

## 무연솔더 접합부 특성향상을 위한 나노복합솔더 기술

기원명<sup>1</sup> · 이영규<sup>1</sup> · 이창우<sup>2</sup> · 유세훈<sup>2,†</sup>

### Nano-Composite Solder Technology for the Improvement of Solder Joint Properties

Wonmyoung Ki<sup>1</sup>, Young-Kyu Lee<sup>1</sup>, Chang-Woo Lee<sup>2</sup> and Sehoon Yoo<sup>2,†</sup>

(2011년 9월 8일 접수: 2011년 9월 21일 수정: 2011년 9월 27일 게재확정)

**Abstract:** Nano-composite solders have been studied to improve the properties of Pb-free solder joints. The nanoparticles in the composite solders were carbon nanotubes(CNTs), metals (Ag, Ni, Cr, etc.), ceramics (SiC, ZrO<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, etc.). To fabricate the nano-composite solders, mechanical mixing methods and in-situ fabrication method has been used for well-dispersed nano phase. The characteristic properties of the nano-composite solders were high creep resistance, low undercooling, low IMC growth rate and fine microstructures. More researches on the nano-composite solders are required to improve the processibility and the reliability of the nano-composite solder joints.

#### 1. 서 론

최근 전 세계적으로 납(Pb) 사용에 대한 환경규제로 Pb-Sn계 솔더합금을 대체하는 무연솔더가 전자제품에 이미 적용되고 있으며, 사용 환경이 더 엄격한 자동차, 통신, 항공우주 등에도 무연솔더의 적용을 시도하고 있다. Pb-Sn계 솔더를 대체하기 위한 솔더로 Sn계 솔더들이 가장 많이 사용되어 왔으며, 여러 무연솔더 중에서 공정조성의 Sn-Ag-Cu(SAC) 솔더는 무연솔더의 대표격으로 많은 응용분야에서 사용되고 있다. 그러나 SAC 솔더는 금속간화합물(IMC)의 성장 및 금속간화합물의 기공(void) 형성, 응고 시, 큰 과냉도(undercooling)에 의한 신뢰성 저하 등 많은 문제점이 보고되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 무연솔더 접합부의 신뢰성을 향상시키기 위해 Ni<sup>3)</sup>, Zn<sup>4)</sup>, Ti<sup>3)</sup>, Mn<sup>3,5)</sup>, Co<sup>3)</sup>, In<sup>6)</sup>, Bi<sup>7)</sup> 같은 미량의 제 4, 제 5의 원소를 첨가하여 신뢰성을 향상시키는 노력이 진행 중이다. 예를 들어 0.4%의 Zn를 Sn-3.5Ag-0.7Cu 솔더에 첨가하면 금속간화합물 성장이 억제되어 솔더 접합부의 장기 신뢰성을 향상시킨다.<sup>8)</sup>

나노복합솔더는 미세원소첨가를 통한 솔더 합금화와 더불어 솔더 접합부의 물성향상을 위한 대표적인 방법이다. 나노복합솔더는 일반적으로 미세하게 분산된 나노상이 솔더 기지상내에 분포되어 있고, 나노 분산상으로는 Cu<sup>9,10)</sup>, Ag<sup>10)</sup>, Fe<sup>11)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>12)</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>13)</sup>, SiC<sup>14)</sup>, 탄소나노튜브(CNTs)<sup>15,16)</sup> 등이 사용되어 왔다. 나노복합솔더에서는 일반적으로 예측할 수 있는, 분산상으로 인한 분산강화 효

과가 뿐만 아니라, 크립 저항상 향상 및 미세조직 미세화 등의 물성향상을 가져오게 된다.<sup>17)</sup> 본 연구에서는 나노소재를 적용한 무연솔더에 대한 기술동향을 소개하고, 각각의 기술이 상업적인 응용에 적용하기 위해 개발되어야 할 세부기술과 나노복합소재의 특징에 대해서 알아보기로 한다.

#### 2. 나노복합솔더의 제조

##### 2.1 기계적 혼합법

외부에서 투입되는 나노입자가 분산재로서 솔더 기지상에 혼합되는 방식을 기계적 혼합이라고 한다. 대부분 솔더 기지상과 반응하지 않거나 용해되지 않는 물질이 분산재로 사용된다. Lin 등은 TiO<sub>2</sub>와 Cu 나노입자를 Pb-Sn 솔더입자에 혼합한 후, 30분 동안 스테어링을 통해 혼합물을 솔더페이스트로 제조하였다. 그리고 복합제 혼합물은 Ar 가스 분위기에서 온도를 올려 녹인 후 다시 균혀 복합재 샘플을 만들었다.<sup>9,18)</sup> 비슷한 방법으로 Liu 등은 Ag 입자가 강화된 Pb-Sn 복합재를 제조하였다. 복합솔더 페이스트는 Ag 나노입자와 Pb-Sn 솔더입자, 솔더 플럭스를 15분 이상 혼합하여 강화재의 균일한 분포를 갖게 하였다.<sup>19)</sup> Nai 등은 다중벽 탄소나노튜브를 Sn-Ag-Cu 솔더에 분산시켜 강화시켰다.<sup>20,21)</sup> 탄소나노튜브와 Sn-Ag-Cu 솔더입자를 혼합시키기 위해 V-blender를 이용하였고, 혼합은 10시간 동안 50 ppm에서 진행되었다. 그 후 140 bar의 압력으로 압축성형을 하고, 448 K 에서 소결을 2시간 동안 진행하였다. 소결체는 다시 상온에서 압출성형을 실시하

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: yoos@kitech.re.kr

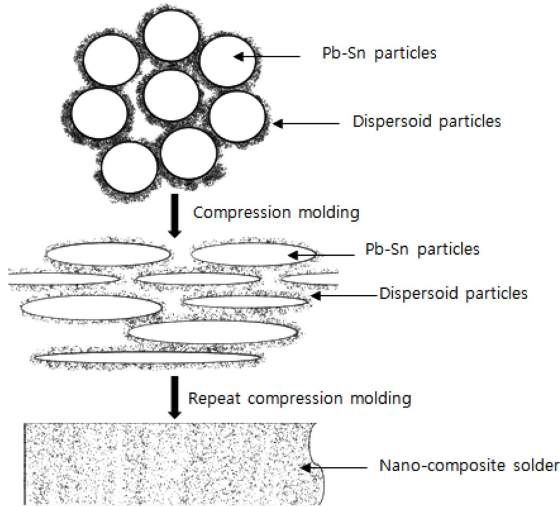


Fig. 1. Fabrication of nano-composite solders via mechanical mixing method.

여 8 mm 직경을 갖는 솔더봉을 제조하였다. Mavoori 등은 나노입자를 솔더내에 균일하게 분산시키기 위해 코팅된 입자와 반복 소성변형을 사용하였다.<sup>22)</sup> 이 방법은 먼저 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자로 코팅된 Pb-Sn 입자를 스티어링을 통해 제조하고, 그 후 Ar가스 분위기에서 393K의 온도에서 압축성형을 통해 솔더 펠렛을 형성한다. 나노입자의 균일한 분산은 이러한 압축성형을 반복하여 이루어진다. Fig. 1는 압축성형을 이용한 기계적 혼합법을 통한 복합재의 제조를 모식화한 것이다. 일회 압축성형시, 복합솔더 펠렛의 두께가 1/6로 감소하는데, 이 솔더를 1/6로 잘라내어 다시 쌓은 후, 압축성형을 반복하여 실시하게 된다.

나노입자를 바로 솔더페이스트에 혼합하는 것이 가장 간단한 방법일 것이다. Liu 등은 SiC 나노입자를 Sn-3.8Ag-0.5Cu 솔더 페이스트에 혼합하였고,<sup>23)</sup> Tai 등은 Sn-0.7Cu 솔더페이스트를 Ag 나노입자와 혼합하였다.<sup>24)</sup>

2.2 In-situ 제조법

기계적 혼합법 중에 하나인 in-situ법은 나노입자 분산상을 외부에서 투입하지 않고, 공정 중에 석출 등으로 형성시키는 방법이다. 그 중 금속간화합물을 형성시킨 후 열간압연과 프레싱을 통해 금속간화합물을 나노상(nano-phase)으로 변환하는 방법이 많이 사용되었다. Lee 등은 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 금속간화합물을 솔더내에 형성시킨 후, 복합재를 제조하였다.<sup>25)</sup> Sn-3.5Ag 솔더입자와 Cu 분말을 혼합한 후, 573K로 용융시켜 Sn과 Cu를 반응시켰다. 이 반응을 통해 솔더 내에 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>의 금속간화합물이 형성이 된다. 용융 솔더는 캐칭시켜 잉곳을 제조하였으며, 열간압연을 통해 판재로 변형시키고, 다시 편칭시켜 디스크 타입의 시편을 제조하였다. 이 디스크는 523K의 실리콘오일에서 다시 용융시켜 구형의 솔더볼 형태가 된다. 이때, 솔더볼

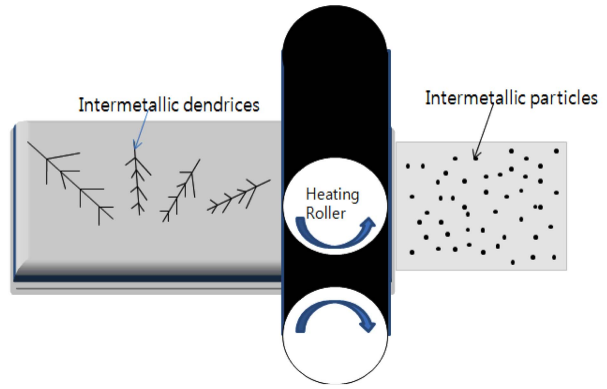


Fig. 2. Fabrication of in-situ nano-composite solders<sup>26)</sup>

은 아주 미세한 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>가 분산 되어진 복합솔더로 변환된다. Hwang 등도 마찬가지로 Fig. 2와 같이 In-situ제조법을 이용하여, Sn, Ag, Cu 잉곳을 도가니에 녹여 합금화를 시킨 후, 이를 압연을 통해 솔더 스트립을 제조하였다.<sup>26)</sup> 각각의 솔더 플레이트는 0.07 mm의 스트립으로 압연하였다. 그 후, 1.5 mm직경으로 편칭을 실시하고, 고온의 오일에서 구형화를 실시하여 솔더볼을 제조하였다. 압연하기 전에는 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 금속간화합물의 덴드라이트(dendrite)가 솔더 잉곳에 형성되었으나, 압연 후에는 금속간화합물이 나노화되어 솔더기지상에 균일하게 분포하게 되었다.

Shen 등은 바(bar) 형태의 Sn-3.5Ag 솔더를 용융시킨 후, 빠른 속도로 냉각하여 솔더내에 나노크기의 Ag<sub>3</sub>Sn 금속간화합물 입자를 형성시켰고, Fig. 3은 형성된 Ag<sub>3</sub>Sn 나노입자를 보여주고 있다.<sup>27)</sup> 냉각속도는 104 K/min이었으며, 이러한 빠른 냉각속도는 과냉도를 크게 하여 핵 생성량이 많아지게 되고, Ag와 Sn의 확산을 억제하여 형성되는 금속간화합물의 입자크기가 감소하게 되었다.

2.3 전해도금법

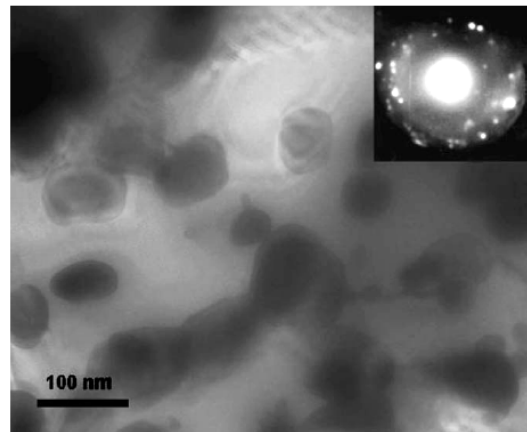


Fig. 3. Ag<sub>3</sub>Sn nano-particles formed by fast cooling method<sup>27)</sup>

전해도금법은 나노입자나 나노튜브를 도금용액에 분산시킨 후, 전해도금을 실시하여, 도금 중에 석출되는 솔더에 나노입자가 포함되게 하는 제조 방법이다. Choi 등은 볼밀(ball mill) 공정을 통해 5  $\mu\text{m}$  이내로 단일벽 탄소나노튜브를 잘라내었다. 볼밀 공정에서  $\text{ZrO}_2$  볼을 사용하였고, 탄소나노튜브와  $\text{ZrO}_2$  볼의 질량비는 1:50이었다. 그 후 Sn 도금액에 탄소나노튜브를 첨가하고, 도금액 안에 탄소나노튜브를 분산시키기 위해 hydroxylpropyl cellulose

(HPC)용액을 분산제로 첨가하였다. 그 후, 전해도금을 실시하여 탄소나노튜브가 분산된 Sn 솔더를 성장시켰다.<sup>28)</sup> 나노입자를 솔더도금액에 첨가하여 복합솔더를 제조하는 방법도 탄소나노튜브 복합솔더를 제조하는 방법과 동일하다. 도금 용액내 나노입자의 분산법을 분산제를 첨가하여 분산하는 방법 외에 초음파를 이용하여 나노입자를 분산하는 방법 또한 많이 사용되고 있다.

**Table 1.** Mechanical properties of nano-composite solders<sup>17)</sup>

Solder matrix	Reinforcement nano-particles	Mechanical properties				
		Microhard-ness (MPa)	USS (MPa)	0.2% YS (MPa)	Ductility (%)	UTS (MPa)
Sn-37Pb	None	153	/	/	/	/
	1.0 wt% Cu	181	/	/	/	/
	2.0 wt% Cu	196	/	/	/	/
	5.0 wt% Cu	219	/	/	/	/
Sn-0.7Cu	None	/	15.1	/	/	/
	0.5 wt% Ag	/	15.87	/	/	/
	1.0 wt% Ag	/	23.49	/	/	/
	3.0 wt% Ag	/	24.86	/	/	/
Sn-3.5Ag	None	141.2	/	/	/	/
	AgSn	183.8	/	/	/	/
Sn-3.5Ag	None	147 $\pm$ 2.0	/	/	/	/
	2.0 vol. %ZrO <sub>2</sub>	234.4 $\pm$ 5.9	/	/	/	/
Sn-37Pb	None	153	/	/	/	/
	0.5 wt%TiO <sub>2</sub>	154	/	/	/	/
	1.0 wt%TiO <sub>2</sub>	167	/	/	/	/
	2.0 wt%TiO <sub>2</sub>	169	/	/	/	/
Sn-4In-4.1Ag-0.5Cu	None	154.5 $\pm$ 5.2	/	56 $\pm$ 6	37 $\pm$ 7	60 $\pm$ 8
	1.0 vol. %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165.1 $\pm$ 10.6	/	72 $\pm$ 6	21 $\pm$ 3	75 $\pm$ 6
	3.0 vol. %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166 $\pm$ 7.9	/	73 $\pm$ 3	11 $\pm$ 3	77 $\pm$ 3
	5.0 vol. %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	183.1 $\pm$ 4.7	/	74 $\pm$ 3	10 $\pm$ 0	76 $\pm$ 2
Sn-3.8Ag-0.7Cu	None	158.76	/	/	/	/
	1.0 wt% SiC	206.58	/	/	/	/
	0.05 wt% SiC	228.93	/	/	/	/
	0.2 wt% SiC	207.56	/	/	/	/
Sn-3.8Ag-0.7Cu	None	159.9 $\pm$ 2.0	/	31 $\pm$ 2	41 $\pm$ 8	35 $\pm$ 1
	0.01 wt% MWCNTs	162.8 $\pm$ 3.0	/	36 $\pm$ 2	36 $\pm$ 2	47 $\pm$ 1
	0.04 wt% MWCNTs	166.7 $\pm$ 2.0	/	36 $\pm$ 4	37 $\pm$ 5	46 $\pm$ 6
	0.07 wt% MWCNTs	162.8 $\pm$ 1.0	/	33 $\pm$ 3	35 $\pm$ 4	43 $\pm$ 5
Sn-3.8Ag-0.7Cu	None	158.8 $\pm$ 2.4	/	/	33.32 $\pm$ 1.10	37.72 $\pm$ 1.53
	0.01 wt% SWCNTs	160.8 $\pm$ 1.4	/	/	32.79 $\pm$ 0.72	40.39 $\pm$ 1.78
	0.03 wt% SWCNTs	163.8 $\pm$ 1.2	/	/	28.72 $\pm$ 0.89	41.28 $\pm$ 1.35
	0.08 wt% SWCNTs	172.6 $\pm$ 2.3	/	/	27.32 $\pm$ 1.25	44.28 $\pm$ 1.35
	0.1 wt% SWCNTs	178.5 $\pm$ 2.4	/	/	26.57 $\pm$ 1.18	48.65 $\pm$ 1.42
	0.8 wt% SWCNTs	184.4 $\pm$ 1.79	/	/	23.28 $\pm$ 1.05	53.47 $\pm$ 1.96
	1 wt% SWCNTs	197.3 $\pm$ 1.9	/	/	24.36 $\pm$ 0.91	56.74 $\pm$ 1.39

### 3. 나노복합솔더의 특징

#### 3.1 기계적 물성 향상

나노솔더복합재는 주로 크립 및 피로에 대한 내성을 증가시키기 위한 목적으로 사용한다. 또한 전단강도, 인장강도 등과 같은 기계적 물성도 향상된다. 나노분산상은 탄소나노튜브, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 등의 금속간화합물, SiC, TiO<sub>2</sub> 등의 세라믹, 그리고 Ag, Ni 등의 금속이 있다. 무연솔더의 조성과 나노분산상의 종류 및 분율에 따라서 나노복합솔더들은 Table 1과 같이 미소경도, 인장강도, 탄성, 전단강도 특성이 향상되었음을 알 수 있다.<sup>17,29)</sup> 나노입자들은 솔더 기지내에 균일하게 분산되어야 이러한 강화효과를 얻을 수 있다. 만약, 나노입자가 균일하게 분산되지 않고 응집이 될 경우, 나노 분산상들은 크랙의 시작점이 되어 신뢰성에 나쁜 영향을 미친다.

분산상들은 결정립이나 전위(dislocation)들을 결속시켜 크립의 원인인 결정립 슬라이딩이 일어나지 않게 하는 역할을 한다. 이를 위해서는 나노분산상들이 성장하지 않고 안정하게 존재해야 한다. Oswald ripening을 표현하는 Wagner-Lifschitz-Slivoz 식은

$$d^3(t)-d_0^3 = \alpha D \gamma c_0 t$$

이며,  $d(t)$ 는 시간  $t$ 에 따른 입자크기이고,  $d_0$ 는 초기 입자크기,  $\alpha$ 는 상수,  $D$ 는 확산계수,  $\gamma$ 는 계면에너지, 그리고  $c_0$ 는 기지상내의 입자의 용해도이다. 위 식에 따르면 최소의 계면에너지와 확산계수를 갖고 기지상내에서 낮은 용해도를 가져야 나노입자의 성장을 억제할 수 있다.

탄소나노튜브를 분산상으로 하는 복합솔더들은 열팽창계수가 낮아진다고 보고되고 있다. 기지상내에서 탄소나노튜브의 분율이 높아질수록 열팽창계수가 감소하게 된다. Kumar 등은 Sn-Pb 솔더에 탄소나노튜브를 분산 혼합시킨 후, 열팽창계수를 관찰하였다.<sup>30)</sup> 열팽창계수 값은 탄소나노튜브가 없을 때 25.8 ppm/°C 였으나, 탄소나노튜브를 0.03 wt%, 0.5 wt%로 각각 혼합하였을 때, 24.6 ppm/°C, 19.2 ppm/°C로 감소하는 것을 확인하였다. 탄소나노튜브 분산상에 의해 전위밀도가 높아지고, 전위 이동이 어려워지기 때문에 열팽창계수가 감소하는 이유라고 Kumar 등은 설명하고 있다.

솔더페이스트와 나노입자를 혼합한 경우에는 나노입자들이 페이스트의 점도변화를 일으키게 된다. Fig. 4는 Sn-Ag-Cu(SAC) 나노입자를 Sn-Bi 솔더에 혼합하여 복합페이스트를 제조한 후 점도를 측정된 그래프이다.<sup>31)</sup> 이 그래프에서 복합솔더페이스트의 점도는 SAC 나노입자의 분율에 비례하는 경향을 알 수 있다.

또한, 탄소나노튜브의 분율이 높아지면서 미소경도, 항복강도, 인장강도와 같은 기계적 특성도 향상하게 된다. ZrO<sub>2</sub>, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 세라믹 나노분산상의 경우에도 경도, 인장강도, 크립 저항성 등이 증가함을 Table 2에

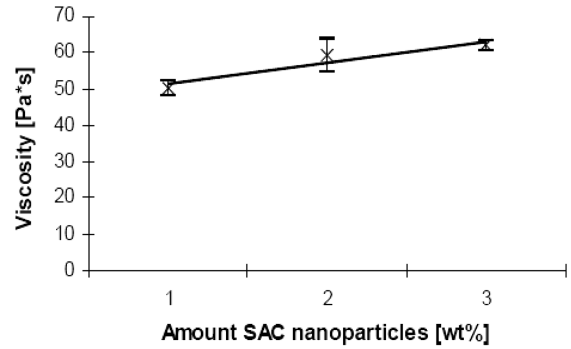


Fig. 4. Viscosity of solder paste with the amount of nanoparticles<sup>31)</sup>

Table 2. Creep properties of nano-composite solders<sup>32)</sup>

Composite alloy	Creep -rupture life [min]	Shear strength [MPa}
Sn-0.7Cu	294 <sup>1</sup>	17.07
SnCu+2vol%Ag	845 <sup>1</sup>	23.67
Sn-Cu+3vol%Ag	323	20.33
Sn-Cu+2vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	645 <sup>1</sup>	20.77
Sn-Cu+4vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	675 <sup>1</sup>	18.07
Sn-Cu+5vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	541 <sup>1</sup>	12.10
Sn-3.7Pb	435 <sup>2</sup>	23.33
SnPb+2vol%Ag	3891 <sup>2</sup>	35.77
SnPb+4vol%Ag	2023 <sup>2</sup>	35.27
SnPb+5vol%Ag	998 <sup>2</sup>	32.87
SnPb+2vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2287 <sup>2</sup>	32.13
SnPb+4vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1938 <sup>2</sup>	31.00
SnPb+5vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	867 <sup>2</sup>	30.03
SnPb+2vol%TiO <sub>2</sub>	1523 <sup>2</sup>	32.07
SnPb+4vol%TiO <sub>2</sub>	1367 <sup>2</sup>	30.83
SnPb+5vol%TiO <sub>2</sub>	812 <sup>2</sup>	28.70
SnPb+1vol%Cu	2015 <sup>2</sup>	29.57
SnPb+2vol%Cu	1322 <sup>2</sup>	32.57
SnPb+4vol%TiO <sub>2</sub>	410 <sup>2</sup>	27.37
Sn-37Pb	578 <sup>3</sup>	
Sn-Pb+3vol%Ag	1145 <sup>3</sup>	

<sup>1</sup>Test performed with a shear stress of 16.17 MPa, at 75°C

<sup>2</sup>Test performed with a shear stress of 11.27 MPa, at 75°C

<sup>3</sup>Test performed with a load of 0.65 Kg, at 75°C

나타내고 있다.<sup>32)</sup> Sn-0.7Cu 솔더에 부피비로 1%이상의 Ag 나노입자를 분산시켰을 때, 복합재의 전단강도는 기존의 솔더에 비해 크게 증가함을 알 수 있다. 크립 파괴 시간도 1%이상 Ag 나노입자를 분산시킨 솔더가 모든 온도와 응력조건에서 Ag가 없는 솔더에 비해 월등히 우수함이 보고되었다.<sup>32)</sup> 한편, 나노입자의 첨가는 크립 저항

성의 향상을 가져오지만, 솔더가 나노입자에 의해 강화되면서 더욱 큰 응력을 받게 되어 충격하중에는 악영향을 미친다.<sup>33)</sup>

분산강화의 이론에 의하면 결정립계 또는 결정립 안에 분산되어 있는 입자들이 전위의 이동을 방해하거나 결정립의 슬라이딩을 방해하여 복합솔더의 강도 증가가 발생한다고 보고 있다. 입자크기는 복합솔더의 기계적 강도에 영향을 준다. Shi 등은 Sn-Cu와 Sn-Pb 솔더에 마이크로 및 나노 크기의 Cu와 Ag 입자를 첨가하여 복합재를 제조하였다.<sup>10)</sup> 나노입자의 분산은 복합솔더의 전단강도와 인장강도에는 우수하지만, 크립 특성은 마이크로 크기의 입자가 분산된 복합솔더가 나노입자가 분산된 복합솔더에 비해 훨씬 좋다고 보고하고 있다. 그 이유는 솔더 내의 나노입자가 솔더의 결정립 미세화를 진행시키고, 작은 결정립은 결정립끼리 슬라이딩이 잘되기 때문에 크립 특성이 나빠진다고 보고하였다. 따라서, 입자의 크기에 따라서 복합재의 크립 특성과 전단강도등 기계적 특성에 영향을 미치기 때문에 재료의 사용 목적에 따른 최적의 분산입자 크기에 대한 연구가 필요하다.

**3.2 과냉(Undercooling) 감소**

응고점보다 낮은 온도에서 실제 응고가 시작되는 현상을 과냉이라고 하며 대부분의 솔더에서 이러한 현상이 발생한다. 솔더와 반응하지 않는 세라믹 나노입자를 첨가하

였을 경우에는 과냉도가 감소하는 것이 관찰된다. Shen 등은 Fig. 5과 같이 Sn-Ag 솔더에 ZrO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가하였을 때 응고점이 증가하고, 과냉도가 감소함을 보고하였다.<sup>17)</sup> 이는 ZrO<sub>2</sub> 나노입자들이 핵생성 지점의 역할을 하여, 많은 핵생성이 발생하게 되고 응고가 빨리 발생하기 때문이다. 반면 ZrO<sub>2</sub> 첨가로 인해 녹는점의 변화는 관찰되지 않았다.

몇몇 연구자들은 솔더와 반응을 하지 않는 세라믹 나노입자나 탄소나노튜브를 혼합하였을 경우 녹는점이 다소 감소한다고 주장하기도 하였다. 단일벽 탄소나노튜브를 혼합한 복합솔더에서는 녹는점이 약간 감소하며, SiC 나노입자를 Sn-3.8Ag-0.5Cu 솔더에 혼합한 솔더에서도 녹는점 감소가 관찰되었다.<sup>30,34)</sup> 하지만 녹는점이 감소되는 정도는 1~3 K에 불과하기 때문에 실제로 감소하는 효과가 거의 없다고 판단된다.

**3.3 젖음성 향상**

기존 솔더에 비해 많은 나노복합솔더는 젖음성이 향상된다고 보고하고 있다. Nai 등은 다중벽 탄소나노튜브를 Sn-Ag-Cu 솔더에 혼합하고 젖음각을 관찰하였는데, Fig. 6과 같이 탄소나노튜브의 질량비가 증가 할수록 젖음각이 감소됨을 관찰하였다.<sup>20)</sup> 금속간화합물인 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 분말을 Sn-Ag-Cu에 혼합한 솔더페이스트에서도 젖음성 향상이 관찰되었다. Ag 나노분말을 Sn-0.7Cu에 혼합한 경우는 부피비로 0.5%에서 가장 높은 젖음성이 관찰되었으며, Ag 나노분말을 더 첨가하게 되면 오히려 젖음성이 저하된다.<sup>32)</sup> TiB<sub>2</sub> 나노분말을 혼합한 Sn-Ag-Cu 솔더에서도 TiB<sub>2</sub>가 1.5%일 때 젖음성이 가장 좋았으며, 이후 TiB<sub>2</sub>의 분율이 증가하면 젖음성은 감소하게 된다.<sup>34)</sup> 나노입자의 분율이 클 때 젖음성이 감소하는 이유는 나노입자가 용융솔더의 흐름을 방해하여 점도를 증가시키기 때문이다. 하지만, 미량의 나노입자를 첨가했을 때 복합솔더의 젖음성이 증가하는 이유는 아직 명확하게 밝혀지지 않았으며,

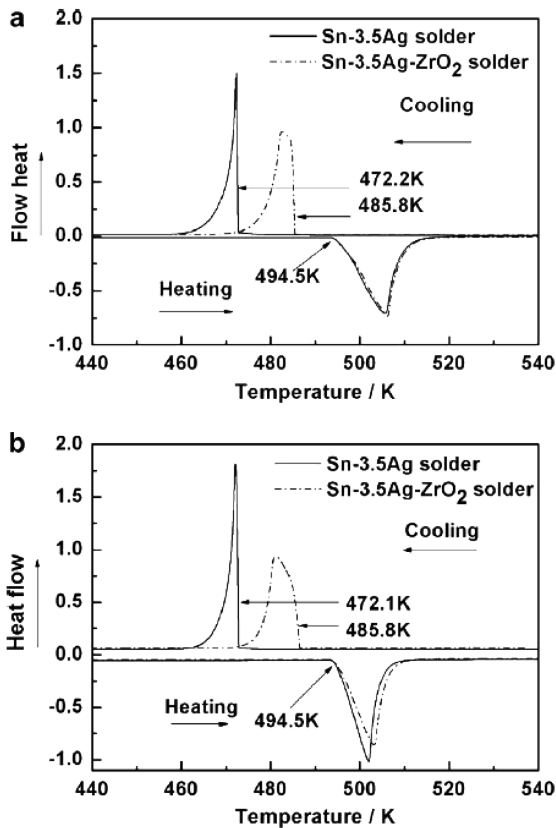


Fig. 5. Undercooling properties of Sn-3.5Ag mixed with ZrO<sub>2</sub><sup>17)</sup>

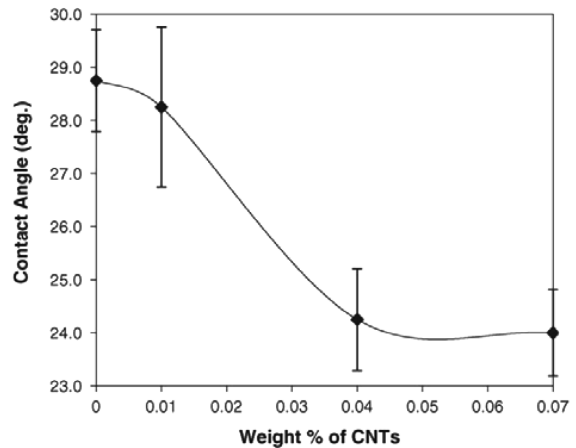


Fig. 6. Wettability of multi-walled carbon nanotube composite solder<sup>20)</sup>

**Table 3.** IMC growth of Sn-3.0Ag mixed with various nano-particles<sup>35)</sup>

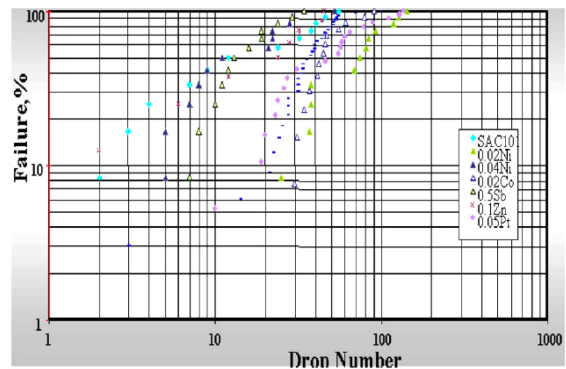
Nanoparticle	wt%	IMC comparison with Sn-3.0Ag after four time reflow processes		IMC comparison with Sn-3.0Ag after four time reflow processes	
		Grain size	Thickness	Grain size	Thickness
Ni	0.01	Small	Low	Not large	Not large
	0.03	Small	Low	Small	Small
	0.05	Small	Low	Small	Small
Cu	0.1	Same	Same	Large	Large
	0.3	Same	Same	Large	Large
	0.5	Same	Same	Large	Large
	0.7	Same	Same	Large	Large
	1	Same	Same	Large	Large
Co	0.01	Small	Low	Not large	Not large
	0.03	Small	Low	Small	Small
In	0.1	Same	Same	Large	Large
	0.2	Same	Same	Large	Large
	0.2	Same	Same	Large	Large
Sb	0.1	Same	Same	Large	Large
	0.3	Same	Same	Large	Large
	0.5	Same	Same	Large	Large
Zn	0.05	Same	Same	Large	Large
	0.1	Same	Same	Large	Large
P	0.03	Same	Same	Large	Large
Au	0.1	Same	Same	Large	Large
Ge	0.05	Same	Same	Large	Large
Pt	0.05	Small	Low	Small	Small
Al	0.05	Same	Same	Large	Large

이 부분에서 연구가 더 진행되어야 한다.

**3.4 금속간화합물 성장 억제**

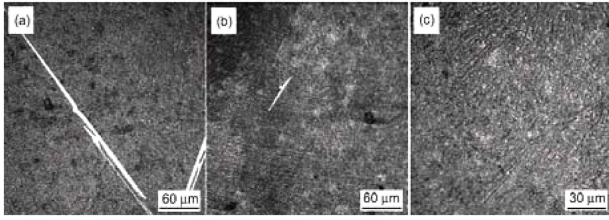
솔더와 패드 계면이나, 솔더 내부에 형성되는 금속간화합물은 대부분 기계적으로 취약한 특성을 갖고 있어 열-기계적 신뢰성문제를 야기하게 된다. 나노입자가 솔더에 첨가가 되면, 이러한 금속간화합물의 성장을 억제하게 되며, 많은 종류의 나노입자들이 이러한 금속간화합물의 성장을 억제한다고 보고하고 있다. Amagai는 Co, Ni, Pt, Al, P, Cu, Zn, Ge, Ag, In, Sb, Ag 나노입자를 Sn-Ag 솔더에 첨가한 후 금속간화합물의 성장을 관찰하였다.<sup>35)</sup> 그 결과, Table 3과 같이 Co, Ni, Pt은 금속간화합물 성장을 억제하는데 큰 효과를 보였다. 또한 낙하충격 테스트 결과는 Fig. 7을 통해 알 수 있듯이 다른 나노입자를 혼합한 솔더에 비해 월등히 우수하였다. 이 세 가지 원소들은 리플로우 시, 계면의 금속간화합물에 녹아 들어가는 것으로 관찰되었으며, 이로 인해 금속간화합물의 성장이 억제되는 것으로 판단되었다.

Kumar 등은 단일벽 탄소나노튜브를 Sn-Ag-Cu 솔더와 혼합하여 복합솔더를 제조한 후 미세조직을 관찰한 결과,



**Fig. 7.** Result of drop test on Sn-Ag-Cu mixed with various nano-particles<sup>35)</sup>

탄소나노튜브를 포함하지 않았을 때에는 기지상에 분포하고 있는 금속간화합물 입자의 평균 크기가 3.75-4.25 μm 임에 반해 탄소나노튜브를 포함했을 경우 금속간화합물 입자크기가 0.5-0.8 μm로 미세화 되었음을 알 수 있었다.<sup>30)</sup> Shen 등은 ZrO<sub>2</sub> 나노입자를 Sn-3.5Ag 솔더에 첨가한 후 미세조직을 관찰하였으며, ZrO<sub>2</sub>를 첨가



**Fig. 8.** Microstructure of Sn-3.5Ag solder (a) Sn-3.5-Ag, (b) Sn-3.5-Ag added with 1wt%  $ZrO_2$  nanopowders, (c) Sn-3.5Ag added with 2 wt%  $ZrO_2$  nanopowders<sup>36)</sup>

하였을 때,  $Ag_3Sn$  금속간화합물이 미세화해지고 균일하게 분포하게 됨을 Fig. 8와 같이 관찰하였다.<sup>36)</sup> 판상의 조대한  $Ag_3Sn$ 은 크랙 발생점이 되므로,  $ZrO_2$ 의 첨가로 신뢰성 향상을 기대할 수 있다.  $ZrO_2$ 는 솔더와 반응하지 않으므로 결정립 내부에 존재하지 않고, 결정립계나 금속간화합물 계면에 존재하게 된다. 높은 표면에너지를 갖고 있는 나노입자는 표면에너지를 줄이기 위해 표면에 금속간화합물을 흡착하게 되므로, 솔더 내부의  $Ag_3Sn$  성장은 감소한다고 보고하였다. 하지만, 이러한 설명은 다소 정성적인 분석으로 실질적으로 금속간화합물의 성장억제를 설명하기 위해서는 결정립계 확산, 결정립 성장, 원소 간 반응, 나노입자의 기지상으로 용해 등을 고려해야 한다. 따라서 금속간화합물 성장 억제에 대한 메커니즘은 더 많은 연구가 필요하다.

### 3.5 미세조직 변화

나노입자가 첨가된 복합솔더는 솔더기지상의 미세조직을 변화시키고, 이것이 기계적인 특성에 영향을 주게 된다. 나노입자들은 핵생성 사이트로서 역할을 하게 되므로 솔더의 응고시 많은 핵생성이 일어나게 되어, 결과적으로 미세조직의 미세화가 일어나게 된다. 미세화된 결정립들은 Hall-Petch식에 의해 솔더의 강도를 증가시킨다.

## 4. 나노복합솔더의 문제점 및 연구방향

### 4.1 나노입자의 분산

나노입자가 솔더기지상에 얼마나 균일하게 분산되어 있는지에 따라 나노복합솔더의 기계적 특성은 달라진다. 나노입자들은 표면 에너지가 높기 때문에 서로 뭉치려고 하는 경향이 있고, 나노입자들이 서로 뭉치게 되면 크랙의 시작지점으로 작용하기 때문에 오히려 신뢰성에 좋지 않은 영향을 주게 된다. 따라서 나노복합솔더의 제조 시, 나노입자들을 솔더 기지상에 균일하게 분산시키는 제조법이 필요하다. 실제로 나노입자의 균일분산은 상당히 까다로우며, 장시간 나노입자와 솔더 분말을 스테어링(stirring)시켜도 나노입자들끼리 쉽게 떨어지지 않는다. 이러한 뭉침 현상을 해결하기 위해 반복적으로 압축성형

(pressing)을 복합솔더에 실시한다. 이처럼 기계적인 분산법을 통해 솔더기지상에 나노입자들을 분산시키기도 한다. 하지만 반복적인 압축성형으로 나노입자와 기지상간의 계면이 분리되어 파괴되는 현상이 일어날 수 있다. 더욱이 이러한 방법은 공정이 복잡하고 경제적인 측면에서 고가이기 때문에 단점이다.

용융 솔더와 나노입자간의 혼합법은 솔더페이스트와 나노입자와의 혼합법과는 달리 균일한 분산을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 나노입자를 용융솔더에 혼합하는 공정은 산화를 방지하기 위해 진공이나 불활성가스 분위기가 필요하다. 하지만, 나노입자와 솔더간의 밀도차이 때문에 나노입자들이 용융솔더 위에 뜨거나, 가라앉아 균일한 분산이 어려울 수도 있다. 균일한 분산을 위해서는 여러 번의 재용융이 필요하게 되어 공정이 복잡해지는 단점이 있다. in-situ 방식은 균일한 분산을 얻기 위해 좋은 방식이지만 강화제로 쓰이는 나노입자를 다양하게 선정하지 못한다는 단점이 있다.

### 4.2 솔더기지상과 나노입자간 결합

솔더 기지상과 나노입자간에서 서로 잘 붙어있어야 나노복합솔더의 기계적인 특성을 유지할 수 있다. 따라서, 나노입자와 솔더가 안정된 결합을 가져야 하며, 결합이 잘 안되면, 계면에서 기공이 형성되어 기계적 신뢰성에 악영향을 미치게 된다. 만약, 나노입자상과 솔더기지상이 반응하여 금속간화합물을 형성하게 되면 계면의 화학적 결합에 의해 입자와 솔더기지상은 완벽한 결합을 형성하게 된다. 하지만, 솔더와 반응을 하지 않는 세라믹 나노입자들의 경우는 기지상과 나노입자 계면에서 완벽한 결합이 일어나지 않을 수 있다. 이런 경우, 솔더와 나노입자사이의 계면에서의 젖음성이 중요하며, 잘 젖지 않을 경우 작은 기공들이 형성된다.

한편, 나노입자들이 균일하게 분산된 솔더 일지라도 리플로우 공정이 진행되면 나노입자들이 플렉스로 이동하여 섞일 수 있다. 이러한 현상으로 기관의 오염이나 기계적 특성의 저하 같은 솔더 접합부의 신뢰성에 새로운 문제점을 야기 시킬 것으로 예상된다. 열압착본딩이나 초음파본딩 같은 고상 접합법으로 위와 같은 플렉스 문제 해결할 수 있을 것으로 예상된다.

### 4.3 나노입자의 안정성

보통 반응을 하지 않는 세라믹 나노입자들은 리플로우 공정 시, 입자 조대화에 대한 문제가 없으나, in-situ 방법에 의해 분산된 금속간화합물 나노입자들은 입자의 조대화가 일어나게 된다. 기계적 가공방법인 in-situ 방법에 의해 제조된 나노입자들은 과포화된 상태에서 석출되었기 때문에, 입자 조대화는 빠르게 발생하게 된다. 더구나, 리플로우 시 in-situ 방법에 의해 제조된 나노입자들은 다시 용융되고 응고되면서 미세조직이 변화하게 된다. 따라서, 리플로우 공정에도 안정한 나노입자의 첨가가 중요한 변

수이다.

## 5. 결 론

나노복합솔더는 무연솔더의 접합부 특성향상을 위해 연구되어 왔다. 나노복합솔더 제조법에는 기계적 혼합법과 반응식출법이 있다. 기계적 혼합법은 솔더 분말과 나노입자를 스티어링하는 방법 또는 복합솔더에 반복 압축성형을 하는 기계적인 분산이다. 반응식출법은 공정 중에 석출하여 분산 시키는 in-situ법과 전해도금법이 있다.

복합솔더의 크립 저항성과 기계적 특성의 향상은 결정립계 또는 결정립 안에 분산되어 있는 나노입자들이 전위의 이동을 방해하거나 결정립의 슬리이딩을 방해하여 일어난다고 보고 있다. 이 밖에 복합솔더는 젖음성, 금속간화합물 성장 억제, 과냉의 감소 등 무연솔더에 비해 물성의 향상을 나타낸다. 나노복합솔더의 기계적 특성향상은 나노입자의 균일 분산, 솔더 기지상과 나노입자간의 안정된 결합에 의해서 결정되며, 균일분산, 입자와 기지상간의 안정된 결합을 위한 연구가 계속되어야 한다.

## 감사의 글

본 연구는 대한민국 지식경제부 연구과제지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. T. C. Chiu, K. Zeng, R. Stierman, D. Edwards and K. Ano, "Effect of thermal aging on board level drop reliability for Pb-free BGA packages", 54th Electronic Components and Technology Conference(ECTC), 2, 1256 (2004).
2. M. Date, T. Shoji, M. Fujiyoshi, K. Sato and K. N. Tu, "Ductile-to-brittle transition in Sn-Zn solder joints measured by impact test", Scripta. Mater., 51(7), 641 (2004).
3. K. S. Kim, S. H. Huh and K. Sugauma, "Effects of fourth alloying additive on microstructures and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloy and joints with Cu", Microelectron. Reliab., 43(2), 259 (2002).
4. S. K. Kang, D.-Y. Shih, D. Leonard, D. W. Henderson, T. Gosselin, S.-I. Cho, J. Yu, and W. K. Choi, "Controlling Ag<sub>3</sub>Sn plate formation in near-ternary-eutectic Sn-Ag-Cu solder by minor Zn alloying", JOM, 56(6), 34 (2004).
5. L. W. Lin, J. M. Song, Y. S. Lai, Y. T. Chiu, N. C. Lee and J. Y. Uan, "Alloying modification of Sn-Ag-Cu solders by manganese and titanium", Microelectron. Reliab., 49(3), 235 (2009).
6. C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law and L. Wang, "Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions", Mater. Sci. Eng. R., 44(1), 1 (2004).
7. J. Zhao, Y. Mutoh, Y. Miyashita and S. Mannan, "Fatigue crack-growth behavior of Sn-Ag-Cu and Sn-Ag-Cu-Bi lead-free solders", J. Electron. Mater., 31(8), 879 (2002).
8. M. G. Cho, S. K. Kang, D.-Y. Shih and H. M. Lee, "Effects of Minor Additions of Zn on Interfacial Reactions of Sn-Ag-

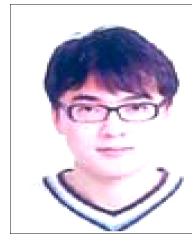
- Cu and Sn-Cu Solders with Various Cu Substrates during Thermal Aging", J. Electron. Mater., 36(11), 1501 (2007).
9. D. Lin, G. X. Wang, T. S. Srivatsan, M. Al-Hajri, and M. Petraroli, "The influence of copper nanopowders on microstructure and hardness of lead-tin solder", Mater. Lett. 53, 333 (2002).
10. Y. Shi, J. Liu, Y. Yan, Z. Xia, Y. Lei, F. Guo and X. Li, "Creep Properties of Composite Solders Reinforced with Nano- and Microsized Particles", J. Electron. Mater., 37(4), 507 (2008).
11. S. Jin and M. McCormack, "Dispersoid additions to a Pb-free solder for suppression of microstructural coarsening", J. Electron. Mater., 23(8), 735 (1994).
12. X. L. Zhong and M. Gupta, "Development of lead-free Sn-0.7Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite solders with superior strength", J. Phys. D., 41, 095403, (2008).
13. D. C. Lin, S. Liu, T. M. Guo, G. X. Wang, T. S. Srivatsan and M. Petraroli, "An investigation of nanoparticles addition on solidification kinetics and microstructure development of tin-lead solder", Mater. Sci. Eng. A., 360, 285 (2003).
14. X. Wang, Y. C. Liu, C. Wei, H. X. Gao, P. Jiang and L. M. Yu, "Preparation of high-quality BiFeO<sub>3</sub> nanopowders via a polyacrylamide gel route", J. Alloy. Comp., 480(2), 889 (2009).
15. K. M. Kumar, V. Kripesh, L. Shen and A. A. O. Tay, "Study on the microstructure and mechanical properties of a novel SWCNT-reinforced solder alloy for ultra-fine pitch applications", Thin Solid Films, 504, 371 (2006).
16. J. H. Lee, "Utilization of Carbon Nanotubes for New Interconnect Materials in Electronic Packaging", J. Microelectron. Packag. Soc., 16(3), 1 (2009)
17. J. Shen and Y. C. Chan, "Research advances in nano-composite solders", Microelectron. Reliab., 49(3), 211 (2009).
18. D. Lin, G. X. Wang, T. S. Srivatsana, M. Al-Hajri, and M. Petraroli, "Influence of titanium dioxide nanopowder addition on microstructural development and hardness of tin lead solder", Mater. Lett., 57(21), 3193 (2003).
19. J. P. Liu, F. Guo, Y. F. Yan, W. B. Wang, and Y. W. Shi, "Development of Creep-Resistant, Nanosized Ag Particle-Reinforced Sn-Pb Composite Solders", J. Electron. Mater., 33(9), 958 (2004).
20. S. Nai, J. Wei, and M. Gupta, "Improving the performance of lead-free solder reinforced with multi-walled carbon nanotubes", Mater. Sci. Eng. A., 423, 166 (2006).
21. S. Nai, J. Wei, and M. Gupta, "Lead-free solder reinforced with multiwalled carbon nanotubes", J. Electron. Mater., 35(7), 1518 (2006).
22. H. Mavoori, and S. Jin, "New, Creep-Resistant, Low Melting Point Solders with Ultrafine Oxide Dispersions", J. Electron. Mater., 27(11), 1216 (1998)
23. P. Liu, P. Yao, and J. Liu, "Effect of SiC Nanoparticle Additions on Microstructure and Microhardness of Sn-Ag-Cu Solder Alloy", J. Electron. Mater., 37(6), 874 (2008).
24. F. Tai, F. Guo, Z. D. Xia, Y. P. Lei, Y. F. Yan, and J. P. Liu, "Processing and creep properties of Sn-Cu composite solders with small amounts of nanosized Ag reinforcement additions", J. Electron. Mater., 34(11), 1357 (2005).
25. J. H. Lee, D. J. Park, J. N. H, Y. H. Lee, D. H. Shin, and Y. S. Kim, "Reflow characteristics of Sn-Ag matrix in-situ composite solders", Scripta. Mater. 42(8), 827 (2000).
26. S. Y. Hwang, J. W. Lee, and Z. H. Lee, "Microstructure of



- a lead-free composite solder produced by an in-situ process”, J. Electron. Mater., 31(11), 1304 (2002).
27. J. Shen, Y. C. Liu, and H. X. Gao, “In situ nanoparticle-reinforced lead-free Sn-Ag composite prepared by rapid solidification”, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 18(4), 463 (2007).
28. E. K. Choi, K. Y. Lee, and T. S. Oh, “Fabrication of multi-walled carbon nanotubes-reinforced Sn nanocomposites for lead-free solder by an electrodeposition process”, Phys. Chem. Solid., 69, 1403 (2008).
29. J. W. Lee, S. K. and H. M. Lee, “Effects of Temperature and Mechanical Deformation on the Microhardness of Lead free and Composite Solders”, J. Microelectron. Packag. Soc., 12(2), 121 (2005)
30. K. M. Kumar, V. Kripesh, and A. O. Tay, “Single-wall carbon nanotube(SWCNT) functionalized Sn-Ag-Cu lead-free composite solders”, J. Alloys Compd., 450, 229 (2008).
31. J. Liu, C. Andersson, Y. Gao, and Q. Zhai, “Recent Development of Nano-solder Paste for Electronics Interconnect Applications”, Proceedings of 10th Electronics Packaging Technology Conference(EPTC), Singapore, 84 (2008).
32. F. Tai, F. Guo, Z. D. Xia, Y. P. Lei, and Y. F. Liu, “Processing and creep properties of Sn.Cu composite solders with small amounts of nanosized Ag reinforcement additions”, J. Electron. Mater., 34(11), 1357 (2005).
33. H. Mughrabi, “Plastic deformation and fracture of materials”, in Materials Science and Technology, 6, VCH, 461 (1993).
34. P. Liu, P. Yao, and J. Liu, “Effect of SiC Nanoparticle Additions on Microstructure and Microhardness of Sn-Ag-Cu Solder Alloy”, J. Electron. Mater., 37(6), 874 (2008).
35. M. A. Amagai, “A study of nanoparticles in Sn-Ag based lead free solders”, Microelectron. Reliab., 48(1), 1 (2008).
36. J. Shen, Y. Liu, D. Wang and H. Gao, “Nano ZrO<sub>2</sub> Particulate-reinforced Lead-Free Solder Composite”, J. Mater. Sci. Technol., 22(4), 529 (2006).



- 이름: 기원명
- 1982년생
- 과학기술연합대학원대학교
- 플립칩, 플렉서블 기판
- e-mail: wsmy-ki@kitech.re.kr



- 이름: 이영규
- 1982년생
- 과학기술연합대학원대학교
- 무연솔더, 플립칩
- e-mail: dudrb21@kitech.re.kr



- 이름: 이창우
- 1967년생
- 한국생산기술연구원
- 무연솔더, SMT
- e-mail: cwlee@kitech.re.kr



- 이름: 유세훈
- 1972년생
- 한국생산기술연구원
- 플립칩/전자패키징공정
- e-mail: yoos@kitech.re.kr