

논문 21-5-7

무연계 Ag 외부전극재의 열충격에 따른 열화특성과 고장해석

Degradation and Failure Analysis of Lead-free Silver Electrodes with Thermal Cycling

김정우¹, 윤동철¹, 이희수¹, 전민석^{2a}, 송준광²
(Jung-Woo Kim¹, Dong-Chul Yoon¹, Hee-Soo Lee¹, Min-Seok Jeon^{2a}, and Jun-Kwang Song²)

Abstract

Silver pastes as the outer electrodes have been prepared using Pb-free glass frits with different content of Bi₂O₃ and the effects of glass composition on the degradation behaviors of the Ag electrodes were investigated using the change of adhesion between Ag electrode and alumina substrate with thermal cycle stress. Low adhesion and high surface resistance were observed in Ag electrode using glass frit with a Bi₂O₃ content of 60 wt%, owing to the open microstructure formed at the firing temperature of 600 °C. When the Bi₂O₃ was increased to 80 wt% in the glass frit, the Ag electrodes had a dense microstructure with high adhesion and a low surface resistance. Delamination of the Ag electrodes was a major failure mode under thermal cycle stress and this was attributed to residual stress due to the thermal expansion mismatch between the Ag electrode and the alumina substrate.

Key Words : Silver electrode, Failure, Microstructure, Thermal cycling, Lifetime

1. 서론

Ag 페이스트는 전자, 디스플레이, 자동차 분야의 다양한 부품에 내외부전극으로 사용되고 있다 [1-4]. 한편, 외부 전극재 제조시 소성온도를 낮추기 위해 납이 주성분인 저융점 유리를 사용하나 납의 유독성 때문에 유리에 들어가는 주성분인 납이 규제대상이 되고 있다[5]. 따라서 Pb계 유리를 대체할 수 있는 조성으로 낮은 소부온도를 가지는 Ag 전극 페이스트를 위한 저온 용착이 가능한 무연 유리가 필요하다. 인산계 유리를 사용하여 기존 Pb계 유리를 대체하고자 하는 연구가 있었으나 [6,7], 화학적 내구성 및 높은 열팽창계수로 외부전

극재 첨가물로서 사용에 제약이 있다. 또한, P₂O₅의 다량함유로 기포가 발생하는 문제점이 있다.

전자부품에서 고장이 발생하였을 경우 1차적인 분석대상은 전극재인데 전극재에 기인한 고장으로는 [8,9] 소재와 전극재사이의 열팽창계수차이에 기인한 박리현상(de-lamination)과 전극 도포 시 인쇄 퍼짐, 두께 불량 등으로 인한 인쇄 불량, 소재와 전극재간의 접착력 불량으로 인한 접착강도 저하, 세라믹스와 전극재 사이의 반응, 산화에 의한 부식 등이 있다. 이러한 현상은 제조 공정상의 결함에 기인한 불량으로 알려져 있으나 정상조건에서 제조된 전극재의 사용 중에 발생하는 고장에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 주성분으로 다른양의 Bi₂O₃를 포함한 무연 유리를 사용하여 Ag계 외부 전극재를 알루미늄 기판상에 제조하였다. 제조한 유리 및 Ag계 외부전극재의 물리화학적 특성을 평가하였고 열사이클 시험을 수행하여 Ag 전극재의 접착력 열화 거동으로부터 고장기구를 해석하였으며 열화 데이터를 이용하여 전극재 수명을 평가하였다.

1. 부산대학교 재료공학부
2. 한국산업기술시험원 신뢰성기술본부/재료평가팀
(서울시 구로구 구로3동 222-13)
a. Corresponding Author : msjeon@ktl.re.kr
접수일자 : 2007. 12. 4
1차 심사 : 2008. 3. 19
심사완료 : 2008. 4. 25

2. 실험

2.1 출발원료 및 제조

60~80 wt% Bi₂O₃를 주성분으로 하는 유리를 그림 1의 공정도와 같이 제조하였다. Ag 페이스트는 Ag 분말 69.7 wt%, 유기비이클 15 wt%, 용매 11.3 wt% 및 유리분말 4 wt%로 하여 3 roll mixer로 10분간 균일하게 혼합하여 제조하였다. 스크린 프린터 (AMX-1240M, AUTOMAX System Engineering, Seoul, Korea)를 이용하여 96 % 알루미늄판에 Ag 페이스트를 인쇄한 다음 150 °C에서 10분간 건조한 후 600 °C로 일정하게 유지되어 있는 연속로 (BTU DJK-1, BTU International, Seoul, Korea)에서 10분간 소결하여 Ag 전극을 형성하였다.

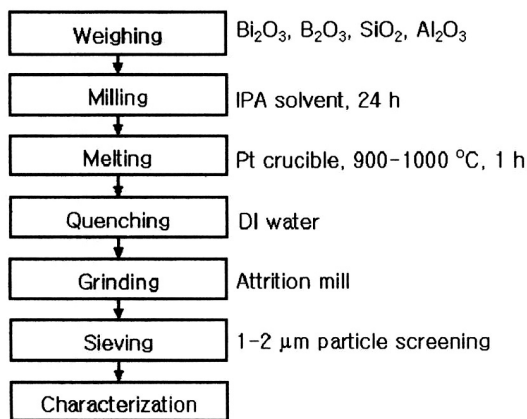


그림 1. 무연 유리의 제조 과정.

Fig. 1. Fabrication procedure for lead-free glass frit.

2.2 특성평가

제조한 Bi₂O₃계 유리의 선팡창계수는 Thermo-mechanical analyzer (TMA 4000S, MAC Science, Yokohama, Japan)로, 연화점 및 전이점은 Differential thermal analyzer (DTA 2000S, MAC Science, Yokohama, Japan)를 사용하여 측정하였다. 알루미늄 기판상에 제조한 Ag 전극의 미세구조는 주사전자현미경 (S-4700, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan)으로 관찰하였다. Ag 전극에 리드선을 납땀한 후 인장시험을 통해 접착성을 평가하였으며 광학현미경 (VANOX, Olympus, Tokyo, Japan)을 사용하여 시험 부위를 관찰하였다. 면저항은 4-point

probe (MCP-T600, Mitsubishi Chemical Corp., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. Ag 전극재의 온도변화에 따른 열화를 평가하기 위해 Thermal cyclic chamber (TSA-41L, ESPEC Corp., Osaka, Japan)를 이용하였다. 최고온도와 최저온도는 각각 125 °C, -30 °C로 설정하였으며 각 온도에서 유지시간은 30분으로 하여 총 100주기의 열충격을 가하였고 20주기마다 접착강도 변화를 측정하여 고장 데이터를 수집하였다. 와이블 분포에 고장 데이터를 적용하여 평균 수명을 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi₂O₃를 60~80 wt%로 변화시켜 저온 용착이 가능한 무연 유리를 제조하였으며, 이때 유리의 주요 조성은 표 1과 같다.

표 1. 무연 유리의 주요 조성.

Table 1. Main composition of lead-free glass frit.

components (wt%)	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
sample			
A	60	9.2	3
B	70	7	11
C	80	7	6

Bi₂O₃ 함량에 따른 유리 특성을 그림 2에 나타내었다. 60 wt% Bi₂O₃를 함유한 프릿은 각각 454 °C 및 412 °C의 연화점과 전이점을 나타내었으며 70 wt%의 경우 각각 373 °C 및 358 °C를 80 wt%까지 증가되었을 때 각각 370 °C 및 345 °C의 값을 보여주었다. 이로부터 Bi₂O₃ 함량이 증가함에 따라 전이점과 연화점이 낮아졌음을 알 수 있었다. 이러한 경향은 H.S. Kim[10]의 연구와 일치하였으며 단 연화점 감소의 정도 차이는 다소 있었고 이는 유리 제조시 밀링 방법 차이에 기인한 것으로 판단된다. 열팽창계수는 Bi₂O₃의 양이 증가함에 따라 커졌으며 이는 유리의 연화점 및 전이점의 감소에 따라 열팽창계수가 증가한 것으로 판단된다 [11,12]. 80 wt% 조건에서 제조한 유리의 높은 열팽창계수는 SiO₂ 성분의 감소에 따라 제조된 유리의 치밀도가 감소하였기 때문으로 생각된다.

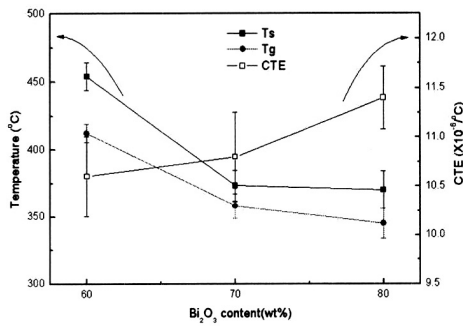


그림 2. Bi₂O₃에 따른 무연 유리의 특성.
Fig. 2. Characteristics of lead-free glass frits with various Bi₂O₃ contents.

서로 다른 Bi₂O₃ 함유량을 가지는 유리를 사용하여 제조한 Ag 전극의 미세구조를 그림 나타내었다. 일반적으로 후막은 소성과정에서 유리 용융, 유리침투(glass infiltration), 도전입자의 미세 재배치(micro rearrangement), 도전입자의 소결단계를 거쳐서 미세구조가 결정되는데, 그림에서 보이는 것처럼 연화점이 높은 60 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 열린 기공이 많아 치밀하지 못한 미세구조를 나타내었고, 연화점이 낮은 70 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 치밀한 미세구조를 나타내었다. 반면, 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 치밀한 미세구조를 나타내긴 하였지만 표면에 프릿이 과용착 된 것을 확인할 수 있었다. Ag 전극재의 단면을 전자현미경으로 관찰한 결과, 표면 미세구조에서와 같이 연화점이 높은 60 wt%-Bi₂O₃ 전극재의 경우는 전극내에 다수의 기공이 존재하고 있음을 관찰되었으나, 연화점이 낮은 70 wt%-Bi₂O₃ 및 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 내부 기공이 거의 없는 미세구조를 가지고 기판과 치밀하게 결합되어 있는 것을 볼 수 있었다.

그림 4는 유리내 60 wt%-Bi₂O₃량에 따른 Ag 전극의 접착 강도 및 면저항 변화를 나타내고 있다. 우선 60 wt%-Bi₂O₃의 경우 다른 조건에 비해 7 kgf 이하의 낮은 접착강도를 나타내었고 이는 그림 5에서 보는 바와 같이, 60 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 접착강도 측정 후 Ag 전극이 알루미늄 기판에 그대로 남아 있는 것을 확인할 수 있으며 이는 전극과 납땀 사이의 접착이 불량하여 접착강도 값이 매우 낮게 측정된 것으로 생각할 수 있다. 70 wt%-Bi₂O₃ 및 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 접착강도 측정 후 Ag 전극이 리드선과 함께 떨어져 나가거나 기판이 일부 파괴되는 현상을 볼 수 있었다. 그림 2

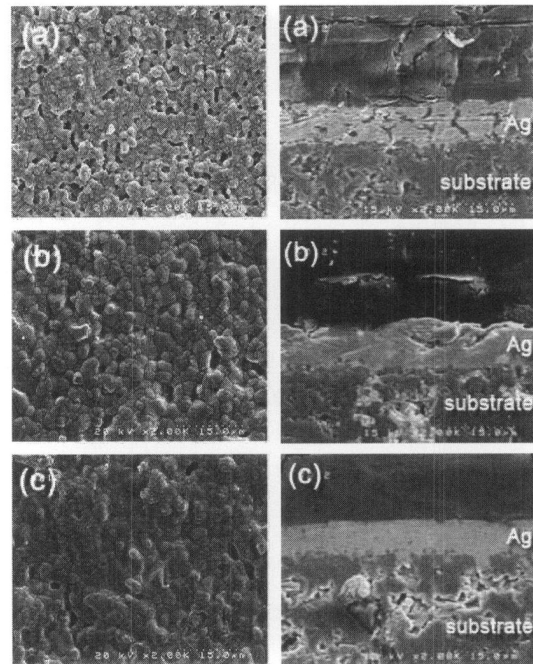


그림 3. 600 °C에서 소성된 무연 Ag 전극의 표면 및 단면 미세구조 : (a) 60 wt% Bi₂O₃, (b) 70 wt% Bi₂O₃, and (c) 80 wt% Bi₂O₃.

Fig. 3. Surface and cross-section micrographs of lead-free silver electrodes fired at 600 °C: (a) 60 wt% Bi₂O₃, (b) 70 wt% Bi₂O₃, and (c) 80 wt% Bi₂O₃.

에서 볼 수 있는 것처럼 연화점과 전이점이 높은 60 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 소성 후 치밀하지 못한 미세구조로 인하여 전극과 납땀사이의 접착력이 낮고, 반면 연화점과 전이점이 낮은 70 wt%-Bi₂O₃, 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재는 소성 시 유동특성이 우수하여 치밀한 미세구조를 형성하므로써 전극과 납땀, 전극과 알루미늄 기판과의 접착력이 높아졌다고 판단된다. 즉, 연화점과 전이점이 낮은 프릿을 함유한 전극재가 소성 시 치밀한 미세구조를 형성하므로써 알루미늄 기판과의 접착력이 좋아짐을 알 수 있다. 이는 K. Yajima[1]의 연구에서처럼 프릿의 종류에 따른 미세구조의 변화에 따라 접착력이 달라진다는 보고와도 잘 일치한다.

Ag 전극의 면저항은 유리내 Bi₂O₃의 양이 증가될 때 감소하는 것을 볼 수 있다. B.S. Lee[4]등의 연구에 의하면 유리의 종류에 따른 미세구조의 차이에 의해 전기적 성질이 다르게 나타난다고 보고되고 있다. 이는 Ag 금속분말의 소결에 유리가 영향

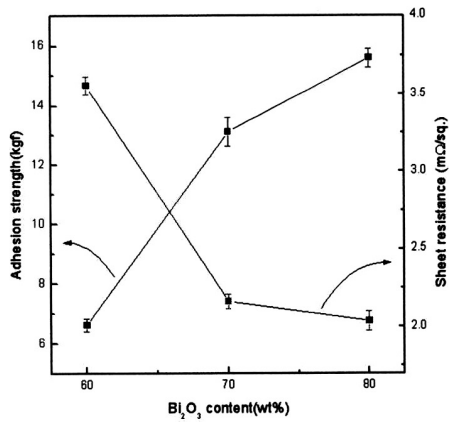


그림 4. Bi₂O₃ 첨가에 따른 Ag 전극의 면저항.
 Fig. 4. Electrical sheet resistance of Ag electrodes with Bi₂O₃.

을 미친 것으로 즉, 연화점이 낮은 유리가 이보다 연화점이 높은 유리의 경우보다 같은 온도에서 점도가 낮고, 유동특성이 좋으므로 유리의 확산을 통해 Ag 금속분말의 소성이 일어날 때 연화점이 낮은 액상 유리를 통한 물질이동이 더 쉬워 Ag 금속분말의 소결이 보다 용이해진다고 판단된다. Ag 전극재의 표면미세구조에서도 확인할 수 있는 것처럼 70 wt%-Bi₂O₃ 및 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재의 시편은 600 °C 소성온도에서 낮은 연화점을 가지는 유리의 충분한 유동특성으로 치밀한 미세구조가 형성되어 전자이동의 통로가 많아지고 또한 이동 거리가 짧아졌기 때문에 면저항이 낮고 반면, 60 wt%-Bi₂O₃ 전극재의 경우 열린 기공이 많은 치밀하지 못한 미세구조로 높은 면저항 값이 나타난 것으로 판단된다.

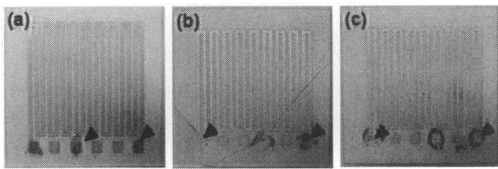


그림 5. 접착강도 시험후 시료 사진 : (a) 60 wt% Bi₂O₃, (b) 70 w% Bi₂O₃, and (c) 80 wt% Bi₂O₃.
 Fig. 5. Photographs after adhesion strength test : (a) 60 wt% Bi₂O₃, (b) 70 w% Bi₂O₃, and (c) 80 wt% Bi₂O₃.

무연 Ag 전극의 신뢰성 평가를 위하여 열싸이클 시험을 수행하였다. 전자부품의 실제 응용에서 반복되는 온도 변화에 대한 접착력의 저하도 문제가 되고 있으며[13,14] 전극의 접착력은 제조공정상의 많은 인자들 때문에 아직 완전히 이해되고 있지 않다. 이러한 요인을 고려하여 열 충격 온도차(ΔT=155 °C)를 열화요인으로 하여 제조한 Ag 외부 전극재의 열화특성 및 수명을 고찰하였다. 열화의 판정기준은 초기 접착강도 값으로부터 30 % 이상의 변화로 규정하였고, 열화 원인의 분석을 위하여 온도 사이클 시험 전 및 100 사이클 인가 후 시편의 단면을 전자현미경으로 관찰하였으며 이를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 정상시편은 전극과 알루미나 기판이 잘 접착되어 있으나 열화 시편의 경우 전극과 알루미나 기판사이에 박리(delamination)가 관찰되었다. 전극의 열팽창계수와 알루미나 기판의 열팽창계수의 차이로 반복적인 열 충격 부하를 받는 동안 전극 계면 부근에 응력이 집중되어 박리현상이 발생하여 전극재와 알루미나 기판의 접착강도가 저하된 것으로 판단된다.

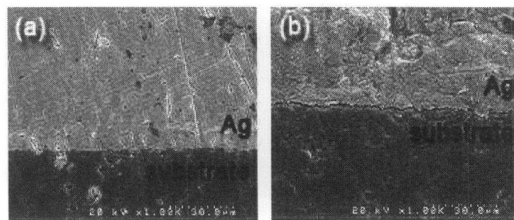


그림 6. 열싸이클 시험 전후 Ag/알루미나 기판 단면 SEM 사진; (a) 시험 전 (b) 시험 후.
 Fig. 6. SEM photographs for cross section of external electrodes on Alumina substrate; (a) before and (b) after thermal shock cycle test.

Bi₂O₃를 달리하여 제조한 Ag 외부전극재의 수명을 평가하기 위해 접착강도 열화 데이터를 이용하여 시간-고장률의 관계로 와이بل 분포를 적용하여 분석하였다. 시간(t) 경과에 따른 신뢰도(R) 변화를 ln(t) - ln(1/R) 관계로 와이بل 분포를 이용하여 그림 7에 나타내었다. 열충격 시험에 대한 데이터로부터 회귀분석을 통하여 선형관계를 도출하였으며 그래프의 기울기로부터 형상모수(shape parameter)를 Y축과의 접점으로 부터 고장 확률이 63.2 %가 되는 특성수명(scale parameter)을 얻었

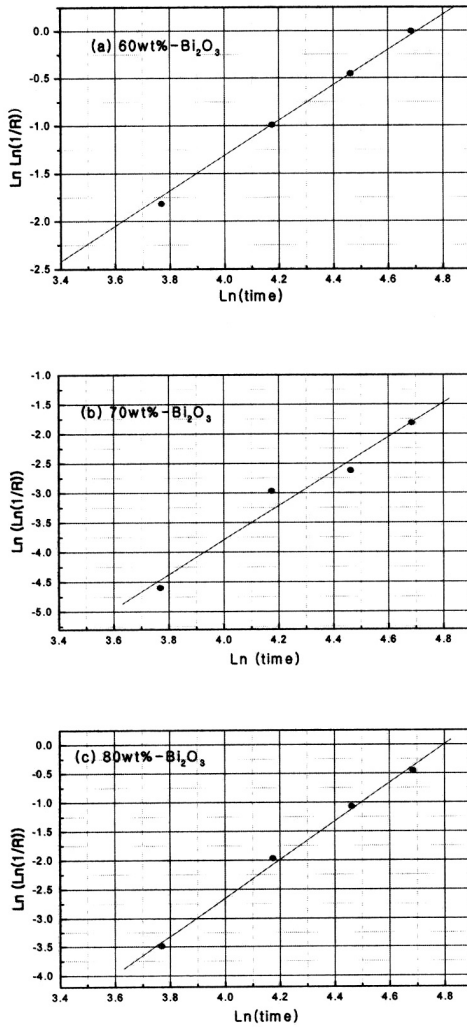


그림 7. 온도사이클 시험 고장 데이터의 와이블 분포; (a) 60 wt% Bi₂O₃, (b) 70 wt% Bi₂O₃ and (c) 80 wt% Bi₂O₃

Fig. 7. Weibull plots on failure data of thermal cycle test for $\Delta T=155$ °C; (a) 60 wt% Bi₂O₃, (b) 70 wt% Bi₂O₃ and (c) 80 wt% Bi₂O₃.

으며, 이들 값들을 사용하여 평균수명(MTTF, mean-time-to-failure)을 계산하였고, 이를 표 2에 정리하였다. 와이블분포로부터 추정된 Ag 외부전극재의 평균수명은 60 wt%-Bi₂O₃ 전극재가 가장 짧았고, 열사이클 시험전의 초기 접착강도는 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재가 70 wt%-Bi₂O₃ 전극재보다 높게

측정되었으나, 평균수명 70 wt%-Bi₂O₃ 전극재가 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재보다 큰 값을 나타냄을 알 수 있다. Bi₂O₃가 60 wt%인 경우 Ag 전극재의 열팽창계수가 $10.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 으로 다른 전극재에 비해 알루미늄 기판과의 열팽창계수($8.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 차이가 가장 작지만 그림 4(a)에서 알 수 있는 것처럼 전극과 납땀사이의 접착불량으로 평균수명은 가장 짧은 것으로 판단된다. Bi₂O₃가 80 wt%인 경우 ($11.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)가 70 wt%일 때($10.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)에 비해 알루미늄 기판과 열팽창계수의 차이가 더 크므로 열사이클이 반복될 때 축적되는 잔류응력이 증가되어 전극과 알루미늄 기판사이의 박리(delamination)현상이 더 쉽게 일어났기 때문에 80 wt%-Bi₂O₃ 전극재의 평균수명이 70 wt%-Bi₂O₃ 전극재의 평균수명보다 작은 값을 나타냈다고 판단된다.

표 2. 온도 사이클 시험 데이터의 와이블 분석 결과.

Table 2. The results of Weibull analysis for thermal cycling test.

sample	형상모수	특성수명 (hrs)	평균수명 (hrs)
60 wt%-Bi ₂ O ₃	1.848	110	98
70 wt%-Bi ₂ O ₃	2.902	201	180
80 wt%-Bi ₂ O ₃	3.327	121	108

4. 결론

Pb계 유리의 대체소재로서 Bi₂O₃를 주성분으로 한 무연 유리를 제조하였고 Bi₂O₃ 함량에 따른 Ag 전극의 미세구조, 면저항 및 접착강도를 평가한 후 온도 사이클에 의한 Ag 전극의 열화특성 및 수명 평가의 연구를 진행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유리내 Bi₂O₃ 함량이 증가함에 따라 전이점과 연화점이 낮아지는 특성을 보였다. Bi₂O₃ 함량 70 wt%인 유리의 연화점과 전이점은 각각 373 °C, 358 °C였으며 이 때 600 °C로 소부한 Ag 전극은 유리의 우수한 유동특성으로 치밀한 미세구조를 형성하였으며 열팽창계수는 $10.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 접착강도는 13.11 kgf, 면저항은 2.1(mΩ/□)를 나타내었다.

2. 온도 사이클 스트레스를 사용하였을 때, Ag 전극의 접착력 열화 요인은 전극과 알루미늄 기판의 열팽창계수차이에 의한 박리현상이었음을 관찰할 수 있었고, 접착강도 열화 데이터를 와이블 분

포를 적용하여 계산한 결과 70 wt%-Bi₂O₃의 Ag 전극이 가장 긴 수명을 가졌으며 이로부터 전극의 미세구조 및 유리의 열팽창특성이 Ag 전극의 평균 수명과 관계가 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2003-000-10320).

참고 문헌

- [1] K. Yajima and T. Yamaguchi, "Sintering and microstructure development of glass-bonded silver thick films", *J. Mater. Sci.*, Vol. 19, p. 777, 1984.
- [2] D. W. Hamer and J. U. Biggers, "Thick Film Hybrid Circuit Technology", Wiley Inter., New York, 1972.
- [3] J. L. Sprague, "Multilayer ceramic packaging alternatives", *IEEE Trans. Compon. Hybrids. Hybrids Manuf. Technol.*, Vol. 13, No. 2, p. 390, 1990.
- [4] B. S. Lee and J. Y. Hwang, "Sintering behavior and electrical properties of Ag thick film conductors with fast firing", *J. Kor. Institute of electrical and electronic material engineers*, Vol. 12, p. 770, 1999.
- [5] Directives on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, European Union, Brussels, 2003.
- [6] R. Morena, "Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 219, p. 382, 2000.
- [7] P. Y. Shih, S. W. Yung, and T. S. Chin, "Thermal and corrosion behavior of P₂O₅-Na₂O-CuO glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 224, p. 143, 1998.
- [8] R. Chanchiani and P. M. Hall, "Temperature dependance of thermal expansion mismatch in electronic packaging", *Proc. 40th electronic components and technology conference, IEEE*, New York, p. 94, 1990.
- [9] S. F. Wang and W. Huebner, "Interaction of Ag/Pd metallocation with lead and bismuth oxide-based fluxes in multilayer ceramic capacitors", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, p. 2339, 1992.
- [10] H. S. Kim, J. C. Choi, B. O. Rhee, and S. C. Choi, "Preparation and characterization of Bi based frit for Ag electrode in PDP application", *J. of Microelectronics & Packaging Soc.*, Vol. 10, p. 47, 2003.
- [11] J. S. Jun, M. R. Cha, B. H. Jung, and H. S. Kim, "Relationship between coefficient of thermal expansion and glass transition temperature in phosphate glasses", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 40, p. 1127, 2003.
- [12] C. S. Lee, J. R. Yoo, K. W. Jung, and S. C. Choi, "Fabrication of Pb free solder glass for electronic packaging application", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 38, p. 628, 2001.
- [13] M. Yamashita and K. Saganuma, "Degradation mechanism of Ag-epoxy conductive adhesive/Sn-Pb plating interface by heat exposure", *J. Electronic Mat'l's*, Vol. 31, p. 551, 2002.
- [14] Y. Li and C. P. Wong, "Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications", *Mat'l's Sci and Eng. R*, Vol. 51, p. 1, 2006.