

무연솔더합금

이호영

서울대학교 기계항공공학부

Lead-free Solder Alloys

H. Y. Lee

School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University,
 Seoul 151-742, Korea

Abstract

As the environmental regulation worldwide emerges, most notably in Europe and Japan, the elimination of Pb usage in electronic assemblies has been an important issue for microelectronics assembly due to the inherent toxicity of Pb. This has provided an impetus towards the development of Pb-free solders. A major factor affecting alloy selection is the melting point, since this will have a major impact on the other polymeric materials used in microelectronic assembly and encapsulation. Other important manufacturing issues are cost, availability, and wetting characteristics. Reliability related properties include mechanical strength, fatigue resistance, coefficient of thermal expansion and reactivity with substrate. In this article, Pb-free solder alloys have been proposed so far have been reviewed and are summarized.

Keywords : Pb-free Solders, properpres of solder alloys

1. 서 론

정보통신산업의 급속한 발전으로 정보통신기기는 소형화, 경량화, 다기능화되고 있다. 정보통신기기의 소형화에는 마이크로 접합기술이 일조하고 있으며, 마이크로 접합기술의 핵심은 저융점 재료인 솔더를 이용한 마이크로 솔더링이다. 솔더링에 사용되는 솔더로는 주로 Pb-Sn계 합금(특히 Sn-37% Pb)이 사용되어 왔다. 그 이유는 이 합금이 전기적,

화학적, 물리적, 열적, 기계적 성질이 다른 재료에 비하여 우수하였기 때문이다. 그러나 수명을 다한 전자기기가 폐기되어 땅속에 매립되면 접합에 사용된 Sn-37Pb 솔더의 Pb성분이 이온상태로 용출되기 때문에 납(鉛, Pb (lead))의 사용은 심각한 환경오염문제를 유발하는 문제를 발생시킨다. 따라서 납을 사용하지 않는 솔더링 공정이 요구되고 있으며, 이는 곧 납을 함유하지 않는 솔더의 개발요구로 이어지게 되었다.

Received May 20, 2002. 6. 21

납을 포함하지 않는 무연(無鉛, Pb(lead)-free) 솔더의 개발에 대한 연구는 1990년대 초부터 유럽과 미국에서 진행되어 왔으나, 환경규제가 매우 빠르게 진행되고 있어, 향후 전기기계류 등에 크게 영향을 미칠 것으로 보인다. 2004년부터 가전제품의 리사이클링은 90%를 유지하여야 한다는 유럽(EU)의 환경규제는 실제적으로 가시화 되고 있다.

본 고에서는 지금까지 여러 문헌에 발표된 무연솔더합금의 종류와 특성에 관하여 간략하게 소개하고자 한다.

2. 솔더 및 솔더링

진공관부터 시작하여 최근의 초고밀도 집적회로(VLSI)에 이르기까지 반도체 칩의 설계 및 제작 수준은 점점 발전속도를 가속화하여 급속한 발전을 거듭하고 있다. 그리하여 세탁기, 냉장고, TV 등의 가전제품 뿐 아니라 1 GHz급 CPU를 장착한 고성능 PC의 등장, 이동통신을 비롯한 통신기기의 발달로 우리의 생활을 더욱 편리하게 해주고 있다. 그런데 칩의 속도가 빨라질수록 칩과 기판을 연결해주고 칩을 보호하고 지탱해주는 패키지 단계에서의 신호 및 전력전달에 있어서의 지연이 심각한 문제로 제기되고 있어 칩과 기판, 기판과 보드를 연결해주는 패키징 기술의 발전이 시급한 당면과제가 되고 있다.

일반적으로 칩과 부품을 접합하는 방법에는 WB(Wire Bonding), TAB(Tape Automated Bonding), Flip Chip Bonding이 있는데, WB, TAB에 비해 Flip Chip Bonding은 칩과 기판간의 Interconnection Distance가 작고, 면적을 통한 접합이 가능하므로, 높은 I/O(Input/Output) 밀도를 가져서 좀더 나은 성능을 보장받을 수 있게 되었다. 이러한 Flip Chip Bonding에 널리 쓰이는 접합방법 중에 하나가 솔더합금을 이용한 솔더링 접합방법이다.

솔더링이란 용융상태의 재료로 고체를 접합하는 과정으로 이때 사용되는 솔더는 450°C이하의 용점을 가지는 재료를 총칭한다. 실제로 전자 산업에서

솔더라 하면, 전자 기판에서 칩과 부품간의 접합을 위한 것으로 한정하여 일컫는다.

Fig. 1에는 여러 가지 종류의 솔더가 쓰인 모습을 도식적으로 보여주고 있으며, 그 아래에 각각의 솔더에 대한 설명을 덧붙였다.

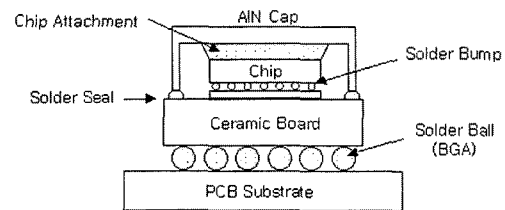


Fig. 1 Various solder alloys in a package on PCB board.

1) Solder Ball (BGA)

반도체 모듈을 PCB 기판에 기계적, 전기적으로 연결하는 역할을 하며, 높은 전기전도도, 자기배열기능(self alignment) 등의 성질이 요구된다. 현재 용점 183°C의 Sn-37Pb 솔더가 주로 사용되고 있다.

2) Solder Bump (Flip Chip)

반도체 칩을 기판에 기계적, 전기적으로 연결하는 역할을 한다. 요구되는 성질로는 높은 전기전도도, 자기배열기능, 고용점 등이 있다. 현재 용점 310°C 정도의 Pb-5Sn, Pb-3Sn 솔더가 주로 사용되고 있다.

3) Solder Seal

반도체 칩을 습기로부터 보호하는 역할을 한다. 따라서 습기에 대한 저항성이 요구된다. 현재 용점 250°C 이상의 Sn-Pb, Au-20Sn 솔더가 주로 사용된다.

4) Chip Attachment

반도체 칩을 기계적으로 지탱하며 발생하는 열을 외부로 제거하는 역할을 한다. 높은 열전도도, 열피로저항성, chip과 비슷한 열팽창계수 등이 요구된다. 현재 용점 300°C 이상의 Au-Si계 솔더 등이 사용되고 있다.

2.1 솔더의 요구조건

일반적으로 솔더합금은 적당한 용점을 가져야 하고, 일정수준이상의 전기적 기계적 성질을 가져야 하며, 젖음성(wettability)이 좋아 솔더링시 젖음(wetting)이 잘 일어나야 한다. 이 밖에 단가(cost), 금속간 화합물 형성성, 환경친화성, 재활용성 등도 중요하다. 솔더합금에 요구되는 성질을 표 1에 정리하여 나타내었다¹⁾. 기계적강도, 피로저항성, 열팽창 계수 그리고 금속간 화합물의 형성은 신뢰성과 관련된 성질이다.

솔더합금의 선택에 중요한 영향을 미치는 주된 인자는 용점인데, 이는 패키지가 여러 종류의 고분자 재료로 구성되어 있기 때문에 고분자 재료가 열적손상을 받지 않는 온도 이하에서 솔더합금이 녹을 수 있어야 하기 때문이다.

2.2 무연솔더에 대한 요구

현재까지는 Pb-Sn계 공정 솔더가 솔더링 특성이 우수하여 널리 사용되어 왔으나, 최근 Multi-Chip Module등의 Packaging 기술 발달로 인해 고융점 솔더를 비롯한 다양한 종류의 솔더합금 개발 또한 요구되고 있으며, 최근 이러한 솔더 및 기타 전자 부품 등에 함유되어 있는 납(Pb)의 유독성으로 인해 납을 함유하지 않은 솔더의 개발이 요구되고 있다.

실제로 선진국에서는 납의 사용을 규제하는 입법이 추진되고 있는데, 미국에서는 미 환경보호국

(EPA)을 중심으로 가솔린, 수도관, 페인트 등의 소비재로부터 납을 제거하는 활동을 벌이고 있으며, 전자 제품에 관해서는 뉴저지 등을 포함한 몇몇 주에서 납 오염을 줄이기 위해 소비 전자 제품의 재활용에 관한 입법 및 프로그램을 추진하고 있다. 또한 국가 전자제조업체 모임(NEMI)에서는 2004년까지 납 사용을 없애는 계획을 가지고 있다.

일본의 경우 일본 통상산업성(MITI)에서는 2005년까지 현재 사용되는 납의 2/3이상을 줄일 것을 요구하고 있으며, 소니, 마쯔시다, 히타치, 도시바 등을 포함하는 메이저 제조업체 사이에서 납을 제거하기 위한 자발적인 프로그램에 힘을 모으고 있다.

유럽연합(EU)의 경우, 스웨덴에서는 2020년까지 납의 모든 사용을 제한하는 것이 고려되고 있고, 덴마크에서는 납을 함유한 모든 제품의 수입, 판매, 생산을 금지하는 법이 제안되었다. 또한 유럽연합에서는 자동차에서 납 사용을 제한하는 법이 제안되었으며, 2008년 이후로 유럽에서 납을 함유한 전자제품의 판매를 금지하는 유럽 의정서가 채택되었다.

3. 무연솔더의 종류

무연솔더합금을 선정할 때도 고려해야할 사항은 일반적으로 솔더를 선택할 때 고려해야하는 사항과 마찬가지로 용점(melting point), 비용(cost), 유독성(toxicity), 젖음성(wettability) 등을 비롯하여, 기

Table 1 Important properties of solder alloys.

Properties relevant to manufacturing	Properties relevant to reliability and performance
Melting/liquidus temperature	Electrical conductivity
Wettability (of copper)	Thermal conductivity
Cost	Coefficient of thermal expansion
Environmental friendliness	Shear properties
Availability and number of suppliers	Tensile properties
Manufacturability using current processes	Creep resistance
Ability to be made into balls	Fatigue properties
Copper pick-up rate	Corrosion and oxidation resistance
Recyclability	Intermetallic compound formation
Ability to be made into paste	

계적특성 (joint strength, hardness, creep-fatigue resistance), 전기적특성 (electrical conductivity), 열적특성 (CTE, thermal conductivity) 등이 있다. 지금까지 문헌상으로 보고된 무연솔더합금들을

표 2와 3에 정리하였다¹⁾. 여기서 T_s 는 고상온도를, T_1 은 액상온도를, T_e 는 공정온도 (eutectic temperature)를 그리고 T_m 은 3원계 이상의 합금에 대한 용융온도를 의미한다. 3원계 이상의 합금에 대한 용

Table 2 Composition and melting points of Pb-free solders.

Alloy composition	T_m (°C)	T_s (°C)	T_1 (°C)	T_e (°C)
Bi-26In-17Sn	79			
Bi-32In				109.5
Bi-41.7Sn-1.3Zn	127			
Bi-41Sn-1Ag				
Bi-42Sn				139
Bi-43Sn (eutectic)				139
Bi-43Sn+2.5%Fe				
Bi-45Sn-0.33Ag	140-145			
In-3Ag				141
In-34Bi				110
In-48Sn (eutectic)				117
Sn-1Ag-1Sb		222	232	
Sn-1Ag-1Sb-1Zn				
Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb	210-216		217	
Sn-2.8Ag-20In	178			
Sn-25Ag-10Sb	233			
Sn-2Ag		221	225	
Sn-2Ag-0.8Cu-0.6Sb	210-216			
Sn-2Ag-0.8Cu-6Zn		217	217	
Sn-2Ag-0.8Cu-8Zn		215	215	
Sn-3.5Ag				221
Sn-3.5Ag-(< 6) Bi		211-221	212	
Sn-3.5Ag-1Zn	217			
Sn-3.5Ag-1Zn-0.5Cu	216, 217			
Sn-3.6Ag-1.5Zn	225			
Sn-4.7Ag-1.7Zn	217			
Sn-4Ag		221	225	
Sn-4Ag-7Sb			230	
Sn-4Ag-7Sb-1Zn				
Sn-10Bi-0.8Cu		185	217	
Sn-10Bi-0.8Cu-1Zn				
Sn-10Bi-5Sb		193	232	
Sn-10Bi-5Sb-1Zn				
Sn-4.8Bi-3.4Ag				
Sn-42Bi		139	170	
Sn-45Bi-3Sb		145	178	
Sn-45Bi-3Sb-1Zn				
Sn-56Bi-1Ag	136.5			
Sn-57Bi-1.3Zn	127			

Table 3 Composition and melting points of Pb-free solders (Continued).

Alloy composition	T_m (°C)	T_s (°C)	T_1 (°C)	T_e (°C)
Sn-5Bi-3.5Ag				
Sn-7.5Bi-2Ag-0.5Cu		207	212	
Sn-0.5Cu		227	229	
Sn-0.7Cu (eutectic)				227
Sn-2Cu-0.8Sb-0.2Ag	266-268			
Sn-3Cu		227	275	
Sn-4Cu-0.5Ag		216	222	
Sn-10In-1Ag- (0-10.5) Bi	188-197			
Sn-20In-2.8Ag	178-189			
Sn-42In		117	140	
Sn-5In-3.5Ag				
Sn-10In-1Ag-0.5Sb	196-206			
Sn-36In		117	165	
Sn-50In		117	125	
Sn-8.8In-7.6Zn	181-187			
Sn-2Mg (eutectic)				200
Sn-5Sb		234	240	
Sn-4Sb-8Zn	198-204			
Sn-7Zn-10In-2Sb	181			
Sn-8Zn-10In-2Bi	175			
Sn-8Zn-4In				
Sn-8Zn-5In- (0.1-0.5) Ag	187			
Sn-9Zn-10In	178			
Sn-5.5Zn-4.5In-3.5Bi	185-188			
Sn-6Zn-6Bi	127			
Sn-9Zn (eutectic)				198
Sn-9Zn-5In	188			

용온도는 사실상 액상온도를 의미한다. 액상온도는 솔더가 완전히 녹는 온도로 산업체에서 솔더링시 주로 고려하는 온도이다.

표 2에 나타난 조성을 살펴보면 무연솔더합금은 Sn이 주성분을 이루고 있으며, Sn 다음으로 In과 Bi가 많은 성분을 이루고 있고, Zn, Ag, Sb, Cu 그리고 Mg는 미량성분을 이루고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 몇몇 합금들은 하나의 기본 조성에서 미량원소를 첨가시켜 형성된 것도 알 수 있다. 예를 들어, Sn-10Bi의 기본조성에 Cu, Sb 또는 Zn를 첨가하여 4개의 조성 (Sn-10Bi-0.8Cu, Sn-10Bi-0.8Cu-1Zn, Sn-10Bi-5Sb, Sn-10Bi-5Sb-1Zn)이 형성된 것을 알 수 있다.

제조상의 관점에 보면 용점, 즉, 액상온도는 가장 중요한 고려요소이다. 그 이유는 현재 가장 많이 사용되는 공정 Pb-Sn 솔더의 용점이 183°C인 관계로 대부분의 장비가 183°C를 기준 용점으로 설계되어서 183°C와 상이하게 다른 용점을 갖는 무연솔더가 사용될 경우 기존 장비는 반드시 새 장비로 교체되어야 한다.

Solidus 온도는 솔더의 homologus 온도를 결정하기 때문에 크릴 저항과 밀접한 관계가 있다. 낮은 고상온도는 homologus 온도를 증가시켜 크릴 저항성을 감소시킴으로 높은 고상온도를 갖는 솔더를 사용하는 것이 크릴 저항 측면에서 유리하다.

Sn과 중요한 몇몇 2원계 무연솔더합금에 대한 특

정을 기술하면 다음과 같다.

(1) Sn

Sn은 여러 종류의 기판과 젖음성을 좋게 한다. 따라서 Sn은 대부분의 무연솔더에 첨가되는 합금원소이다. Sn은 231°C에서 녹으며 고체상태에서 두 가지 다른 결정구조를 갖는다. 하나는 body-centered tetragonal 결정구조를 갖으며 상온에서 안정한 white 또는 β -tin이라 불리는 것이고, 다른 하나는 다이아몬드 결정구조를 갖으며 13°C 이하에서 안정한 gray or α -tin이라 불리우는 것이다. β -tin에서 α -tin으로의 변태를 tin pest라 하는데, 이 tin pest로 인하여 13°C 이하가 되면 부피가 팽창하여 균열이 발생하게 된다. 따라서 낮은 온도에서 전자기기가 작동할 경우에는 tin pest가 큰 문제가 된다.

β -tin의 경우 body-centered tetragonal 구조를 갖는 관계로 열팽창 계수가 비등방성(anisotropic)을 보이므로²⁾ 주기적인 열사이클(thermal cycling)에 노출될 때 소성변형과 결정립계(grain boundary)에서 균열이 발생된다. 이러한 현상은 30-75°C의 열사이클에서 관찰되었다³⁾. 이처럼 Sn 또는 Sn-rich phase의 경우 외부에서 아무런 기계적 변형을 인가하지 않더라도 Sn 자체에 의하여 열피로 현상이 발생한다.

Lewis⁴⁾의 연구에 의하면, 0.5%Sb, 0.1%Bi 또는 5%Pb 이상의 첨가가 tin pest의 제거에 아주 효과적이라고 한다. 그러나 이에 대한 원인분석은 아직 분명하게 이루어지지 않았다.

한편 Sn은 내부응력이나 외부하중에 의하여 휘스커 성장이 잘 일어난다고 한다. 휘스커는 보통 단결정(β -tin)으로 최대 0.64 mm까지 성장하는 것으로 보고되었다⁵⁾. 약 51°C에서 빠른 휘스커성장이 일어나며 도금조건이나 기판의 성질에 영향을 받는다. 긴 휘스커는 전기적 단락(short)을 일으킬 수 있으며 Pb와 같은 원소는 휘스커의 성장을 억제한다고 한다⁶⁾.

(2) Sn-Zn 계

Sn-9Zn 합금은 용점이 198°C로 기존의 Pb-Sn 공

정 솔더의 용점(183°C)과 유사한 용점을 가져 매력적이다. 이 솔더의 공정구조는 β -tin 상과 1% 미만의 Sn 고용도를 갖는 hexagonal Zn 상이 반복되는 라멜라(lamella) 구조로 구성되어 있다⁸⁾. Sn과 Zn은 모두 Cu와 반응하여 금속간 화합물을 형성할 수 있다.

(3) Sn-Cu 계

Sn-0.7Cu가 공정조성이며 용점은 227°C이다. 용고후의 조직은 hollow rod 모양의 Cu 석출물과 Cu₆Sn₅ 금속간 화합물로 구성되어 있다. 이 합금계의 성질에 대한 데이터가 아직 많지는 않지만 Sn의 함량이 높은 관계로 휘스커 성장과 tin pest가 일어나기 쉬울 것이다.

(4) Sn-Bi 계

공정조성은 Sn-58Bi이고, 공정점은 139°C이다. 상온에서는 거의 순수한 Bi와 4%Bi의 고용도를 갖는 Sn이 평형을 이룬다⁷⁾. 130°C에서도 Bi에 고용되는 Sn은 매우 적으며 Bi는 거의 순수한 Bi를 유지한다. Sn에 고용될 수 있는 Bi의 최대 고용도는 21%로 알려져 있다⁸⁾. 합금의 온도가 내려가면서 Sn상에서 Bi는 석출된다. 적당한 냉각속도에서 Sn-Bi의 미세구조는 lamella이다. 느린 속도로 냉각시키면 균열이 발생하지만⁹⁾, 빠른 속도로 냉각시키면 균열이 발생하지 않는다. 접합강도가 우수하고, 피로 및 크리프 저항성이 좋지만, 젖음특성이 떨어지고, 녹는 온도가 너무 낮아서, 범용으로 쓰기에는 무리가 따른다.

(5) Sn-Ag 계

공정조성은 Sn-3.5Ag이고 공정점은 221°C이다. 젖음특성 및 접합강도가 우수하며, 피로 수명이 길다. Dendritic globule 모양의 β -tin과 dendrite 사이에 thin platelet 모양의 금속간 화합물인 Ag₃Sn가 석출되어 있는 조직을 갖는다¹⁰⁾. Zn을 첨가하면 큰 β -tin dendritic globule을 제거하고 좀더 미세하고 균일한 2상 분포를 형성한다. 이 솔더는 Sn-0.07Cu와 유사하게 Sn의 함량이 높기 때문에 Sn 휘스커의 성장이 일어나기 쉬울 것이다. Cu를 0.7% 가량

첨가하면 피로특성이 개선되며, Cu가 솔더로 용해(dissolution)되는 것을 방지해준다. 또한 Bi를 4.8% 함유한 것은 용점이 208~215°C 정도이며, 젖음특성이 더욱 향상된다.

(6) Sn-In 계

In-48Sn합금이 SMT (surface mounting technology)에 많이 이용된다. In-49.1Sn이 공정조성이며, 공정온도는 117°C이다. 금속간 화합물은 두 개가 존재한다. In-rich상(pseudo-body-centered tetragonal phase, β , 44.8%Sn)과 Sn-rich상(hexagonal, γ , 77.6%Sn)이 그것이다²⁾. In이 귀한 원소라서 재료의 원가가 높다는 단점이 있다.

(7) Sn-Sb 계

접합강도가 우수하고, 피로수명과 크립 저항성이 높지만, 젖음 특성이 좋지 못하고, Cu가 솔더내로 침투하여, 금속간 화합물을 쉽게 형성하는 단점이 있다. 용점은 232~240°C가량이다.

4. 솔더의 여러 가지 특성

4.1 젖음특성

두 금속 사이에 적절한 접합이 형성되기 위해서는 먼저 두 금속사이에 젖음성(wettability)이 좋아야 한다. 솔더를 이용한 접합의 경우, 용융된 솔더와 접합될 금속과의 젖음성 좋아야 금속결합이 잘 이루어져 접합부의 강도가 증가한다.

정의에 따르면 젖음성은 액체상태의 재료가 고체의 다른 재료에 넓게 퍼지는 특성을 의미한다. 젖음성은 접촉각(contact angle)을 평가된다. 접촉각 θ 는 그림 2에 나타난 바와 같이 정의되며, Young-Dupre 방정식인 식 (1)에 의하여 결정할 수 있다. 보

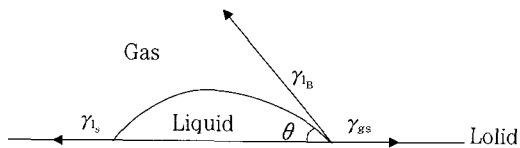


Fig. 2 Diagram of wetting angle.

통 접촉각이 $0^\circ \sim 90^\circ$ 사이에 있으면 '젖음성이 좋다'라고 말하고 $90^\circ \sim 100^\circ$ 사이에 있으면 '젖음성이 좋지 않다'라고 말한다.

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ls} + \gamma_{sl} \cos \theta \quad (1)$$

여기서 γ_{gs} 는 특정 환경(분위기)에서의 고체의 표면장력이고 γ_{ls} 는 고체와 액체사이의 계면에너지(표면장력)이며 γ_{sl} 은 같은 환경(분위기)에서의 액체의 표면장력이다.

젖음성의 좋고 나쁨은 열역학적 평가로 알 수 있다. 즉, 액체/고체 계면을 만드는 것이 전체 자유에너지(free energy)를 낮출 경우 젖음성은 좋아질 것이다.

4.1.1 표면장력

용융솔더, 플럭스(flux), 기관 사이의 표면장력(surface tension)은 젖음성에 영향을 미친다. 특히 솔더의 표면장력은 젖음성 이외에도 표면실장형 디바이스의 자기정렬(self-alignment)을 가능하게 해준다. 액체의 표면장력은 열역학적인 양으로 등온적으로(isothermally) 표면적을 증가시킬 수 있는 일의 양으로 정의된다.

용융솔더의 표면장력에 영향을 미치는 인자에는 솔더로의 기관의 용해, 플럭스의 산화, 온도 등이 있다. 실제 솔더링 공정은 평형상태에서 이루어지지 않으며, 용융솔더의 표면장력은 플럭스의 조성 및 기관과 솔더와의 반응에 의해 결정된다.

무연솔더의 표면장력 값을 표 4에 나타내었다¹⁾. 일반적으로 용융솔더의 표면장력은 불활성 분위기보다 대기중에 더 낮은 값을 갖게된다. 그 이유는 대기중에서는 표면에서 산화가 일어나 표면산화층이 형성되기 때문이다. 그러나 Sn-Zn계 및 Sn-Cu계 솔더는 이러한 경향과 일치하지 않는다는 것을 알 수 있다.

표 4에 나타난 표면장력 값은 식 (2)를 이용하여 자연곡률반경(natural radius of curvature), R의 계산에 사용되어진다.

Table 4 Surface tension values for several binary alloys.

Alloy composition	Surface tension (mN/m)	
	Air	Nitrogen (<20 ppm O ₂)
Bi-42Sn	319	349
Sn-9Zn	518	487
Sn-40Pb (near eutectic)	417	464
Sn-3.5Ag	431	493
Sn-0.7Cu	491	461
Sn-5Sb	468	495

$$R = \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 γ 는 표면장력이고, ρ 는 밀도이며 g 는 중력 가속도를 의미한다.

표 5에는 자연곡률반경값을 나타내었다¹⁾. Bi-42Sn 합금솔더만이 Pb-Sn 합금솔더보다 작은 자연 곡률반경을 보였다. 따라서 Bi-42Sn 합금솔더를 사용할 경우 피치(pitch)가 작아짐에 따라 솔더볼 사이에 브리징(bridging)이 형성될 수 있기 때문에 주의가 요망된다.

Table 5 Natural radius of curvature R of Pb-free solder alloys.

Solder Alloy	Density (g/cm ³)	R _{air} (mm)	R _{nitrogen} (mm)
Bi-42Sn	8.74	1.93	2.02
Sn-9Zn	7.27	2.70	2.61
Sn-40Pb (near eutectic)	8.90	2.19	2.31
Sn-3.5Ag	7.39	2.44	2.61
Sn-0.7Cu	7.29	2.62	2.54
Sn-5Sb	7.25	2.57	2.64

4.1.2 젖음각

표면장력과 젖음각(wetting angle)이 연관되어 있기는 하지만, 접촉각은 기판 및 UBM같은 접촉하는 재료에 따라 다른 값을 보인다. 몇몇 연구자들에 의하여 구리 기판에 대한 무연솔더합금의 접촉각이 연구되었고, 그 결과를 표 6에 나타내었다¹⁾. 접촉각은 표면거칠기, 시간, 플럭스, 온도 등 여러 가지 요소의 영향을 받는다

Table 6 Wetting angle of lead-free solders.

Solder Alloy	Wetting Angle (°)	Temperature (°C)	Remarks
Bi-42Sn	43 ± 8	195	Cu substrate using A611 flux
	37 ± 7	215	
Sn-5Sb	36 ± 3	280	On Cu, rosin flux
Sn-20In-2.8Ag	44 ± 8	220	RMA Alpha Flux, on OFHC Cu substrate
Sn-50In	63 ± 6	215	All Cu substrate using A611 flux
		230	
		245	
Sn-10Bi-0.8Cu	32	250	Flux: Kester #197
	42	340	Flux: Kester #197
Sn-10Bi-0.8Cu-1Zn	33	250	Flux: Kester #197
	38	295	Flux: Kester #197
Sn-10Bi-5Sb	27	340	Flux: Kester #197
	39	250	Flux: Kester #197
Sn-10Bi-5Sb-1Zn	48	340	Flux: Kester #197
	50	250	Flux: Kester #197
Sn-4.8Bi-3.4Ag	29	340	Flux: Kester #197
	33 ± 4	230	Flux: RMA Alpha 611
	31 ± 4	245	Flux: RMA Alpha 611
Sn-1Ag-1Sb	33 ± 4	260	Flux: RMA on Cu
	38	250	Flux: Kester #197
	43	340	Flux: Kester #197
Sn-1Ag-1Sb-1Zn	41	250	Flux: Kester #197
	41	295	Flux: Kester #197
	42	340	Flux: Kester #197

4.1.3 젖음력

젖음력(wetting force)은 젖음각과 밀접한 관련이 있다. 즉, 큰 젖음력은 작은 젖음각을 의미하고 이는 젖음이 잘 일어난다는 것을 의미한다. 젖음력은 실제 제조시 생산성에 영향을 주기 때문에 매우 중요한 성질이다. 전형적인 솔더링 공정시간은 60~90초이며, 이 시간 동안 솔더링이 완벽하게 일어나야만 생산성에 영향을 미치지 않는다. 공정(eutectic) Pb-Sn 솔더와 몇 가지 무연솔더의 구리에 대한 최대 젖음력(maximum wetting force, F_{max})과 젖음시간(wetting time, t_w)을 표 7과 8에 나타내었다¹⁾. 표 7은 240°C에서 측정된 값이고 표 8은 각 솔더의 용점보다 62°C 높은 온도에서 측정된 값이다. Aqueous clean flux로는 Kester #2224-25가 사용되었고 no-clean flux로는 Alpha Metals Lonco SL5-65가 사용되었다¹⁾. 표 7에서는 전반적으로 무연솔더의 젖음력이 공정 Pb-Sn 솔더의 젖음력보다

Table 7 Wetting force on bare Cu at 240°C.

Solder Alloy	T_m (°C)	$F_{max\ avg}$ (mN)	t_w (avg) (s)
(a) Aqueous clean flux			
Sn-37Pb	183	5.025	0.457
Sn-3.5Ag	221	4.816	1.557
Sn-58Bi	139	3.814	0.486
Sn-9Zn	199	1.931	1.029
(b) No-clean flux			
Sn-37Pb	183	4.396	1.100
Sn-3.5Ag	221	2.594	3.057
Sn-58Bi	139	2.570	1.714
Sn-9Zn	199	-5.790	-

Table 8 Wetting force on bare Cu at 62°C above melting point.

Solder Alloy	T_m (°C)	$F_{max\ avg}$ (mN)	t_w (avg) (s)
(a) Aqueous clean flux			
Sn-37Pb	183	4.792	0.385
Sn-3.5Ag	221	4.822	0.400
Sn-58Bi	139	3.518	0.608
Sn-9Zn	199	1.772	0.625
(b) No-clean flux			
Sn-37Pb	183	3.486	1.570
Sn-3.5Ag	221	4.013	0.785
Sn-58Bi	139	2.410	4.092
Sn-9Zn	199	-4.300	-

작다는 것과 플럭스는 젖음력에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 용점보다 62°C 높은 온도에서 젖음력을 측정할 이유는 리플로우(reflow) 온도가 솔더의 용점과 밀접한 관련이 있기 때문이다.

Sn-3.5Ag 솔더의 젖음력은 공정 Pb-Sn 솔더의 젖음력과 비슷하다. Sn-9Zn 솔더의 젖음력은 다른 솔더의 젖음력보다 낮으며, 심지어 no-clean flux 조건에서는 dewetting이 일어난다는 것을 알 수 있다.

4. 2 기판과의 반응성

솔더링 동안 용융솔더는 PCB (printed circuit board) 위의 구리 패드(Cu pad)와 접촉하여 반응한다. 반응의 본질은 각 솔더 성분의 Cu에 대한 반응성과 솔더의 조성이다. 여기서 중요한 것은 솔더 접합부의 장시간 신뢰성(long-term reliability)이다.

솔더링 동안 많은 금속간 화합물이 구리 패드와

솔더 사이에 형성될 수 있는데, 특히 솔더링 초기에 형성되는 금속간 화합물은 wetting과 solderability에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 금속간 화합물이 형성되면 계면에너지가 낮아져 wetting이 잘 일어난다. 따라서 금속간 화합물의 형성은 우수한 솔더 접합부(good solder joint)의 형성을 도와주는 역할을 한다. 그러나 일반적으로 금속간 화합물은 일반적으로 취성을 갖기 때문에 너무 두껍게 성장하면 오히려 솔더 접합부의 수명을 단축시킬 수 있기 때문에 주의가 요망된다.

금속간 화합물은 솔더링할 때 뿐 아니라 서비스(service) 동안에도 성장할 수 있어 장시간 신뢰성에 영향을 미친다. 따라서 금속간 화합물의 종류와 성장속도에 관한 연구가 오랫동안 행하여졌다.

(1) Cu-Sn

Cu-Sn 상태도에 의하면 300°C 이하에서는 금속간 상인 ϵ 상과 η 상이 안정하다. ϵ 상은 25.7~27.1% Sn의 조성범위를 갖는다. 이는 Cu_3Sn 에 매우 가까운 조성이다. η 상은 44.8~45.5%Sn의 조성범위를 갖는다. 이는 Cu_6Sn_5 의 조성에 해당한다. 이러한 상들은 Arrhenius 관계로 성장하며 90~170°C의 온도구간에서 Cu_6Sn_5 의 성장에 필요한 활성화에너지는 0.41~0.5eV이고, Cu_3Sn 의 성장에 필요한 활성화에너지는 1.06~1.27eV이다¹¹⁾. 이는 Cu_6Sn_5 가 Cu_3Sn 보다 이 온도구간에서 더 잘 성장하는 것을 의미한다.

(2) Bi-Cu

Bi-Cu계의 경우 99.5%Bi의 조성, 270°C에서 공정반응을 보일 뿐 Bi는 Cu와 금속간 화합물을 형성하지 않는다.

(3) Cu-In

300°C 이하에서 세 가지 금속간 상이 형성된다. δ 상은 28~31%In의 조성을 갖고, η 상은 35~39%In의 조성을 갖으며, ϕ 상은 41~42%In의 조성을 갖는다.

(4) Sn-Zn

Sn-Zn계의 경우 9%Zn의 조성, 198°C에서 공정

반응이 일어난다. Zn내의 Sn용해도는 0.05%이하이며, Sn내의 Zn의 최대용해도는 약 2%이다¹²⁾. Zn-rich 상이 pure Zn이기 때문에, Zn과 Cu사이의 금속간 화합물은 Sn-Zn 솔더가 Cu기판에 사용될 때 생성될 것으로 예상된다.

(5) Ag-Sn

Ag-Sn에서는 Sn-3.5Ag, 221°C에서 공정반응이 일어난다. Sn-rich 금속간 상인 ϵ 상의 명목상의 조성은 Ag_3Sn 이지만 Sn 조성은 25.5~26%로 유동적이다.

(6) Cu-Zn, Ag-Cu

주된 성분은 아닐지라도 무연솔더는 Zn, Ag, Sb 그리고 Mg와 같은 미량원소들을 함유할 수 있으며, 이들과 구리와의 반응성을 살펴보는 것도 필요하다. Cu-Zn계의 경우 세 가지 중간상이 넓은 조성범위를 가지고 형성되지만 이들을 금속간 화합물이라고 말하지는 않는다. Ag-Cu계는 Pb-Sn계와 유사하게 공정반응을 보이나 아무런 금속간 화합물을 형성하지는 않는다. Sb는 Cu와 두 가지 중간상을 형성한다. ϵ 상은 18.3~19.7%Sb를 갖는다. 두 번째 중간상은 32.5~33.4%Sb의 조성범위를 갖는다. 이는 Cu_2Sb 에 해당한다.

4.3 기계적 특성

전자기기가 동작하는 동안에 솔더 접합부는 기계적 응력하에 놓이게 되어 변형되게 된다. 이러한 기계적 응력/변형의 주된 원인은 전자기기를 구성하는 각 요소들의 열팽창계수가 각기 다르기 때문이다. 이에 대한 상황을 그림 3에 나타내었다. 만일 솔더링 온도에서 응력이 없는 상태라면 상온으로 냉각될 때 기판이 실리콘 칩(die)보다 더 급속히 수축하기 때문에 솔더 접합부에는 전단변형하에 놓이게 된다.

시스템이 on/off 되면서 솔더 접합부는 열사이클 하에 놓이게 되며, 솔더 접합부는 주기적인 전단응력을 받게된다. 주기적인 응력은 곧 피로파괴로 연결된다. 피로파괴는 진동과도 관련이 있다. 자동차

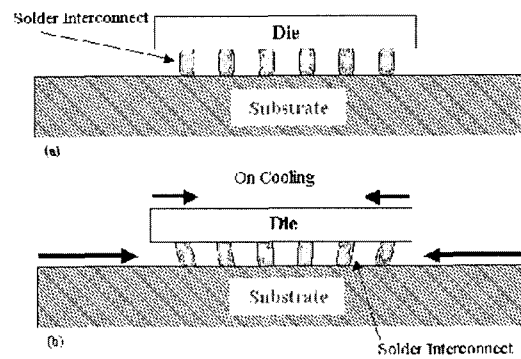


Fig. 3 Solder joints subjected to shear strain due to CTE mismatch between die and substrate. (a) as assembled, (b) cooling without underfill.

나 항공기에 관련된 전자기기는 진동을 심하게 받기 때문이다.

한편 어셈블리(assembly) 과정 중에 기판(board)이 벤딩(bending)될 수 있는데, 이때 솔더 접합부는 인장응력을 받게 된다. 이러한 일은 기타 여러 가지 취급과정 중에도 일어날 수 있다. 따라서 항복응력, UTS (ultimate tensile strength) 그리고 탄성계수와 같은 솔더의 인장성질들을 미리 파악하는 것이 필요하다.

무연솔더의 인장성질과 전단성질을 각각 표 9와 10에 나타내었다¹⁾. 또한 몇 가지 솔더에 대한 전단강도의 온도 의존성을 표 11에 나타내었다¹⁾. 온도가 증가하면 전단강도는 감소하는 것을 알 수 있다. Shear modulus G 와 elastic modulus E 사이에는 식 (3)과 같은 관계가 있는데, 여기서 ν 는 Poisson's ratio이다. 표 11에 나타낸 shear modulus 중 *표가 있는 값은 $\nu=0.33$ 이라는 가정 하에 식 (3)에 의해 계산된 값이다.

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3)$$

4.4 열적특성

전자기기는 금속, 고분자, 고분자 복합재료, 세라믹의 여러 가지 재료들로 구성되어 있기 때문에 커

Table 9 Tensile properties of Pb-free solders.

Alloy composition	Elastic modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)
Bi-41Sn-1Ag	42	41	
Bi-42Sn			
In-48Sn (eutectic)	23.6		
	19.5		
Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb	29.4		39.5
Sn-3.5Ag	50	48	42.8 at 5°C/min cooling 55 at 0.022 strain rate, cast processing 37 at 0.00033 strain rate, cast processing 20 at 0.00015 strain rate, cast aged 25°C 56 at 0.0008 strain rate, cold rolled sheet 37 at 20°C
Sn-5Ag		34	
Sn-3.5Ag- <6Bi			71.7 at 5°C/min cooling
Sn-3.5Ag-1Zn			52.2 at 5°C/min cooling
Sn-3.5Ag-1Zn-0.5Cu			48.3 at 5°C/min cooling
Sn-5Bi-3.5Ag			71.7 at 5°C/min cooling
Sn-20In-2.8Ag	38.6 at 20°C		46.9 at unspecified cooling rate
Sn-30In		17	
Sn-42In			
Sn-60In		4.5	
Sn-5In-3.5Ag			62.1 at 5°C/min cooling rate
Sn-8Zn-4In			50.3 at 5°C/min cooling rate
Sn-8Zn-5In (0.1-0.5) Ag			52.4 at 5°C/min cooling rate (0.1%Ag)
Sn-9Zn-10In			55.2
Sn-9Zn (eutectic)			64.8 at 5°C/min cooling rate
Sn-9Zn-5In			62.1
Sn-5Sb			31 at 20°C 20 at 100°C

지고 꺼지는 동안 전자기기는 열싸이클을 겪게 된다. 실리콘 칩 자체의 온도는 최고 300°C까지 올라갈 수 있다. 만일 모든 재료가 같은 열팽창계수를 갖는다면 열응력이 발생하지 않았지만 실제로는 그렇지 않기 때문에 열응력이 발생하게 된다. 몇 가지 무연솔더합금의 열팽창계수를 표 12에 나타내었다¹⁾. Si, Cu (리드프레임으로 사용됨), epoxies (encapsulation 재료로 사용됨), FR-4 (기판으로 사용됨)의 열팽창계수도 참고적으로 나타내었다. Bi-42Sn ($15 \times 10^{-6}/K$)을 제외한 대부분의 무연솔더합금은 $20 \times 10^{-6}/K$ 이하의 열팽창계수 값을 갖는다.

실리콘 칩 (die)에 의하여 생성되는 열은 디바이스가 제대로 동작하기 위해서 반드시 방출되어야 한다. 열방출은 주로 봉지재 (encapsulation materials)

에 의하여 이루어지지만 솔더접합부도 열방출 경로 의 하나로 생각되고 있다. 따라서 솔더볼의 열전도도 다른 성질 못지 않게 중요한 성질로 인식되고 있다. 여러 가지 무연솔더합금의 열전도도를 표 13에 요약해서 나타내었다¹⁾. 상온에서의 열전도도는 대략 50 W/mK이고 Sn-3.5Ag의 경우처럼 온도가 올라가면 열전도도는 감소한다.

4. 5 전기적특성

전자기기가 동작하려면 솔더 접합부를 통하여 실리콘 디바이스에 전기가 흘러야 한다. 이때 솔더의 비저항(resistivity)이 중요한데, 특히 최근의 소형화 경향에 따라 솔더 접합부의 단면적이 감소함에 따라 솔더의 비저항은 더욱 중요해 졌다. 솔더 접합

Table 10 Shear properties of Pb-free solders.

*표시가 있는 값은 식 (3)에 의해 계산된 값임.

Alloy composition	Shear modulus (GPa)	Shear strength (MPa)
Bi-41Sn-1Ag	Approx. 7.8 at 25°C, 0.5% strain, 1 Hz, 2000 cycles	35 at strain rate 0.0033/s < X < 0.005/s 55 at strain rate 0.4/s 23.7 at strain rate 0.4/s 26 at strain rate 0.001/s 28 at 0.0015 strain rate, 60°C 9 at 0.004 strain rate, 100°C
Bi-42Sn		
In-48Sn (eutectic)	8.87*	14 at 0.083/s strain rate on Cu substrate, 25°C 11.5 at 0.00081/s strain rate on Cu substrate, 40°C 7 at 0.083/s strain rate on Cu substrate, 75°C 3.5 at 0.083/s strain rate on Cu substrate, 100°C 38 at 20°C; 23 at 100°C 27 at 0.004/s strain rate, Cu lap shear joint, 25°C 39 at 4/s strain rate, Cu ring and plug, 25°C 14 at 0.004/s strain rate, Cu lap shear joint
Sn-3.5Ag	18.8	55 +/- 1, ring in plug test 81 +/- 11, for ring in plug test 20 at 0.0001/s strain rate, aged 3 days (Cu) 30 at 0.0001/s strain rate, aged 30 days (Cu) 30 at 0.001/s strain rate, aged 3 days (Cu) 32 at 0.001/s strain rate, aged 30 days (Cu) 35 at strain rate 0.0033/s < X < 0.005/s 33.1 at 20°C 37 at 25°C; 21 at 100°C
Sn-4.8Bi-3.4Ag	Approx. 7.5 at 25°C, 0.5% strain, 1 Hz, 2000 cycles	28 at 20°C; 14 at 100°C
Sn-42Bi		
Sn-5Bi-3.5Ag	14.5*	
Sn-20In-2.8Ag		
Sn-5Sb		
Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb	11.1*	

Table 11 Loss in shear strength with temperature.

Alloy composition	Shear strength (MPa)			Loss (%)
	20°C	25°C	100°C	
Sn-40Pb	34.0		21.0	38
In-48Sn		14.0	3.5	75
Sn-3.5Ag		27.0	14.0	48
Sn-5Sb	38.0		23.0	39
	37.0		21.0	43
	28.0		14.0	50

부에 전기가 흐르면서 발생하는 주울열과 실리콘 디바이스에서 발생하는 열에 의하여 솔더 접합부는 125℃까지 온도가 올라간다. 따라서 저항의 온도 의존성을 나타내는 TCR (Temperature Coefficient of Resistivity)도 중요해진다.

대부분 솔더의 비저항은 매우 낮은 값을 보이기 때문에 솔더의 저항이 전자기기 전체의 성능에 미치는 영향은 미미하다. 몇몇 솔더에 대한 상온 비저항 값을 표 14에 나타내었다¹⁾. Bi-Sn 합금이 다른 합금에 비해 높은 값을 갖는다는 것을 알 수 있으며 나머지 합금들의 비저항은 대동소이하다는 것을 알 수

Table 12 CTE data for some Pb-free solders.

Alloy composition	CTE ($\times 10^{-6}/K$)
Bi-42Sn	15.0 at 20℃ 14.0
In-48Sn (eutectic)	20.0 at 20℃ 2.0 at 20℃
Sn-3.5Ag	22.0 30.0 23.0
Sn-4.8Bi-3.4Ag	23.0
Sn-20In-2.8Ag	28.0 at 20℃
In-3Ag	20.0
Si	2.6
Cu	16.0-18.0
Epoxyes	60.0-80.0
FR-4	11.0-15.0

있다. Bi-Sn 합금이 높은 저항을 갖는 것은 Bi의 저항($115\mu\Omega$)이 높기 때문으로 판단된다. 몇가지 금속의 비저항을 참고로 알아보면 Ag= $1.59\mu\Omega$, Sn 및 Pb= $10.1\mu\Omega$, Cu= $1.73\mu\Omega$ 이다.

실제로는 전자기기의 클럭스피드(clock speed)가 증가하고 있기 때문에 고주파 교류가 흐를 때의 저항인 임피던스(impedance)가 직류가 흐를 때의 저항보다 더 중요하다. 고주파에서는 스킨효과(skin effect)에 의해 벌크(bulk)보다는 표면근처에서 더 많은 전류가 흐르기 때문에 솔더 접합부의 표면 성질이 매우 중요해진다.

Table 13 Thermal conductivity data for some Pb-free solders.

Alloy composition	Thermal conductivity (W/mK)
Bi-42Sn	21.0 at 85℃
In-48Sn (eutectic)	34.0 at 85℃
Sn-3.5Ag	33.0 at 85℃ 54.3 at 23.9℃ (w/o contact resistance) 36.2 at 23℃ (w/o contact resistance) 28.2 at 222.9℃ 28.6 at 246℃ 29.2 at 256℃
Sn-3.5Ag-1Zn	33.0 at 85℃
Sn-20In-2.8Ag	53.5 at 30℃
Sn-3Ag	73.0

Table 14 Room temperature resistivity values for some solders.

Alloy composition	Resistivity ($\mu\Omega\text{cm}$)
Sn-37Pb	10, 14.4, 15
Sn-3.5Ag	10, 12.3
Bi-42Sn	30, 34.4, 34
Sn-50In	14.7, 30
Sn-52In	14.7

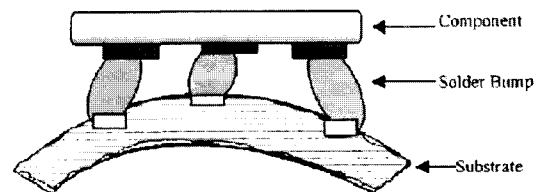


Fig. 4 Solder Bumps (joints) subjected to tensile loading due to substrate flexing (bending) during handling of the assembly [1].

5. 맺음말

아직까지 Pb-Sn 솔더를 완벽하게 대체할 만한 무연 솔더는 확립되지 못하였다. 기존의 솔더를 무연 솔더로 대체하기 위해서는 비용, 용점, 접합강도, 젖음성, 크립 저항성, 피로 저항성 및 금속층과의 계면 반응특성 등을 종합적으로 고려한 더욱 폭넓고 깊은

연구가 필요하다. 또한 칩과 기판간의 솔더를 통한 접합을 용이하게 하기 위한 금속층(UBM, Under Bump Metallurgy)의 개발도 함께 이루어져야 할 것이다.

Flip-Chip, CSP (Chip Size Packaging), MCM (Multi-Chip Module) 등의 패키징 기술이 발달함에 따라 각각의 요구 조건에 맞는 솔더의 개발 및 솔더의 특성을 향상시키기 위한 지속적인 연구가 필요하다.

일본의 주요기업들은 2002년 말경 까지 대부분 유연 솔더를 폐지할 계획을 가지고 있다. 국내 관련기업에서도 이에 관한 대비가 필요하다고 생각된다¹³⁾.

참고문헌

1. M. Abtew and G. Selvaduray, Mater. Sci. Eng., R27 (2000) 95
2. J. Glazer, Int. Mater. Rev., 40 (2) (1995) 67
3. C. Lea, A Scientific Guide to Surface Mount Technology, Electrochemical Publication Ltd., GB-Port Erin, British Isles, (1988) 378
4. W.R. Lewis, Notes on Soldering, Tin Research Institute, (1961) 66
5. ASM International Electronic Material Handbook, Vol. 1, Materials Park, OH, (1989) 1161-1162
6. M. McCormack and S. Jin, J. Electron. Mater., 23 (8) (1994) 715
7. J.W. Morris, Jr., J.L.F. Goldstein and Z. Mei, J. Electron. Mater., (1993) July, 25
8. H. Kabassis, J.W. Rutter and W.C. Winegard, Mater. Sci. Technol., 2 (1986) 985
9. R. W. Wild, Properties of Some Low Melting Fusible Alloys, Technical Report, IBM Federal Systems Division Laboratory, New York, (1971)
10. M. McCormack, S. Jin, G.W. Kammlott and H.S. Chen, Appl. Phys. Lett. 63 (1) (1993) 15
11. D.S. Dunn, T.F. Marinis, W.M. Sherry and C.J. Williams, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 40 (1985) 129
12. M. Hansen and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958) 1218
13. 김미진, 김문일, 신규식, 정재필, "전자부품에서의 무연솔더" 한국마이크로전자 및 패키징 학회지, 7 (4) (2000) 49