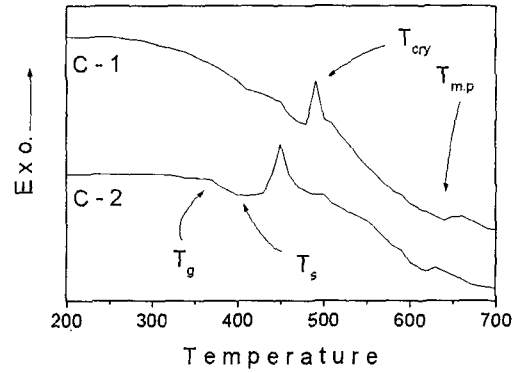
Fig. 1은 Table. 1의 조성 A와 B group의 DTA 분석 결과이다.

본 실험은 상태도 상에서 상대적으로 낮은 온도에서 공융점을 형성하리라고 예상되는 Bi₂O₃와 B₂O₃의 질량비가 70 : 15 정도에서부터 시작되었다¹⁰⁾.

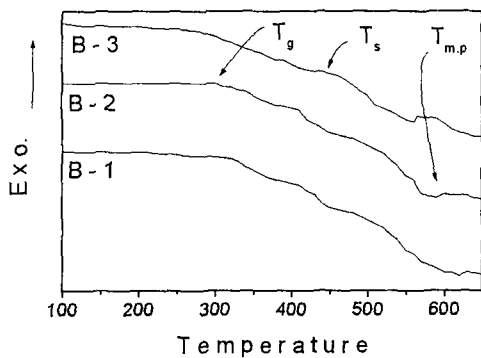
A group의 조성은 Bi₂O₃ : SiO₂ = 70 :



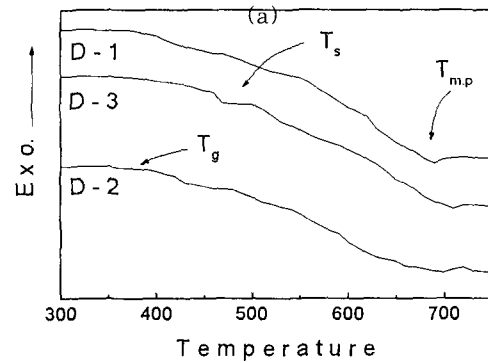
(a)



(a)



(b)



(b)

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

10에 P_2O_5 를 미량 첨가 및 증가시킨 조성이며, B group의 조성은 $Bi_2O_3 : B_2O_3 = 70 : 15$ 에 P_2O_5 를 미량 첨가 및 증가시킨 경우이다. Bi_2O_3 와 B_2O_3 의 질량비가 70 : 15인 A-1에서 580°C의 융점을 보이고 있고, P_2O_5 를 첨가시킨 B-1, B-2에서도 각각 550, 580°C의 상대적으로 저융점을 나타내고 있다.

여기서 미량의 P_2O_5 의 첨가는 융점을 저하시키지만, P_2O_5 의 첨가량¹¹⁾이 증가함에 따라, 약간의 P_2O_5 의 연화점 상승과 함께 융점의 상승이 관찰되었다. 즉, 과도한 P_2O_5 의 첨가는 구성물질의 공융점을 높이는 것으로 사료된다.

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

C group은 Bi_2O_3 와 P_2O_5 를 주조성으로 한 유리질이며, D group은 연화점 하강을 위해서 B_2O_3 의 양을 증가시켰다. P_2O_5 의 함유량이 10 wt% 이상인 C group의 조성에서는, 약간의 발열 peak이 관찰되었다. 즉, 6 wt%정도 소량의 P_2O_5 의 첨가시에는 열처리 후 결정화되지는 않지만, 10 wt%이상 첨가에서 P_2O_5 가 핵생성제의 역할을 하였다고 생각된다¹²⁻¹³⁾. 약 480°C, 420°C에서 결정화가 관찰되었는데, 이는 결정화에 의해서 기계적 강도의 증가와 화학적 안정성의 증가를 이룰 가능성이 있다고 사료된다.

■ : $Bi_{7.7}O_{12.3}P_{0.31}$

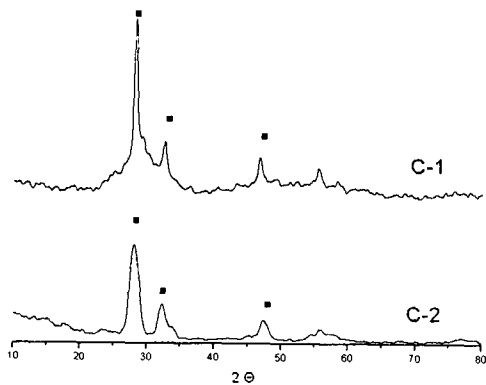


Fig. 4. XRD patterns of C-1 and C-2 glasses after heat treatment

B₂O₃의 양을 증가시킨 D group의 조성에서는 공유점을 다른 조성의 것보다 다소 높은 700℃ 부근에서 형성하는 것으로 보아 저융점을 형성하지는 못했다. C group 조성에서의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다.

결정화 온도라고 사료되어지는 450℃와 480℃에서 1시간 동안 열처리한 이후 XRD 분석한 결과 Bi_{7.7}O_{12.3}P_{0.31}의 결정상이 관찰되었다.

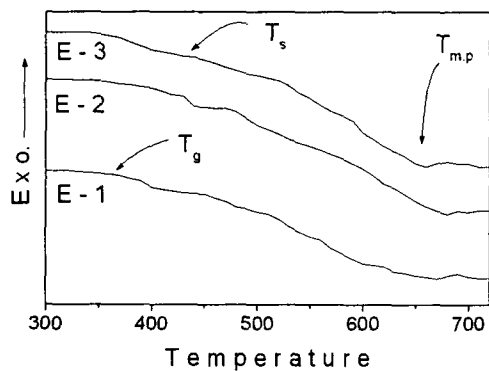


Fig. 5. DTA analysis of E group composition

주 조성의 물질이 Bi₂O₃가 아닌 B₂O₃으로 한 E group 유리의 시차 열분석을 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과, 융점이 660-700℃ 정도로 Bi₂O₃계 유리 보다 높게 나타났지만, 이러한 조성을 기초로 Bi₂O₃의 함유량을 크게 감소시킨 조성의 유리는 환경적으로 보다 경쟁력이 있

을 것으로 생각되므로 앞으로 보다 많은 실험데이터의 축적이 필요하다.

Table. 2는 본 연구에서 진행된 Bi₂O₃함유 유리의 열물성을 조사한 결과를 나타내었다. Bi₂O₃함유 유리는 Pb를 포함하지 않는 저융점 유리의 유망한 후보이며 보다 자세한 연구가 진행될 필요가 있다.

Table. 2. Properties of the glasses (°C)

	유리전이점	연화점	융점	결정화온도
A-1	340	420	580	
A-2	310	400	610	
A-3	350	380	650	
B-1	280	420	550	
B-2	310	420	580	
B-3	320	420	600	
C-1	300	410	640	480
C-2	330	380	630	420
D-1	380		640	
D-2	410		660	
D-3	380		680	
E-1	380	440	680	
E-2	400	440	680	
E-3	400	460	680	

4. 결론

1) 본 연구에서 진행된 Bi계 저융점 유리의 A-1, B-1조성에서 융점이 550℃ 전후의 값을 포함하지 않은 저융점 유리를 개발하였다.

2) Bi계 유리에 미량의 P₂O₅의 첨가는 융점을 저하시키지만, P₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라, 약간의 연화점 상승과 함께 융점의 상승이 관찰되었다. Bi계 유리에 과다한 P₂O₅의 첨가는 구성물질의 공유점을 높이는 결과를 나타내었다.

3) P₂O₅의 함유량이 10 wt% 이상인 Bi계 유리(C group)를 발열 peak이 관찰된 온도에서, 각각 420℃, 480℃에서 1시간 정도 열처리한 후 XRD분석을 행한 결과, Bi_{7.7}O_{12.3}P_{0.3}의 결정 peak이 관찰되었다.

6 wt%정도 소량의 P₂O₅의 첨가시에는 열처리후 결정화되지는 않지만, 10 wt%이상 첨가에서 P₂O₅가 핵생성체의 역할을 하는 것으로 생각되며, 이 결정화에 의해서 물성의 향상이 기대된다.

4) Bi_2O_3 가 소량 함유된 B_2O_3 계 유리인 E group의 조성에서는 융점이 $660\sim 700^\circ\text{C}$ 정도로 융점이 높게 형성되었으나 환경적으로는 보다 경쟁력이 있으므로, 보다 심도 있는 조사가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 아주대학교 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄 사업에 의하여 진행되었습니다.

5. 참고 문헌

1. R. H. Kalton, "Solder Glass Sealing", J. Am. Ceram. Soc. Inc., New York (1979)
2. 손명모, 박희찬, 이현수, 강원호, 한국 재료 학회지, 1(4) 42 (1991)
3. T. Takamori, "Solder Glasses", pp. 173-253, Academic Press. Inc., New York (1979)
4. K. M. Nair, Glass for electronic application 58 (1992)
5. T. H. Ramsy, Solid State Tech, 15(1) 29 (1972)
6. H. Tanigawa et al., "Composition and properties of Lead-Free Low Temperature Glasses for Ferrite Head Cores", 大阪工業技術試験所季報, 96 (1983)
7. Y. E. Kawanish, U. S. Part 4, 257 (1984)
8. O. Yamaguchi, J. Am. Ceram. Soc, 69(10) C256 (1983)
9. 김홍, 김종희, 한국 요업학회지, 15(1) 30 (1982)
10. 이정훈, 용착용 유리, 월간 세라믹스, 4(34) 55 (1991)
11. 채수철, 김철영, 한국 요업학회지, 21(4) 25 (1984)
12. IWAKI GLASS Co. Ltd, "IWAKI 기술자료", 1 (1989)
13. 정창주, 한국 요업학회지, 11(1) 30 (1987)