

## 고온용 무연 솔더 조성의 특성

이종현\* · 이창우 · 김정한

한국생산기술연구원 정밀접합팀 마이크로조이닝센터

## Characteristics of Pb-free Solders for the Application in High Temperature

Jong-Hyun Lee\*, Chang-Woo Lee, and Jeong-Han Kim

Micro-Joining Center, Advanced Joining Technology Team,  
Korea Institute of Industrial Technology 7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-840, Korea

In this paper, the latest representative research results regarding Pb-free solder for the high temperature application were reviewed. Regardless of many excellent properties, Sn-Sb alloy system is still very restrictive in the possibility for the high temperature application because of its low melting point. Bi composite solder including CuAlMn particles was also judged to be incongruent for the commercial application because of its many physical problems. However, Bi-10Ag alloy showed the possibility of a commercial high temperature solder in the application condition of Cu substrate, and Bi-Cu-Sb alloy was estimated as a high temperature solder composition having superior properties when it was considered with various viewpoints.

**Key words:** Pb-free solder, high temperature, Sn-Sb alloy, Bi-Ag alloy, Bi-Cu-Sb alloy

### 1. 서 론

Pb의 유해성 문제로 제기되었던 무연(Pb-free) 솔더(solder) 관련 연구는 2006년 7월부터 EU의 유해물질규제지침(RoHS, Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)이 시행되면서 어느 정도 일단락되는 분위기이나, 새로운 시장 상황에서의 대처, 차기 연구 방향 도출 및 국제적인 표준 설정 등의 이슈로 인하여 또 다른 연구 테마들이 만들어지고 있다<sup>[1]</sup>. 특히 고온용 무연 솔더는 지난 유해물질규제지침에서 예외 항목으로 인정받은 바, 아직까지 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되지는 않고 있으나 최근 일본을 중심으로 관련 연구 결과들이 속속 발표되고 있다<sup>[2-4]</sup>.

고온 솔더는 크게 (1) 다단(multi-level) 실장(또는 스텝 솔더링 공정)에서의 1차 솔더링 재료, (2) 파워 소자(power device)의 다이 접합 재료, (3) 자동차용 전장부품 또는 군수용 전자 모듈의 실장 등 고온 신뢰성이 요구되는 특수 분야 등에 적용되기 위한 목적으로 사용될 수 있다. 아울러 고온 솔더는 일반적인 솔더재료의 특성 외에도 약 240~250°C의 2차 솔더링 공정에 안정하게 적용할 수 있도록 solidus는 250°C보다 높아야

하고, 고분자 기판 재료의 유리전이온도(glass transition temperature)에 의한 한계로 인하여 liquidus는 400°C보다 낮아야 하는 요구사항에 준하는 특성을 가져야 한다.

본 논문에서는 Sn의 용점인 232°C 이상의 용점을 가지면서 궁극적으로는 기존 유연 고온 솔더 조성인 Pb-5(~10)(wt.%)Sn 합금을 대체하기 위한 고온용 무연 솔더와 관련된 최근의 연구 결과들을 리뷰하여 각 대표 조성의 특성들을 언급하고자 한다. 이를 위해서 재료 자체의 높은 원재료 가격과 취성으로 인하여 특수한 분야에만 사용되고 있는 Au계 합금(예를 들면, Au-20Sn 조성)을 제외한 Sn-5(~10)Sb 조성, Bi base 복합(composite) 솔더, Bi-Ag계 및 Bi-Cu-X계 조성 등에 대한 합금 및 계면반응 특성에 대한 연구 결과들을 논의하고자 한다.

### 2. Sn-Sb계 조성

Sn-Sb 조성은 비교적 젖음성(wettability)이 우수하며, 포징 반응으로 인하여 Sb의 함량에 따라 용점의 증가가 발생하기 때문에 대표적인 Sn계 고온 솔더 조성으로 고려되어 왔다<sup>[5]</sup>. Sn-Sb계 조성을 솔더 조성으로 이용하기 위해서는 조성에 따른 액상선의 증감을 고려해야 하는데, 일례로 Sn-rich 영역에서 Sb의 함량이 높아질수록 액상선의 온도가 증가하여 pasty range(또는 mushy zone) 또한 증가하기 때문에 pasty range가

\*Corresponding author: leejh@kitech.re.kr

작아야 하는 솔더 조성으로의 기본 요건을 점차 상실하게 된다. 따라서 Sn-Sb계 솔더 조성에 대한 연구는 Sn-5Sb(solidus는 235°C, liquidus는 240°C) 또는 Sn-10Sb 조성(solidus는 242°C, liquidus는 256°C)에 대한 것이 대부분이다. 두 조성의 경우에는 Sb의 함량이 높은 경우가 solidus가 다소 높아지는 특징이 있으나, 젖음성은 반대로 감소하는 특성을 나타내게 된다<sup>[5]</sup>. 그러나 두 조성 모두 Bi base 솔더에 비해 우수한 젖음성을 나타내며, β-Sn 기지(matrix)에 각형의 SnSb 상이 석출된 미세조직을 형성하게 된다<sup>[5]</sup>.

최근 R. Mahmudi 등은 Sn-5Sb 조성의 크리프(creep) 거동을 시험 분석하여 그 결과를 보고하였다<sup>[6]</sup>. 솔더 재료의 크리프 결과는 열팽창계수 차이에 기인한 응력 생성에 따른 솔더 접합부의 신뢰성을 예측하기 위한 대표적인 지표로 사용될 수 있다. 즉, 크리프 변형 속도가 느린 솔더는 열사이클링 테스트에서 대체적으로 우수한 솔더 접합부 신뢰성을 나타낸다.

그림 1은 미세 결정립을 가지는 Sn-5Sb 솔더 합금 사용 시 일정 응력 조건의 압입(impression) 테스트에 의한 크리프 거동을 보여주는 결과이다. 미세 결정립 구조를 형성하기 위하여 응력 유도(stress induced) 재결정 방법을 사용하였는데, 주조된 합금은 83%의 변형률로 냉간 압연되었다. 이 경우 측정된 응력 지수(stress exponent) 값(n=2.8)이 2에 유사하고<sup>[7-9]</sup>, 활성화 에너지(activation energy) 값(Q=41.3kJ/mole)은 미세 결정립 형태인 β-Sn의 입계확산을 위한 활성화 에너지 값과 유사하여 가공된, 즉 결정립이 작은 조건에서의 지배적인 크리프 기구는 결정립계 미끄러짐(sliding)임을 제시할 수 있었다<sup>[10]</sup>. 이러한 활성화 에너지 값은 일반적인 Sn-5Sb 합금의 크리프 테스트에서 보고된 활성화 에너지 값과 유사하여 일반적인 Sn-5Sb 솔더 조인트의 크리프 현상은 결정립계의 미끄러짐 기구로 일어나는 것임을 추측할 수 있었다<sup>[11]</sup>. 한편 주조 조건, 즉, 결정립이 280 μm 수준으로 조대한 경우 저응력 영역에서는 전위의 등반(climbing)이, 고응력 영역에서는 전위

미끄러짐(sliding)이 각각 지배적인 크리프 기구임을 주장하였다.

앞서 언급된 바와 같이 주조 합금과 가공 합금의 크리프 특성 차이는 합금의 미세조직 차이에 기인한 것으로 보고되었다. 그림 2 (a)는 주조 합금의 미세구조로 평균 결정립의 크기가 약 280 μm의 조대한 등방형 미세조직과 0.8%의 SnSb 입자 분율(사진에서 흰색)을 나타낸 반면, 그림 2 (b)의 가공 합금은 약 4.5 μm의 미세 등축 결정립으로 구성되어 있었으며, 약 8.6% 분율의 SnSb 입자를 포함하는 것으로 관찰되었다. 이는 주조 후 냉간 압연 등의 공정이 재료의 완전한 재결정 및 제 2 상 입자의 석출을 위한 충분한 구동력을 제공했기 때문이다.

S. F. Corbin은 partial transient liquid-phase(TLP) 공정을 통해 변환(variable) 용점을 나타내는 고온형 무연 솔더 페이스트를 제조하여 그 공정 특성을 분석하였다<sup>[12]</sup>. TLP 거동을 유도하기 위해서는 Sn 및 Sb의 원료 분말을 플럭스와 혼합, 솔더 페이스트(paste)화 하여 솔더링 과정에서 기공이 없는 치밀한 미세구조 및 in-situ 합금화를 유도해야 한다. 이 경우 1차

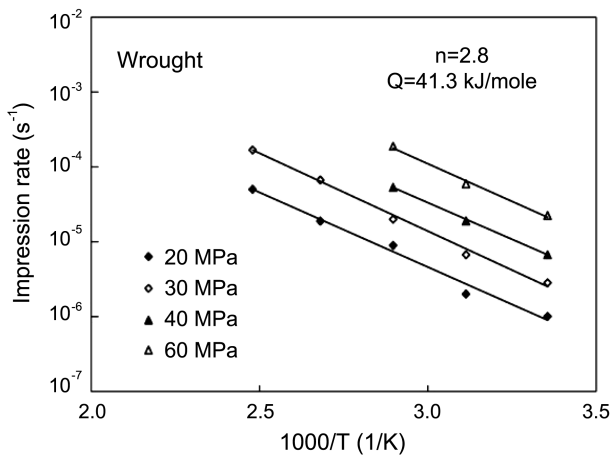
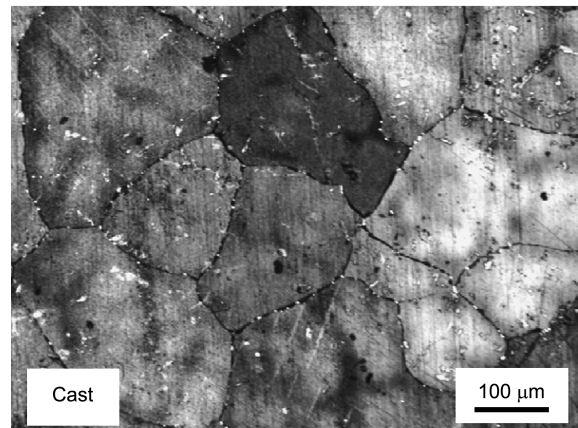
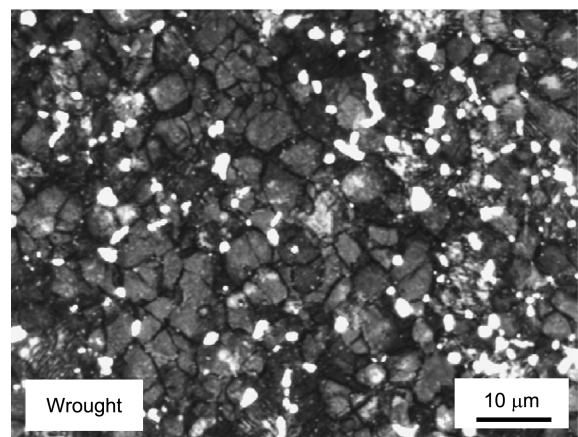


Fig. 1. Temperature dependence of the steady-state impression rate for the wrought condition<sup>[6]</sup>.

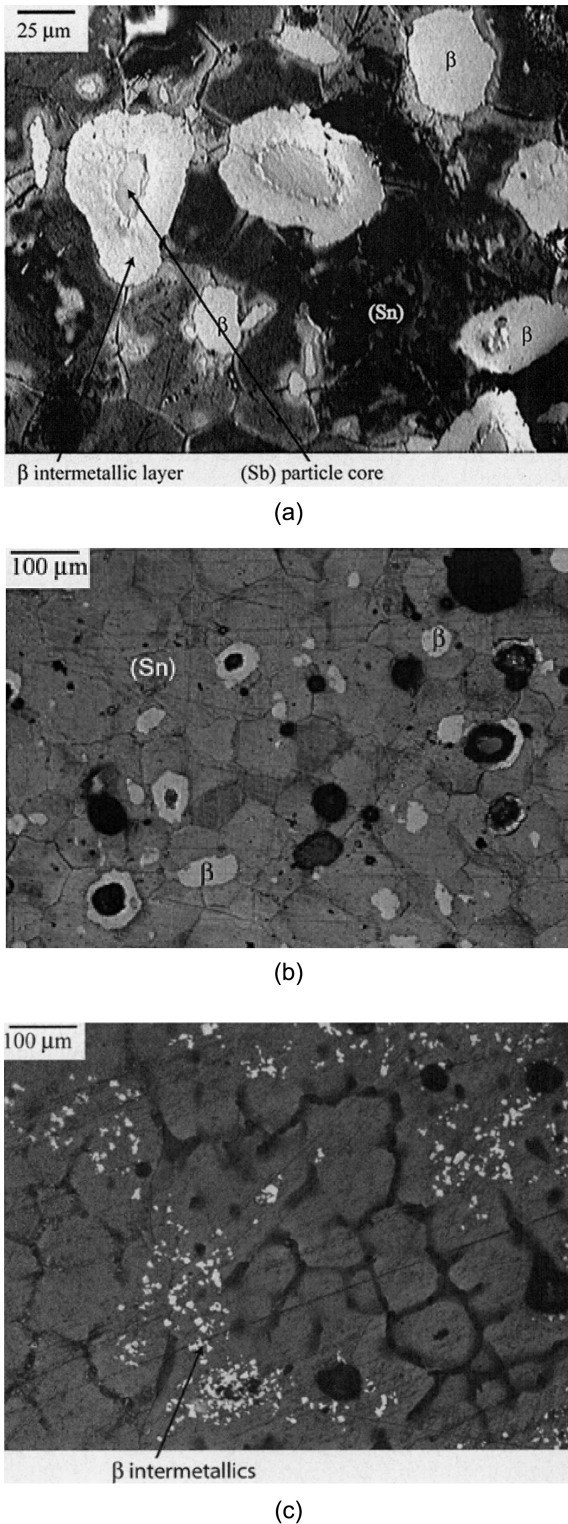


(a)



(b)

Fig. 2. Optical micrographs of the cast and wrought materials having grain sizes of 280 and 4.5 μm, respectively<sup>[6]</sup>.

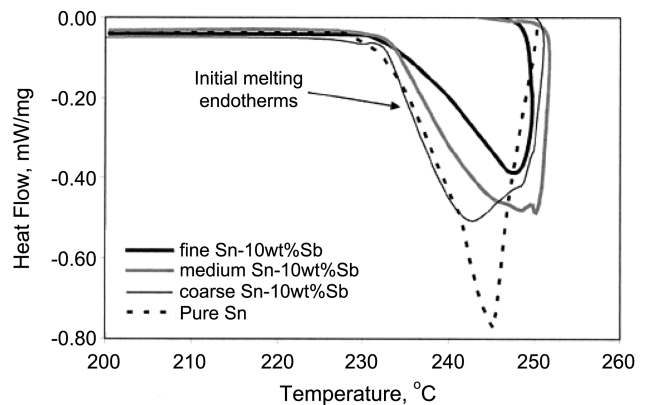


**Fig. 3.** Microstructure of a Sn/10 wt.%Sb solder paste (a) heated to 241°C and then cooled to room temperature, (b) heated to 247°C and then cooled to room temperature (note that the dark regions in the center of the Sb particles are shallow pores created by over-etching of the (Sb) core of the particles), and (c) heated to 252°C, held for 5 min, and then cooled to room temperature<sup>[12]</sup>.

솔더링 공정에서는 상대적으로 용점이 낮은 Sn의 용점에서부터 용융이 시작되나, 이 과정에서 합금화가 충분히 이루어진다면 2차 공정에서는 그 용점이 원료 분말의 합금 조성 부근까지 상승하여 고온 솔더의 특성을 나타내는 장점을 유도할 수 있다.

페이스트 내 플럭스의 세기, 즉 활성도가 초기 용융 및 페이스트 내 순수 원소 분말의 상호확산 반응에 미치는 영향을 관찰한 결과, 어느 수준 이상의 충분한 활성도를 가지는 플럭스를 적용할 경우에서만 Sn과 Sb 사이의 상호 확산이 발생하여 충분한 합금화가 이루어짐을 보여주었다. 그림 3은 Sn/Sb (10 wt.%) 혼합 솔더 페이스트를 특정 온도까지 승온, 유지하여 냉각한 경우 관찰된 합금의 미세구조 변화를 보여준다. 그림 3의 (a)와 같이 241°C까지 가열 후 냉각시킨 샘플은 Sn-rich 상의 용융이 발생, Sb 입자를 둘러싸면서 부분적으로 솔더 조직을 연결시켜 반연속적인 기지 구조를 형성하는 것이 관찰되었다. 그러나 이 경우는 가열 피크 온도 및 유지 시간이 충분치 않아 Sb 입자의 core와 Sb 입자 주위에 두껍게 성장한 β 상이 관찰되어 원하는 수준까지 충분한 반응이 일어나지 않았음을 관찰할 수 있었다. 사진에서 β 상은 SnSb 금속간 화합물을 나타낸다. 247°C까지 가열 후 냉각시킨 샘플(그림 3의 (b))은 거의 완전히 치밀한 미세구조가 관찰되었으며, 미반응 Sb 입자와 β 상의 분율을 크게 감소시켰음을 알 수 있었다. 252°C까지 가열 후 5분간 유지한 다음 냉각시킨 샘플(그림 3의 (c))은 거의 완전히 용융되어 샘플 내에서 어떠한 Sb-rich 입자들이 관찰되지 않았으며, 그 미세구조도 제1의 셀(primary cell)과 용질 편석(solute segregation)으로 구성되는 전통적인 주조 미세조직과 유사한 특성이 관찰되었다.

저자는 또한 상기 TLP 공정에서 Sn 분말의 크기에 따른 영향을 관찰해 보았는데, 그림 4는 Sn 입자들의 크기에 따른 Sn/Sb(10 wt.%) 페이스트의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 가열 시 흡열 피크의 변화를 보여준다. 그 결과 Sn 분



**Fig. 4.** Initial melting endotherms for Sn/10 wt.% Sb solder pastes made with 25% DMA as a function of the powder size used in the mixture. Samples were heated to 252°C and isothermally held for 5 min<sup>[12]</sup>.

말의 크기가 증가할수록 흡열 피크의 시작 온도가 감소하고, 용융 흡열량이 증가하는 경향이 관찰됨으로써 큰 Sn 분말을 사용하는 조건은 승온 과정에서 고상 확산 반응을 억제시켜 낮은 리플로우 온도 조건에서도 액상의 양 및 액상에 의한 합체(consolidation) 현상을 증가시키고, 고온으로의 용접 전이 정도를 증가시키는 등 저온의 리플로우 공정 및 고온의 변환 용접 특성 구현에 긍정적인 영향을 주는 것으로 분석되었다. 그러나 Sn/10Sb 무연 솔더 페이스트의 TLP 공정은 재용융 시작 온도가 238~239°C 부근으로 Sn-10Sb 합금의 용접보다 약 3~4°C 가량 낮고, 비교적 균일한 미세조직을 얻기 위해서는 최소 5분 이상의 반응 시간이 필요하다는 점에서 실용화 경쟁력은 부족한 것으로 분석되었다.

이 외에도 Sn-10Sb에 1~3 wt.%의 Bi를 첨가하여 합금의 기계적 특성을 보다 향상시키기 위한 연구도 시도된 바 있으나<sup>[3]</sup>, Sn-Sb계 조성은 그 용접이 충분히 높지 않아 고온 솔더로의 적용 가능성은 여전히 매우 제한적이다.

### 3. CuAlMn 입자 함유 Bi 복합솔더 조성

271°C의 용점을 가지는 Bi 원소는 고온용 Pb-free 솔더의 대표적 후보 재료이다. Y. Yamada 등은 고온 구동하는 파워 반도체 소자의 접합용으로 Bi 기지에 CuAlMn 금속간 화합물 입자가 첨가된 고온 복합(composite) 솔더를 제안하였다<sup>[3]</sup>. 이러한 조직은 고온 솔더 재료 후보로 가장 단순한 조성인 순수 Bi에서 관찰될 수 있는 취성과 같은 기계적 특성을 향상시키는 목적으로 검토되었는데, 즉 CuAlMn 입자의 마르텐사이트 변태를 통하여 솔더 조인트에 생성되는 열응력을 경감시키고자 하였다. 이때 적용된 CuAlMn 입자의 조성은 Cu-23Al-2Mn이었다. Cu-23Al-2Mn 입자는 가스 atomizing 공정으로 제조

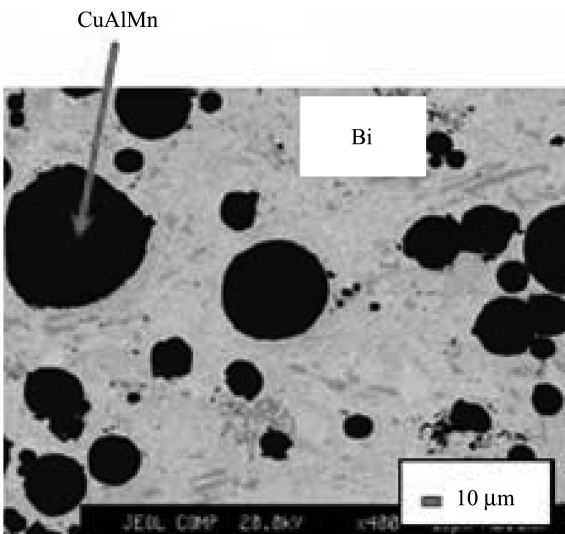


Fig. 5. Cross sectional microstructure of the fabricated Bi+CuAlMn solder<sup>[3]</sup>.

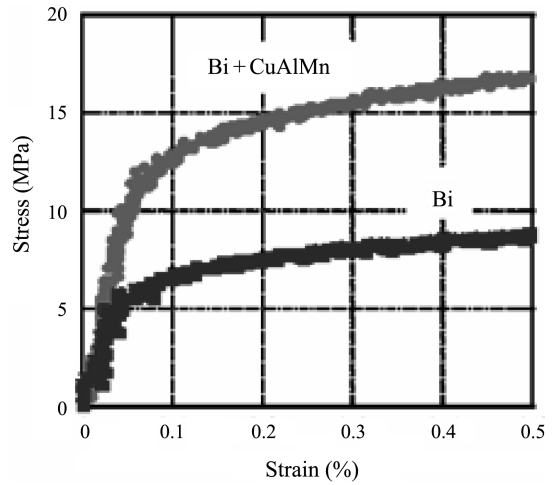


Fig. 6. Stress and strain curve of solders showing the comparison between pure Bi and Bi+CuAlMn solder at 25°C<sup>[3]</sup>.

하여 Ni로 무전해 도금한 후 진공 중에서 용융 Bi와 혼합하였다. 그림 5는 이러한 공정으로 제조된 CuAlMn 입자 함유 Bi 솔더의 미세조직을 보여준다. 10~70 μm의 불규칙한 크기의 Cu-23Al-2Mn 입자들이 Bi 기지 내에 분포하고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 순수 Bi 솔더와 CuAlMn 입자를 포함하는 Bi 솔더의 인장시험 결과를 비교하여 보여준다. CuAlMn 입자를 포함하는 Bi 솔더의 경우 인장 강도 등의 기계적 특성이 약 2배 가량 향상되었음을 알 수 있다. 솔더 재료의 기계적 특성은 온도에 매우 민감하게 의존하게 되는데, 이 재료의 경우 195°C에서도 약 10 MPa의 인장 강도값을 유지하여 고온용 솔더로서의 가능성이 관찰되었다. 그러나 이러한 가능성과는 달리 열사이클링을 통한 신뢰성 측정 결과, 칩과 기판의 열팽창계수를 유사하게 맞춘 조건에서는 충분한 신뢰성 특성을 나타내었지만, 일반적인 경우에는 200cycle을 견디지 못하는 취약한 솔더 접합부 특성이 관찰되었다.

한편 제조 CuAlMn 입자 함유 Bi 솔더를 Cu 기판 상에서 330°C의 온도로 60초간 리플로우 솔더링을 실시한 결과, 계면 반응층이 관찰되지 않았다. 그러나, Ni 기판 상에서는 약 10 μm 두께의 NiBi<sub>3</sub> 층을 형성함을 관찰할 수 있었다.

이상의 결과로 볼 때 CuAlMn 입자 함유 Bi 솔더는 Bi계 솔더 재료의 대표적 단점들인 낮은 전기전도도 및 젖음성의 개선이 이루어지지 않았다는 점과 열사이클에 따른 응력 노출 조건에서의 낮은 신뢰성을 나타냈다는 점에서 큰 문제점을 지니고 있는 것으로 판단된다. Bi계 솔더의 단점 개선에 관한 연구는 다음 절에서 논의될 것이다.

### 4. Bi-Ag계 조성

Bi-Ag 공정 시스템은 260°C를 상회하는 우수한 용점(Bi-

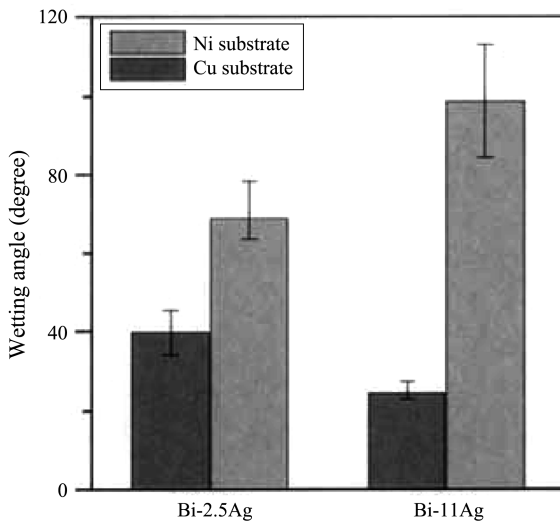


Fig. 7. Contact angles of molten Bi-Ag alloys on different substrates at 340°C<sup>[15]</sup>.

2.5Ag의 공정 조성의 경우 262.5°C 공정점을 가짐) 특성과 Pb-5Sn과 유사한 정도값, 그리고 비교적 저렴한 합금 가격 등 무연 고온 솔더 조성으로서 많은 정점을 가진다<sup>[15]</sup>. 그러나 이 시스템은 Bi 원소의 영향으로 열 및 전기전도와 젖음성 측면에서 큰 문제를 지니고 있어 이를 향상시킬 수 있는 원소와의 합금화가 필요한데, Ag 원소의 함량 증가가 그 일차적인 대안으로 고려된 바 있다<sup>[5,14]</sup>. 예상할 수 있듯이 Ag의 함량이 증가할수록 전기전도도가 향상되는 경향을 보여주는데, Ag 함량을 11%까지 증가시킨 Bi-11Ag 조성의 전기전도는 86.5 μΩcm로 Bi-2.5Ag의 116.5 μΩcm보다 약 25% 개선된 결과를 나타내었다<sup>[14]</sup>.

이러한 특성 변화를 바탕으로 J. -M. Song 등은 Bi-11Ag 및 Bi-2.5Ag 조성 솔더의 계면 반응 특성과 접합 강도에 대한 연구를 실시하였다<sup>[15]</sup>. 그림 7은 340°C에서의 1분간 리플로우 솔더링시킨 후 측면 이미지 촬영을 통해 측정된 젖음각의 변화를 보여준다. Cu 기판 사용 조건이 Ni 기판의 경우보다 우수한 젖음성을 나타냈으며, 높은 Ag 함량의 Bi-11Ag 솔더 적용 시 Cu 기판에서의 젖음 특성은 향상되었으나, Ni 기판에서는 오히려 젖음성이 감소되는 경향을 보여주었다.

그림 8은 350°C에서 1분간 리플로우 솔더링을 시행한 후 관찰한 Bi-11Ag/Cu 계면의 미세구조를 보여준다. 솔더 내부로 불규칙하게 분포된 대형의 Ag-rich 석출상들이 관찰되었으며, Cu-35Bi-5Ag 조성의 침상형 Cu-rich 상도 솔더 내에 형성되었음이 관찰되었다. 한 가지 특이한 점은 계면 반응층이 관찰되지 않은 대신 용융 솔더가 Cu의 결정립계 사이로 침투한 형태의 grooving 현상이 관찰되었다는 점이다. 이러한 grooving 현상은 솔더/기판 조인트의 계면 접합, 즉 기계적인 접합 강도 형성에 매우 중요한 역할을 하며, Bi 내 Ag의 첨가는 grooving 현상이 현저해지는데 영향을 미치는 것으로 분석되었다.

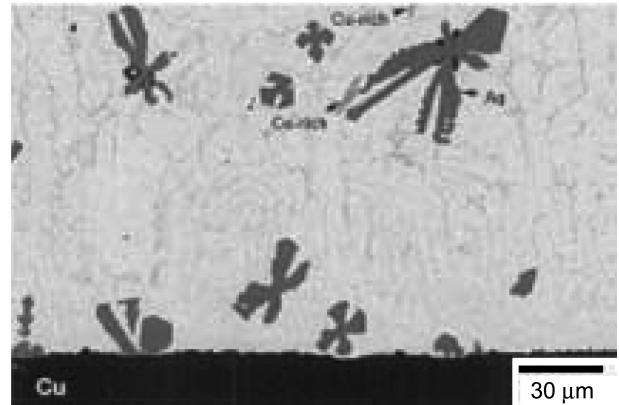


Fig. 8. Structural feature of the Bi-11Ag/Cu interface after reaction 350°C for 1 min<sup>[15]</sup>.

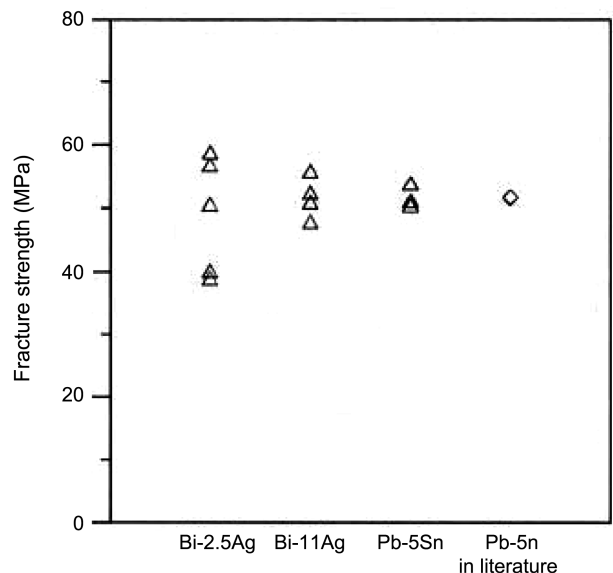
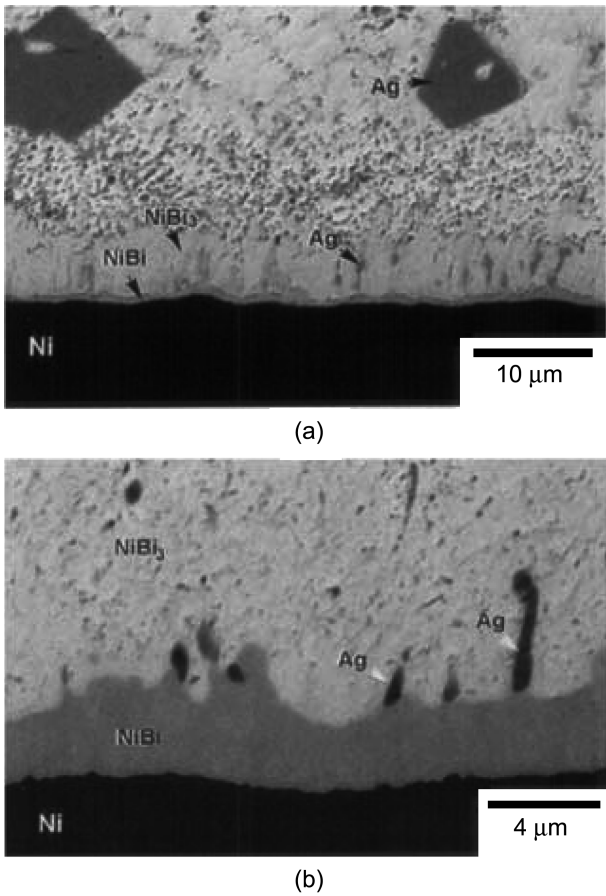


Fig. 9. Tensile strength of Bi-Ag/Cu and Pb-5Sn/Cu joints. Tensile data of Pb-5Sn/Cu joint from Quan *et al.*<sup>[19]</sup> are listed for comparison<sup>[15]</sup>.

그림 9는 Cu 기판 상에서 350°C의 온도로 1분간 솔더링된 솔더 조인트에서 솔더 조성에 따른 인장 강도값을 비교한 결과이다. Bi-Ag계의 평균 접합 강도값은 Pb-5Sn 조성에 유사하였다. 아울러 Bi-11Ag/Cu 접합부의 파단이 솔더 내부에서 일어나는 것으로 관찰되어 계면 반응층의 부재에 따른 직접적인 접합부 특성의 저하는 관찰되지 않았다. 그러나 Bi-2.5Ag 조성의 경우 Bi-11Ag에 비해 파면이 일정하지 않으면서 접합 강도값의 편차가 크게 관찰되었는데, 낮은 접합 강도값을 나타내는 경우 인장시험 후 파단이 솔더/Cu 계면에서 일어나는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과의 원인은 Bi-2.5Ag 조성의 경우가 Bi-11Ag에 비하여 Cu의 결정립 grooving 현상이 보다 현저하게 감소했기 때문으로 분석되었다.

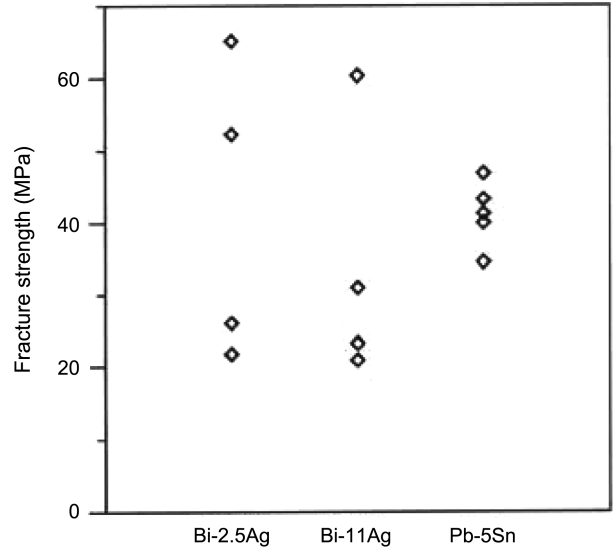
그림 10은 350°C에서 1분간 리플로우 솔더링을 시행한 후



**Fig. 10.** Structural feature of the Bi-11Ag/Ni interface after reaction at 350°C for (a) 1 min showing that cellular NiBi<sub>3</sub>, layer-like NiBi, and trapped Ag could be observed; and (b) 5 min indicating that the NiBi layer became thicker with a prolonged reaction<sup>[15]</sup>.

관찰한 Bi-11Ag/Ni 계면 미세조직을 보여준다. 솔더 내부에서는 불규칙한 크기와 분포를 가지는 각형의 Ag 입자들이 관찰되었고, 계면 반응층 위로는 매우 미세한 공동(void)들이 관찰되었다. 또한 계면에서는 1 μm 보다 얇은 두께의 NiBi 층과 긴 섬 모양의 Ag 상이 NiBi<sub>3</sub> cell의 경계 사이에 함유된 조직이 관찰되었다. 이러한 NiBi<sub>3</sub> 상의 많은 부분은 응고 과정에서 석출 형성된 것으로 분석되었다. 또한 이 연속적인 NiBi 층은 NiBi<sub>3</sub>와 Ni 사이의 고상 반응에 의해 생성되는 것으로 관찰되었다. 이러한 계면 반응층은 약 10 μm 두께의 NiBi<sub>3</sub> 층만 관찰되는 Bi-2.5Ag/Ni 시스템과는 다른 결과이다. C. R. Kao 등은 용융 Bi와 Ni 기판의 반응으로 계면에 생성되는 NiBi<sub>3</sub> 층은 치밀하지 않은 것으로 보고한 바 있다<sup>[16]</sup>. 솔더링 반응 시간이 5분으로 증가될 경우 NiBi층은 4 μm까지, NiBi<sub>3</sub> 층의 두께는 약 20 μm까지 성장하였으며, 긴 섬 형태의 Ag 상은 NiBi 층과 NiBi<sub>3</sub> 층 계면 사이에 잔존하는 것으로 관찰되었다.

그림 11은 Ni 기판 상에서 350°C의 온도로 1분간 솔더링된 솔더 조인트에서 솔더 조성에 따른 인장 강도값을 비교한 결



**Fig. 11.** Tensile strength of Bi-Ag/Ni and Pb-5Sn/Ni joints<sup>[15]</sup>.

과이다. Bi-Ag/Ni 시스템은 20부터 60MPa까지 그 값의 편차가 매우 컸으며, 그 파면 역시 취성파괴 현상을 나타내었다. 특히 접합 강도값이 낮았던 샘플의 경우 Bi-2.5Ag/Ni 시스템은 파단면에서 매우 다양한 크기의 등근 공동들이 관찰되어 강도값의 직접적인 저하 원인으로 분석되었으며, Bi-11Ag/Ni 시스템은 Ni 층 위에 NiBi nodule이 다소 붙어있는 형태의 취성파괴 파면이 관찰되었다. 이는 계면의 Ni-Bi 금속간 화합물들이 파단 현상에 있어 매우 중요한 역할을 수행하는 것으로 분석될 수 있다. 즉, Bi-2.5Ag/Ni 조인트의 경우 NiBi<sub>3</sub> 층의 전면에서부터 파단이 시작되었으므로, NiBi<sub>3</sub> 층과 Bi base 기지 솔더 간의 접합 강도가 솔더 접합부의 강도에 결정적인 영향을 주게 될 것이다. 또한 Bi-11Ag/Ni 조인트의 경우와 같이 계면에 NiBi 층이 형성된다면 크랙은 이 NiBi 층과 Ni 기판 사이를 따라 전파되어 관찰되어 취성이 강한 NiBi 층의 형성이 솔더 접합부 강도를 저하시키는 직접적인 원인으로 분석되었다.

Bi-Ag 합금, 특히 Bi-11Ag 조성의 경우 Cu 기판에 솔더링 시 개선된 전기전도도와 젖음 특성을 나타내었으며, 솔더링 후에도 비교적 안정된 미세조직 특성과 Pb-5Sn 솔더에 유사한 접합 강도값을 나타내어 고온 솔더로 적용 가능한 후보 조성으로 분석되었다. 그러나 Ni 기판에 솔더링 시에서는 젖음 특성이 더욱 악화되고, 솔더링 후 연속적으로 취성이 강한 계면 반응층이 생성된다는 점에서 접합부 신뢰성 문제를 야기시킬 수 있으므로 이에 대한 새로운 해결방안이 요구된다.

### 5. Bi-Cu-X(Sb, Sn, Zn)계 조성

Bi base 솔더 재료의 취성 및 약한 접합 강도 특성은 이 합금의 실용화를 방해하는 또 다른 대표적 문제점들이다<sup>[5,17]</sup>. 따라서 Y. Takaku 등은 Thermo-Calc 또는 Pandat와 같은 소프트

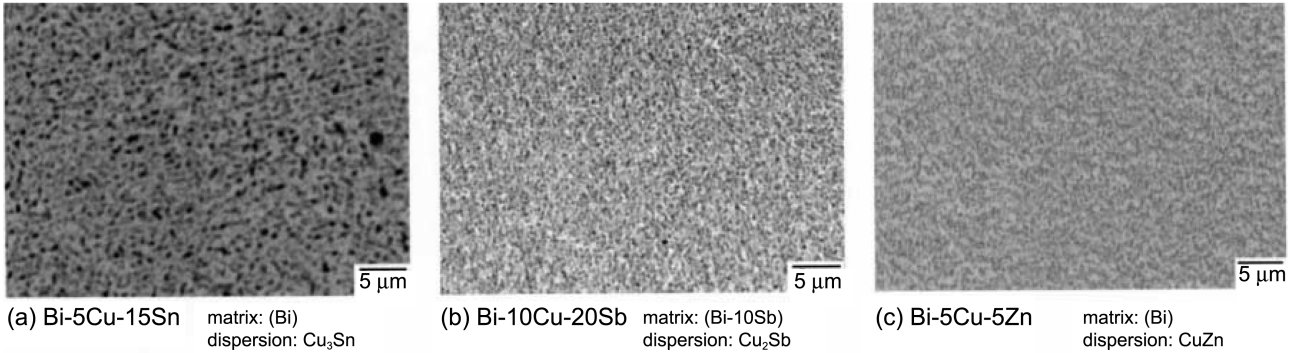


Fig. 12. Microstructure of melt-spun sheet of (a) Bi-5Cu-15Sn, (b) Bi-10Cu-20Sb, and (c) Bi-5Cu-5Zn alloys<sup>[4]</sup>.

웨어와 데이터베이스를 사용하여 응고 시뮬레이션 및 용융 상의 특성 예측을 수행하여 기계적 특성이 개선된 합금 설계를 수행하였다<sup>[4]</sup>. 즉, miscibility gap을 가지는 Bi-Cu-X(Sb, Sn, Zn) 시스템으로부터 급랭을 통하여 특정한 미세구조를 형성함으로써 Bi 기반 솔더 합금의 기계적 특성을 보완하고자 하였으며, 이를 상용화 관점에서 관찰하였다.

Bi-35Cu-15Sn, Bi-10Cu-20Sb 및 Bi-5Cu-5Zn 합금의 DSC 측정을 실시한 결과, Bi-35Cu-15Sn와 Bi-5Cu-5Zn 합금의 1차 흡열피크 시작온도가 Bi 기지의 용점 부근인 270°C에서 관찰된 반면, Bi-10Cu-20Sb는 290°C에서 1차 흡열피크를 나타내었다. 이는 Sn, Sb, Zn의 첨가 원소 중 Bi 기지와 혼합되는 원소가 Sb이며, 그 결과 Bi-10Sb 조성의 기지가 형성되었기 때문이다. 이는 Bi-Cu-Sb 합금 솔더에서 Sb 함량에 따라 용융 시작 온도를 효과적으로 조절할 수 있음을 의미한다고 하겠다. 한편 Bi-10Cu-20Sb 조성의 경우 그 흡열피크의 꼬리가 377°C 까지 이어지는 것이 발견되는데, 이는 Sb의 첨가에 의해 용융 온도 범위, 즉 pasty range가 확대되었기 때문으로 Sb 첨가에 의한 반대 급부적인 부정적인 특성으로 분석되었다.

그림 12는 melt-spinning법으로 급랭된 박판(sheet)의 미세구조를 보여준다. Bi-5Cu-15Sn, Bi-10Cu-20Sb 및 Bi-5Cu-5Zn 조성 모두 Bi base 솔더 기지 내에 Cu-X 금속간 화합물 입자가 미세하게 분산된 in-situ 복합 솔더의 미세구조를 나타내었는데, 입자의 평균 크기는 약 0.5 μm 이내로 매우 미세하였다. 또한 Cu-X 입자의 크기와 분율은 첨가 Cu 및 X 원소의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주었으며, 특히 Bi-Cu-Sn 조성에서 Sn의 함량이 18 wt.% 이상이 될 경우에는 입자의 크기가 약 3 μm까지 성장하는 부정적인 결과가 관찰되었다. Sn을 함유하는 복합 솔더 조성에서 그 내부 입자 조성에 Sn이 포함되는 경우 입자의 크기가 민감하게 성장하는 현상은 다른 논문에서 이미 자세히 보고된 바 있다<sup>[18]</sup>.

그림 13은 Bi base 기지의 용점인 270~304°C보다 높은 온도에서 Cu 또는 Ni 기판을 사용하여 수행된 Bi-10Cu-20Sb 합금의 솔더링 후 계면 반응부를 관찰한 backscattered electron (BSE) 이미지를 보여준다. Cu 기판에서는 Cu<sub>2</sub>Sb, Cu<sub>4</sub>Sb 금속

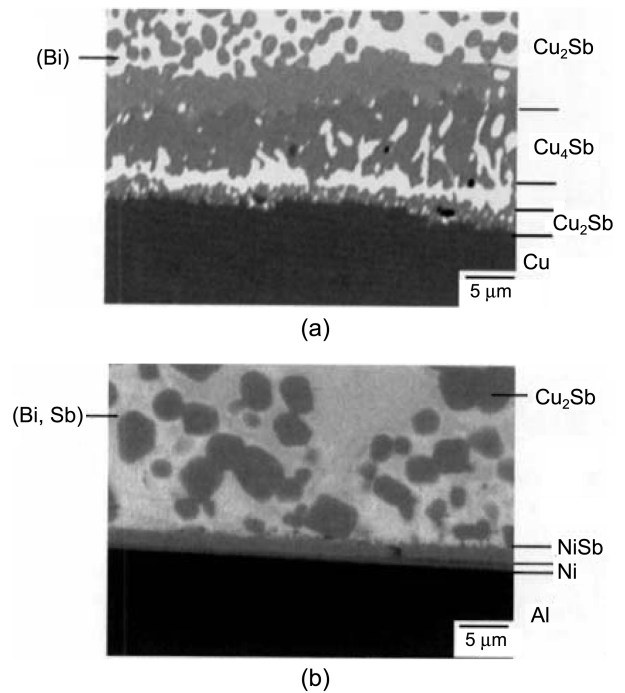


Fig 13. Microstructure at interface of (a) Bi-10Cu-20Sb/Cu and (b) Bi-10Cu-20Sb/Ni plated on Al soldered at 673K for 60 sec<sup>[4]</sup>.

간 화합물층이, Ni 기판에서는 NiSb 금속간 화합물층이 계면에 각각 형성되었다. 미세조직 사진에서 관찰되듯이 Ni 기판 사용 조건에서의 계면 반응층이 단순하고 그 두께가 훨씬 얇아 취성이 적은 우수한 접합부 특성을 나타낼 것으로 예상되었다. 한편 그림 13에서와 같이 리플로우 솔더링에서의 응고 과정 후에는 솔더 내 Cu<sub>2</sub>Sb 금속간 화합물 입자가 약 5 μm까지 크게 성장한 미세조직이 관찰되었는데, 이는 Ostwald ripening 및 공랭 효과 때문인 것으로 분석되었다. 한편 Bi-20Cu-10Sn 및 Bi-5Cu-5Zn 조성 합금의 솔더링 시 계면에 형성된 금속간 화합물층의 조성은 표 1과 같다.

270~304°C의 용점을 가지는 Bi-Cu-X계 중 특히 Bi-Cu-Sb 조성은 그 용융 시작 온도를 Pb-5Sn 또는 Pb-10Sn 솔더의 용

**Table 1.** Intermetallic compound(IMC)s precipitated at the interface between Bi-Cu-X (X=Sb, Sn, and Zn) Sheet solders and Cu or Ni substrates soldered at 673K for 60 sec<sup>[4]</sup>.

| Alloy Composition<br>(Mass %) | Substrate                              |                                 |
|-------------------------------|--|---------------------------------|
|                               | Cu                                     | Ni                              |
| Bi-20Cu-10Sn                  | Cu <sub>3</sub> Sn                     | Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> |
| Bi-10Cu-20Sb                  | Cu <sub>4</sub> Sb, Cu <sub>2</sub> Sb | NiSb                            |
| Bi-5Cu-5Zn                    | CuZn                                   | NiZn <sub>3</sub>               |

점과 유사하게 조절할 수 있고, 우수한 성능의 플럭스 사용 시 충분한 솔더링 접합을 이룰 수 있다는 점에서 현재까지 보고된 고온용 무연 솔더 조성 중 가장 우수한 특성을 가지는 것으로 평가되었다. 그러나 솔더링 시의 일반적인 공랭 조건에서는 조직의 미세화를 확보할 수 없기 때문에 피로수명이 크게 향상되는 복합 솔더의 장점을 확보할 수 없을 것으로 예측되었으며, Ni 기판에 비해 Cu 기판과의 반응 조건에서는 미세 조직적으로 응력 집중에 취약한 계면 구조를 형성하였다. 따라서 앞으로 플럭스 성분과 따른 솔더링성(solderability)의 향상 정도 및 솔더 접합부의 신뢰성에 대한 연구가 추가적으로 요구된다고 하겠다.

## 6. 기타 조성

T. Shimizu 등은 high-Pb 솔더의 용점에 근접한 우수한 용융 범위(349~347°C)를 가지는 Zn-Al base의 다원 합금계 조성, 즉, Zn-4Al-3Mg-3Ga 조성을 제안하였다<sup>[2]</sup>. 그러나 이 합금은 연성이 부족하고, 젖음 특성 및 내산화 특성이 부족한 것으로 알려져 있어 이에 대한 개선이 요구된다. 또한 Zn계 솔더 사용 시 일어날 수 있는 galvanic 부식 현상 및 부식 억제법에 대한 연구도 병행하여 진행되어야 할 것으로 생각된다. Al base 합금도 일부 파워 소자의 솔더링용 재료로 사용되어지고 있는데, 오랜 기간 솔더 재료로 사용된 바 있어 가능성 있는 Pb-free 솔더 후보로 고려되고 있지만, 높은 용점으로 인하여 일반적인 고분자 기판 재료에는 적용 불가능한 것으로 분석되었다.

## 7. 결 론

본 논문에서는 고온용 무연 솔더와 관련하여 최근에 이루어진 대표적인 연구 결과들이 리뷰되었다. 여러 우수한 특성에도 불구하고 Sn-Sb계 조성은 그 용점이 충분히 높지 않아 고온 솔더로의 적용 가능성이 여전히 매우 제한적이며, CuAlMn 입자 함유 Bi 솔더는 여러 문제점을 포함하고 있어 상용 솔더로는 매우 부적합함을 관찰할 수 있었다. 한편 Bi-11Ag 조성의 경우 Cu 기판 사용 조건에서 고온 솔더로 적용 가능성이 관찰되었으며, Bi-Cu-Sb 조성은 보고된 가장 우수한 특성의 고온용 무연 솔더 합금으로 평가되었으나, 두 조성 모두 보다 다양한 신뢰성 평가 결과와 적용 플럭스의 최적화

연구가 필요하다.

최근 유도 용해로를 사용한 정밀 주조 기술의 발달이 다원계 솔더 조성의 제조를 위한 기반 기술로 자리 잡아가고 있기 때문에 앞으로의 고온용 무연 솔더의 연구 동향은 Bi-Cu-X계 및 Zn계의 다원계 솔더 조성의 개발 방향으로 진행될 것으로 예상된다. 즉, 솔더의 내산화 특성을 위하여 P, Ge, Ga, Al, Si 등의 원소를, wettability 향상을 위하여 Ag, In 등을, 계면반응 특성 향상 위하여 Zn, Mn, Ni, Sb, Co, Fe, Ti, Cr, Pd, Bi, 희토류 금속 등을, 용점 강화를 위하여 Bi, In 등이 첨가된 합금 개발이 동시다발적으로 수행될 것으로 예상된다.

## REFERENCES

1. S. K. Kang, P. A. Lauro, D.Y. Shih, D. W. Henderson, and K. J. Puttlitz, *IBM J. Res. & Dev.* **49**, 607 (2005).
2. T. Shimizu, H. Ishikawa, J. Ohnuma, and K. Ishida, *J. Electron. Mater.* **28**, 1172 (1999).
3. Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, Y. Nishibe, I. Ohnuma, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Microelectronics Reliability* **46**, 1932 (2006).
4. Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, Y. Yamada, Y. Yagi, Y. Nishibe, and K. Ishida, *Electron. Mater.* **35**, 1926 (2006).
5. J. H. Kim, S. W. Jeong, and H. M. Lee, *Mater. Trans.* **43**, 1873 (2002).
6. R. Mahmudi, A. R. Geranmayeh, and A. Rezaee-Bazzaz, *Mater. Sci. Eng. A* **448**, 287 (2007).
7. T. G. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* **283**, 266 (2000).
8. R. C. Gifkins, *Metall. Trans.* **7A**, 1225 (1976).
9. M. F. Ashby and R. A. Verrall, *Acta Metall.* **21**, 149 (1973).
10. M. Fujiwara and M. Otsuka, *Mater. Sci. Eng. A* **319-321**, 929 (2001).
11. M. D. Mathew, H. Yang, S. Movva, and K. L. Murty, *Metall. Mater. Trans.* **36A**, 99 (2005).
12. S. F. Corbin, *J. Electron. Mater.* **34**, 1016 (2005).
13. M. Kamal and E. Gouda, *Radiation Effects and Defects in Solids* **161**, 427 (2006).
14. J. M. Song, H. Y. Chuang, Z. M. Wu, and G. W. Lee, *J. Taiwan Vacuum Society* **18**, 8 (2006).
15. J.-M. Song, H.-Y. Chuang, and Z.-M. Wu, *Electron. Mater.* **35**, 1041 (2006).
16. C. R. Kao, *Mater. Sci. Eng. A* **238**, 196 (1997).
17. J. N. Lalena, N. F. Dean, and M. W. Weiser, *J. Electron. Mater.* **31**, 1244 (2002).
18. S. M. L. Sastry, D. R. Frear, G. Kuo, and K. L. Jerina, *The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading* (eds., F. G. Yost, F. M. Hosking, and D. R. Frear), pp. 299-352, Van Nostrand Reinhold, NY (1993).
19. L. Quan, D. Frear, D. Grivas, and J. W. Morris, Jr., *J. electron. Mater.* **16**, 203 (1987).