(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0127107
(43) 공개일자 2014년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B23K 35/30 (2006.01) *C22C 5/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0045715
(22) 출원일자 2013년04월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이준호
경기도 성남시 분당구 야탑로 20 (야탑동,탑마을 선경아파트) 103동 1301호
심기주
경기 화성시 봉담읍 샘마을길 60-5, A동 401호 (동성맨션1차)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **용융점 제어형 무연 나노 솔더**

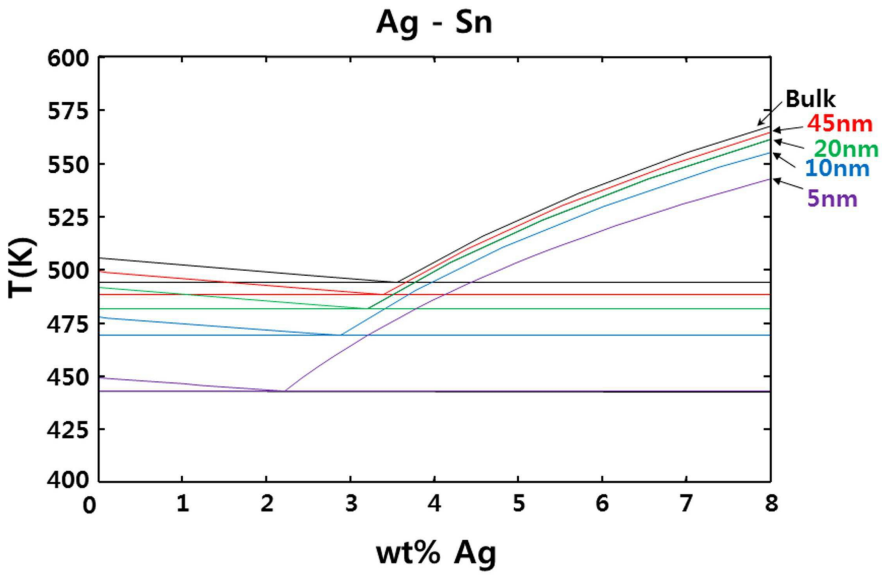
(57) 요 약

무연 나노 솔더는 하기의 식을 만족하는 은(Ag)으로 된 나노 입자를 포함한다. 여기서, 식은 하기와 같이 표시된다.

$$3.417+\frac{6.31(T_E-491.73)}{252.56}\le C_E\le 3.63+\frac{6.69(T_E-496.668)}{255.09}$$

여기서, T_E는 공정 온도이고, C_E는 Ag의 중량%이다.

대 표 도 - 도9



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012033446
부처명 한국연구재단
연구관리전문기관 연구지원부
연구사업명 우주기술개발사업
연구과제명 마이크로 중력 환경에서 용융 합금의 열물성에 미치는 산소의 영향 평가를 위한 지상 연구
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 식을 만족하는 은(Ag)으로 된 나노 입자를 포함하는 무연 나노 솔더.

$$3.417+\frac{6.31(T_E-491.73)}{252.56} \le C_E \le 3.63+\frac{6.69(T_E-496.668)}{255.09}$$

여기서, T_E는 공정 온도이고, C_E는 Ag의 중량%임

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 C_E는 하기의 식을 만족하는 무연 나노 솔더.

$$C_E = 3.52+\frac{6.5(T_E-494.2)}{253.8}$$

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노 입자의 반경은 5nm 내지 200nm인 무연 나노 솔더.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노 입자는 페이스트 형태로 제공되는 무연 나노 솔더.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무연 나노 솔더는 금(Au) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 나노 입자를 더 포함하는 무연 나노 솔더.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무연 나노 솔더는 주석(Sn)으로 된 나노 입자를 더 포함하는 무연 나노 솔더.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 T_E 및 상기 C_E는 하기의 식을 만족하는 무연 나노 솔더.

$$3.417 - \frac{6.31}{r} \leq C_E \leq 3.63 - \frac{6.69}{r}$$

$$491.73 - \frac{252.56}{r} \leq T_E \leq 496.668 - \frac{255.09}{r}$$

여기서, r은 나노입자의 반경(nm)이다.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용융점 제어형 무연 나노 솔더에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 조성과 크기를 동시에 조절하여 용융점을 제어할 수 있는 무연 나노 솔더에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래의 납을 함유한 유연 솔더는 전세계적인 환경 규제로 인하여 그 사용이 엄격하게 금지되고 있다. 종래의 유연 솔더를 대체하기 위해 무연 솔더가 개발되었다. 무연 솔더의 융점은 종래의 유연 솔더의 융점에 비해 약 40℃ 내지 50℃ 정도 높다. 예를 들면, 종래의 유연 솔더의 융점은 약 183℃ 정도이지만, Sn-Cu 합금은 227℃, Sn-Ag-Cu 합금은 220℃의 융점을 갖는다. 솔더 융점의 상승은 접합 공정 온도의 상승으로 이어지므로, 열화에 따른 전자 모듈의 불량 요인이 되기도 한다.

[0003] 솔더 프로세스에서는 내부 실장 재료의 허용 온도와 외부 실장 재료의 허용 온도가 다르다. 여러 차례에 걸쳐 솔더링을 진행하는 경우, 전 단계에서 사용한 솔더보다 낮은 융점의 솔더 소재를 사용해야 한다. 따라서 다양한 합금 조성의 솔더를 사용해야 하는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 조성과 크기를 동시에 조절하여 용융점을 제어할 수 있는 무연 나노 솔더를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 무연 나노 솔더는 하기의 식을 만족하는 은(Ag)으로 된 나노 입자를 포함한다. 여기서, 식은 하기와 같이 표시된다.

[0006]
$$3.417 + \frac{6.31(T_E - 491.73)}{252.56} \leq C_E \leq 3.63 + \frac{6.69(T_E - 496.668)}{255.09}$$

[0007] 여기서, T_E는 공정 온도이고, C_E는 Ag의 중량%이다.

[0008] 한편, C_E는 하기의 식을 만족할 수 있다.

[0009]
$$C_E = 3.52 + \frac{6.5(T_E - 494.2)}{253.8}$$

[0010] 나노 입자의 반경은 5nm 내지 200nm일 수 있다. 나노 입자는 페이스트 형태로 제공될 수 있다. 무연 나노 솔더는 금(Au) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 나노 입자를 더 포함할 수 있다. 무연 나노

솔더는 주석(Sn)으로 된 나노 입자를 더 포함할 수 있다.

[0011] T_E 및 C_E는 하기의 식을 만족할 수 있다. 여기서, r은 나노입자의 반경(nm)이다.

[0012]
$$3.417 - \frac{6.31}{r} \leq C_E \leq 3.63 - \frac{6.69}{r}$$

$$491.73 - \frac{252.56}{r} \leq T_E \leq 496.668 - \frac{255.09}{r}$$

발명의 효과

[0013] 습식법 또는 아크 방전법 등을 이용하여 무연 나노 솔더를 효율적으로 제조할 수 있다. 무연 나노 솔더의 조성 및 크기를 함께 제어하여 패키징 공정 중 원하는 온도에서 무연 나노 솔더를 이용해 용융 및 접합 공정을 실시할 수 있다. 또한, 조업 특성에 따라 특정 합금을 첨가하지 않고 단순히 조성과 크기만을 조절하여 용융점을 제어할 수 있다. 즉, 입자 크기와 공정 온도를 함께 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무연 나노 솔더의 상안정도를 개략적으로 나타낸 그래프이다.

도 2는 보정 인자의 변동시 나노 입자의 반경 변화에 따른 용융점의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3은 Ag-Sn 합금의 고체 상태 및 액체 상태에서의 표면 장력을 Ag의 조성에 따라 나타낸 그래프이다.

도 4는 Ag3Sn 합금의 온도에 따른 표면 장력의 변화를 개략적으로 나타낸 그래프이다.

도 5 내지 도 7은 액상, HCP상 및 FCC상의 Ag-Sn 합금에서 상호작용 파라미터를 개략적으로 나타낸 그래프이다.

도 8은 나노 입자의 반경 변화에 따른 Ag-Sn 공정점의 온도와 조성의 변화를 개략적으로 나타낸 그래프이다.

도 9는 나노 입자의 크기에 따른 은의 조성과 공정 온도의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 어느 부분이 다른 부분의 "위에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.

[0016] 여기서 사용되는 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0017] "아래", "위" 등의 상대적인 공간을 나타내는 용어는 도면에서 도시된 한 부분의 다른 부분에 대한 관계를 좀더 쉽게 설명하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 용어들은 도면에서 의도한 의미와 함께 사용중인 장치의 다른 의미나 동작을 포함하도록 의도된다. 예를 들면, 도면중의 장치를 뒤집으면, 다른 부분들의 "아래"에 있는 것으로 설명된 어느 부분들은 다른 부분들의 "위"에 있는 것으로 설명된다. 따라서 "아래"라는 예시적인 용어는 위와 아래 방향을 전부 포함한다. 장치는 90° 회전 또는 다른 각도로 회전할 수 있고, 상대적인 공간을 나타내는 용어도 이에 따라서 해석된다.

[0018] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무연 나노 솔더의 상 안정도를 개략적으로 나타낸다. 도 1은 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 도 1을 다른 형태로도 변형할 수 있다.

[0021] 고체 입자 크기가 감소함에 따라 일정 부피를 가진 고체 입자의 표면적이 증가한다. 이로 인하여 나노 입자에서는 표면 효과가 증가한다. 또한, 고상에서의 표면장력이 액상에서의 표면장력보다 크기 때문에 그 표면 효과가 더 크게 나타나고, 이로 인하여 상 안정도가 변화한다. 따라서 입자 크기가 나노 사이즈로 작아지는 경우, 나노 입자들의 표면 효과에 의해 입자의 용융 온도가 감소한다. 이러한 원리를 촉매, 흡착, 응집, 모세관 응축 등에 이용할 수 있다. 이를 도 1을 통하여 상세하게 설명한다.

[0022] 도 1은 온도에 따른 고체와 액체의 깁스자유에너지(Gibbs's free energy)의 그래프를 개략적으로 나타낸다. 도 1에서 S는 고체를 의미하고, L은 액체를 의미하며, 두 직선의 교점은 용융점을 나타낸다. 전술한 바와 같이, 나노 입자에서의 표면효과는 고상이 액상보다 더 크게 나타나므로, 도 1의 나노 입자는 액상과 고상의 교점이 더 낮은 온도에서 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 도 1에 도시한 바와 같이, 물질을 벌크 입자로부터 나노 입자로 전환하는 경우, 물질의 용융점을 낮출 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 이러한 원리를 솔더링에 적용하여 무연 솔더의 용융점을 낮추어서 공정 비용을 낮춘다. 즉, 무연 솔더의 크기를 나노 스케일로 감소시킴으로써 무연 솔더의 용융점을 낮출 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에서는 합금의 나노입자 상태도를 계산하기 위하여 합금의 열역학적 변수를 입자의 크기를 이용한 함수로 나타내어 최적화한다. 즉, 무연 나노 솔더의 새로운 조성 및 크기 범위를 구하기 위하여 후술하는 열역학 수식들을 이용한다.

[0024] 여기서, 무연 나노 솔더에 포함된 나노 입자는 페이스트 형태로 제공될 수 있다. 무연 나노 솔더는 Ag(은)으로 된 나노 입자 이외에 금(Au) 또는 주석(Sn)으로 된 나노 입자를 더 포함할 수 있다. 좀더 바람직하게는, 무연 나노 솔더는 Ag(은)과 주석(Sn)으로 된 나노 입자를 포함할 수 있다.

[0025] 이하에서는 수학식 1 내지 수학식 14를 통하여 무연 나노 솔더의 용융점에 따라 그 조성을 도출하는 과정을 상세하게 설명한다.

[0026] 먼저 하기의 수학식 1에 따라 벌크 소재의 깁스자유에너지를 이용하여 표면의 깁스 자유에너지를 계산하였다. 물질의 깁스에너지는 수학식 1에 기재한 바와 같이, 표면에 의한 에너지도 포함하며, 하기의 수학식 1로 계산할 수 있다. 하기의 수학식 1에서 표면효과에 포함된 C는 고상의 형상에 따른 보정 인자(correction factor)를 의미하고, V는 부피, σ는 표면장력(N/m)을 의미한다. 고상은 면방위에 따라 그 표면에너지가 다르다. 따라서 C를 이용하여 면방위에 따라 변하는 표면에너지의 평균값을 구할 수 있고, 나노 물질이 되면 입자의 모서리 및 꼭지점이 가지는 에너지의 영향력이 커지므로, 이를 보정한다. 전술한 방법을 통하여 벌크 물질의 표면장력으로부터 나노 물질의 표면장력을 유추할 수 있다.

[0027] [수학식 1]

$$G^{total} = G^{Bulk} + G^{Surface}$$

$$G^{Bulk} = X_A G_A^o + X_B G_B^o + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + G^{Ex,bulk}$$

$$G^{Ex,bulk} = X_A X_B \sum L^v (X_B - X_A)^v \quad (v = 0, 1, 2, \ldots)$$

$$L^v = a + bT + cT\ln(T)$$

[0028]

$$G^{Surface} = \frac{2C\sigma V}{r} \qquad (V = V_A X_A + V_B X_B)$$

[0029] 전술한 수학식 1의 표면의 깁스자유에너지를 이용하여 하기의 수학식 2에서 나노 소재의 깁스자유에너지를 계산하였다.

[0030] [수학식 2]

$$G_A^{o,Nano} = G_A^o + \frac{2C\sigma_A V_A}{r}$$

$$G^{Ex,Nano} = G^{Total} - X_A G_A^{o,Nano} - X_B G_B^{o,Nano} - RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$G^{Ex,Nano} = X_A X_B \sum L_\nu^{Nano}(X_B - X_A)^\nu \quad (\nu = 0, 1, 2, \ldots)$$

$$L_\nu^{Nano} = f_1\left(\frac{1}{r}\right) + f_2\left(\frac{1}{r}\right)T + f_3\left(\frac{1}{r}\right)T\ln T + \cdots$$

$$f_1 = a + \frac{a'}{r_5}, f_2 = b + \frac{b'}{r} \ \ldots$$

[0031]

[0032] 전술한 수학식 2에서 L은 interaction parameter, a, b는 상수, r은 나노 입자의 반경(nm)을 나타낸다. 여기서, a와 b는 식으로 구할 수 있다.

[0033] 예를 들면, 은(Ag) 나노입자와 주석(Sn) 나노입자의 용융 거동에 기초하여 깁스자유에너지 최소화 방법을 통해 각각의 보정 인자를 계산한다. 즉, 나노 상태에서는 고상과 액상의 깁스자유에너지를 비교하여 계산할 수 있다. 이를 하기의 수학식 3에 나타낸다.

[0034] [수학식 3]

$$\text{고상} : G_S^{\circ Nano} = G_S^\circ + \frac{2c\sigma_S V_S}{r}, \qquad \text{액상} : G_L^{\circ Nano} = G_L^\circ + \frac{2\sigma_L V_L}{r}$$

[0035]

[0036] 실험으로 얻어진 Sn 및 Ag의 용융점과 보정인자를 변형시킬 수 있다. 이를 통하여 계산한 용융점의 비교를 통하여 각 물질에서의 보정인자를 구할 수 있다.

[0037] 도 2는 보정 인자를 변동시켰을 때, 나노 입자의 반경 변화에 따른 용융점의 변화를 나타낸다. 도 2의 좌측은 순수 주석(Sn)의 용융점 변화를 나타내고, 도 2의 우측은 순수 은(Ag)의 용융점 변화를 나타낸다. 도 2를 통하여 순수 Sn에서는 C=1, 순수 Ag에서는 C=1.265임을 확인할 수 있다.

[0038] 다음으로, 하기의 수학식 4에서는 버틀러식(Butler's equation)을 이용하여 합금에서의 표면장력(N/m) σ를 계산한다. 여기서, A는 조밀구조에서 가장 외부에 존재하는 단층을 표면이라고 가정할 때 1몰이 가지는 표면적을 말하며, T는 온도를 의미한다.

[0039] [수학식 4]

$$\sigma = \sigma_A + \frac{RT}{A_A}\ln\left(\frac{X_A^{Surface}}{X_A^{Bulk}}\right) + \frac{1}{A_A}\left[G_A^{Ex,Surface}(T, X_B^{Surface}) - G_A^{Ex,Bulk}(T, X_B^{Surface})\right]$$

$$= \sigma_B + \frac{RT}{A_B}\ln\left(\frac{X_B^{Surface}}{X_B^{Bulk}}\right) + \frac{1}{A_B}\left[G_B^{Ex,Surface}(T, X_B^{Surface}) - G_B^{Ex,Bulk}(T, X_B^{Surface})\right]$$

[0040]

[0041] 이를 계산하기 위해서 사용한 순수한 물질의 고상과 액상에서의 물리적 특성값인 표면장력과 부피는 하기의 수학식 5와 같이 변화한다.

[0042] [수학식 5]

액상	σ(N/m)	Ag	0.9256-0.000228(T-1234)
		Sn	0.5472-0.000065(T-504.99)
	V(m^3)	Ag	$11.6X10^{-6}(1+0.000098(T-1234))$
		Sn	$17X10^{-6}(1+0.000087(T-504.99))$
고상	σ(N/m)	Ag	1.1-0.00047(T-1234)
		Sn	0.671-0.00013(T-504.99)
	V(m^3)	Ag	$1.1207X10^{-5}$
		Sn	$1.66X10^{-5}$

[0043]

[0044] 도 3은 Ag-Sn 합금의 고체 상태 및 액체 상태에서의 표면 장력을 Ag의 조성에 따라 개략적으로 나타낸다. 도 3의 좌측에는 Ag-Sn 합금의 고체 상태의 표면 장력을 나타내고, 도 3의 우측에는 Ag-Sn 합금의 액체 상태의 표면 장력을 나타낸다.

[0045] 좀더 구체적으로, 도 4는 Ag_3Sn 합금의 온도에 따른 표면 장력의 변화를 개략적으로 나타낸다. 도 4의 좌측에는 Ag_3Sn 합금의 온도에 따른 표면 장력의 변화를 순수한 물질의 Ag 및 Sn와 비교하여 나타내고, 도 4의 우측에는 좌측 그래프를 좀더 확대하여 나타낸다.

[0046] 도 4에서는 Ag_3Sn 합금의 표면장력이 HCP 합금의 표면장력과 동일하다는 가정하에 하기의 수학식 6을 도출한다. Ag_3Sn 합금의 경우, X_{Ag} = 0.75인 합금에서 버틀러식(Butler's equation)을 이용하여 HCP 상의 표면장력을 계산한 후, 이 값을 온도로 도시하여 하기의 수학식 6을 도출하였다.

[0047] [수학식 6]

[0048] $\sigma = 0.73434 - 3.75047\times10^{-5}T$

[0049] 액상에서의 상호작용 파라미터(interaction parameter)를 얻기 위하여 하기의 수학식 7을 나타낸다. 수학식 7은 수학식 2를 이용하여 간단히 구할 수 있다. 즉, 수학식 2를 통해 얻은 깁스자유에너지를 이용하여 나노입자에서 용액 또는 고용체를 형성한 경우, 사이즈의 크기에 따른 에너지의 변화를 통해 상호작용 파라미터를 도출한다.

[0050] [수학식 7]

$$G^{Ex,Nano} = X_A X_B \sum L_v^{Nano} (X_B - X_A)^v$$

$$L_v^{Nano} = f_1\left(\frac{1}{r}\right) + f_2\left(\frac{1}{r}\right)T + f_3\left(\frac{1}{r}\right)T\ln(T) + \cdots$$

[0051]

[0052] 도 5는 액상의 Ag-Sn 합금에서 L_v (v=0,1,2)(interaction parameter)를 구성하는 f_1 및 f_2 와 입자의 사이즈 사이의 관계를 개략적으로 나타낸다. 이러한 방법과 동일한 방법으로 고상에서 HCP상(도 6)과 FCC상(도 7)의 상호작용 파라미터도 얻을 수 있다.

[0053] 즉 도 6은 HCP상의 Ag-Sn 합금의 상호작용 파라미터를 개략적으로 나타낸 그래프이고, 도 7은 FCC상의 Ag-Sn 합금의 상호작용 파라미터를 개략적으로 나타낸 그래프이다.

[0054] 도 5 내지 도 7에 도시한 바와 같이, 각각의 상호작용 파라미터는 1/r에 대해 1차식으로 나타나는 것을 확인할

수 있으며, 이를 이용하여 수학식 8을 도출할 수 있다

[0055] [수학식 8]

상호작용 파라미터	액상
L_0	$-4908.71984-\frac{2.94377\times10^{-5}}{T}+\left(-4.7015+\frac{1.794141\times10^{-8}}{T}\right)T$
L_1	$-16988-\frac{1.857346\times10^{-5}}{T}+\left(4.9367+\frac{1.500612\times10^{-8}}{T}\right)T$
L_2	$-6840.22-\frac{4.9423\times10^{-7}}{T}+\left(\frac{3.15742\times10^{-9}}{T}\right)T$
상호작용 파라미터	**HCP**
L_0	$297.67-\frac{8.97829456\times10^{-5}}{T}+\left(10.62+\frac{3.668638\times10^{-8}}{T}\right)T$
L_1	$-38953.88015-\frac{7.18298\times10^{-5}}{T}+\left(\frac{3.678694\times10^{-8}}{T}\right)T$
상호작용 파라미터	**FCC**
L_0	$4381.8-\frac{1.0932546\times10^{-4}}{T}+\left(12.57+\frac{5.117967\times10^{-8}}{T}\right)T$
L_1	$-41594.5-\frac{1.25573214\times10^{-4}}{T}+\left(\frac{8.379319\times10^{-8}}{T}\right)T$

[0056]

[0057] 또한, Ag_3Sn 합금의 온도에 따른 깁스자유에너지를 계산한 결과는 하기의 수학식 9로 나타낼 수 있다. 이는 전술한 수학식 6에서 구한 합금의 표면 장력을 이용하여 해당 조성에서의 표면 효과를 합하여 구할 수 있다.

[0058] [수학식 9]

	T(K)	Ag_3Sn
Gibbs energy	298K~505.8K	$-40938.91272+\frac{7.37454\times10^{-5}}{T}+\left(407.689346-\frac{3.76637\times10^{-9}}{T}\right)T-87.499993T\ln T$ $-0.024241955T^2+1.93\times10^{-6}T^3-\frac{97993}{T}$
	505.8K~800K	$-32559.05361+\frac{7.37454\times10^{-5}}{T}+\left(346.25137-\frac{3.76637\times10^{-9}}{T}\right)T-79.7980416T\ln T$ $-0.022186184T^2+1.42737\times10^{-6}T^3-\frac{1117277}{T}+1.2707\times10^{25}T^{-9}$
	800K~1234K	$-43340.736323+\frac{7.37454\times10^{-5}}{T}+\left(481.2429881-\frac{3.76637\times10^{-9}}{T}\right)T-99.990193T\ln T$ $-0.005371755T^2-1.195761\times10^{-6}T^3-\frac{36033}{T}-1.2307\times10^{25}T^{-9}$
	1235K~3000K	$-66997.96038+\frac{7.37454\times10^{-5}}{T}+\left(697.436172-\frac{3.76637\times10^{-9}}{T}\right)T-128.8672T\ln T$ $+4.235195\times10^{29}T^{-9}$

[0059]

[0060] Ag-Sn 합금에서 나타나는 BCT 상에서는, Ag의 고용도가 낮으므로, 순수한 Sn과 동일하다. 따라서, BCT 상은 순수한 Sn으로 대체하여 나타낸다.

[0061] [수학식 10]

	T(K)	Sn(BCT)
Gibbs energy	298K~505.8K	$-5855.135+\frac{2.45\times10^{-5}}{r}+\left(65.443315-\frac{4.32\times10^{-5}}{r}\right)T-15.961TlnT-0.0177702T^2+3.121167\times10^{-6}T^3-\frac{61960}{T}$
	505.8K~800K	$-2524.724+\frac{2.45\times10^{-5}}{r}+\left(4.005269-\frac{4.32\times10^{-5}}{r}\right)T-8.2590486TlnT-0.0168144297T^2+2.623131\times10^{-6}T^3-\frac{1081244}{T}-1.2307\times10^{25}T^{-9}$
	800K~3000K	$-3256.959+\frac{2.45\times10^{-5}}{r}+\left(138.99688-\frac{4.32\times10^{-5}}{r}\right)T-28.4512TlnT-1.2307\times10^{25}T^{-9}$

[0062]

[0063] 도 8은 나노 입자의 반경 변화에 따른 Ag-Sn 공정점의 온도와 조성의 변화를 나타낸다. 도 8의 좌측에는 나노 입자의 반경 변화에 따른 공정 온도의 변화에 관한 그래프를 나타내고, 도 8의 우측에는 나노 입자의 반경 변화에 따른 공정 조성의 변화에 관한 그래프를 나타낸다.

[0064] 도 8에 도시한 바와 같이, 공정 온도 및 공정 조성(질량백분율)이 1/r에 따라 선형적으로 변화하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 하기의 수학식 11로 나타낼 수 있다.

[0065] [수학식 11]

$$T_E = 494.19742 - \frac{253.83004}{r}$$

$$C_E = 3.52 - \frac{6.5}{r}$$

[0066] $(C_E = \text{wt\% Ag of eutectic composition})$

[0067] 공정온도와 공정조성에 각각 ±0.5% 및 ±3% 오차범위를 정하여 공정온도와 공정조성의 상한선과 하한선을 계산하면 하기의 수학식 12와 같다. 여기서, r은 나노입자의 반경(nm)을 의미한다.

[0068] [수학식 12]

$$3.417 - \frac{6.31}{r} \le C_E \le 3.63 - \frac{6.69}{r}$$

$$491.73 - \frac{252.56}{r} \le T_E \le 496.668 - \frac{255.09}{r}$$

[0069]

[0070] 그 결과, 수학식 12로부터 공정 온도에 따른 솔더 합금 조성의 Ag의 질량백분율을 하기의 수학식 13으로 도출할 수 있다. 수학식 13을 통하여 나노입자가 갖는 공정온도에 따라 공정조성이 어떻게 변화하는지를 유추할 수 있다.

[0071] [수학식 13]

$$3.417 + \frac{6.31(T_E - 491.73)}{252.56} \le C_E \le 3.63 + \frac{6.69(T_E - 496.668)}{255.09}$$

[0072]

[0073] 여기서, 나노 입자의 반경(r)은 5nm 내지 200nm일 수 있다. 나노 입자의 반경(r)이 전술한 범위를 가져야 공정

온도에 따라 조성과 크기를 동시에 조절할 수 있다. 한편, 오차범위가 없는 경우, C_E 는 하기의 수학식 14를 만족한다.

[0074] [수학식 14]

[0075] $$C_E = 3.52 + \frac{6.5(T_E - 494.2)}{253.8}$$

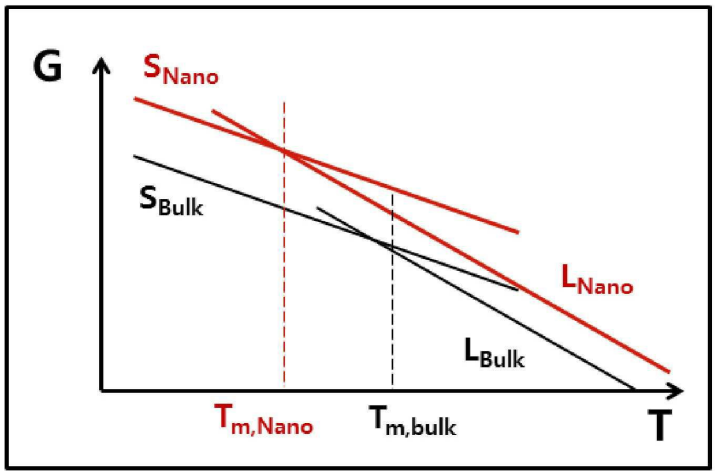
[0076] 도 9는 나노 입자 크기에 따른 은의 조성과 공정 온도의 변화를 나타낸다. 도 9에 도시한 바와 같이 나노 입자의 크기와 은의 조성을 변화시켜서 공정 온도를 낮출 수 있다.

[0077] 무연 솔더의 저융점화는 합금 조성 제어를 통한 소재 개발이 주를 이루었지만, 개발된 Sn-Ag-Bi-In 합금 및 Sn-Zn-Bi 합금은 상대적으로 낮은 융점 (210℃ 및 193℃)에도 불구하고, 접합부의 신뢰성 저하의 문제점으로 널리 사용되지 못하였다. 또한, 종래의 무연 솔더 조성을 나노 입자로 제조하여 그 융점을 낮추고자 하는 방법이 제시된 바 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 나노 입자의 크기와 조성을 동시에 변화시켜서 최적의 무연 나노 솔더를 제조할 수 있다. 단순한 2원계 합금의 크기와 조성을 동시에 제어하여 무연 나노 솔더의 융점을 저하시키는 경우, 공정의 단순화를 통하여 기술적 파급 효과를 증대시킬 수 있다.

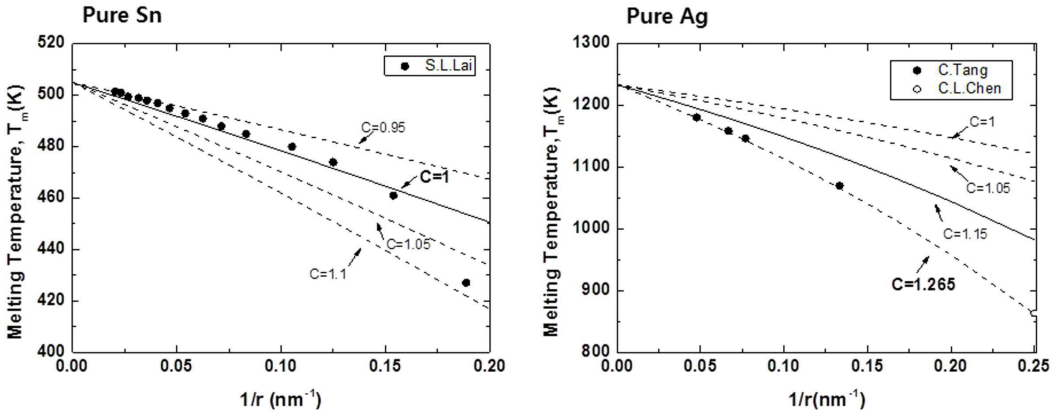
[0078] 본 발명을 앞서 기재한 바에 따라 설명하였지만, 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한, 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에 종사하는 자들은 쉽게 이해할 것이다.

도면

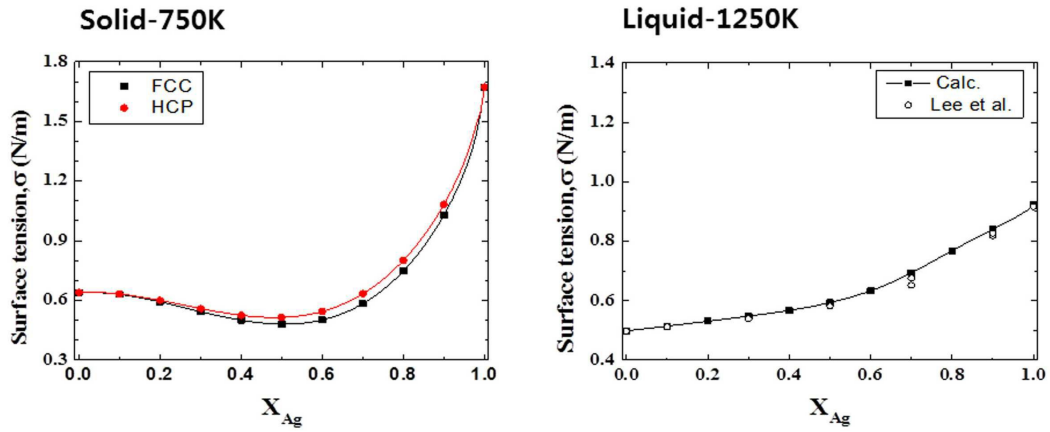
도면1



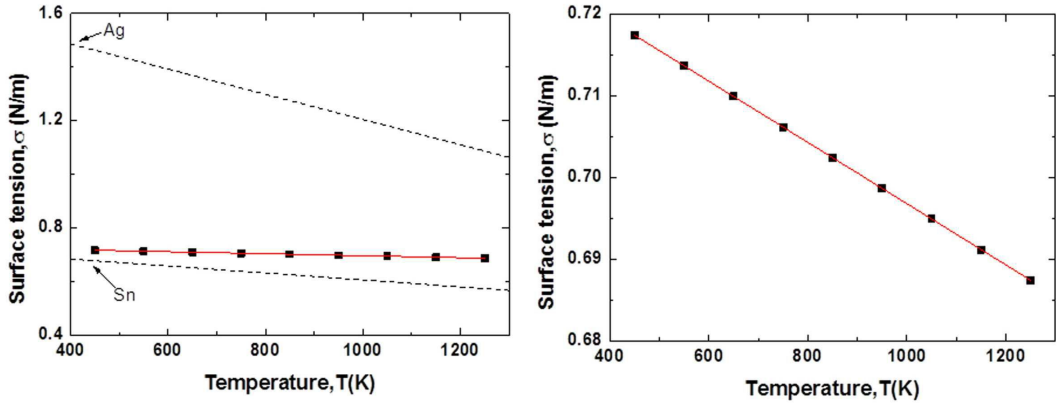
도면2


Pure Sn
S.L.Lai
C=0.95
C=1
C=1.05
C=1.1
Melting Temperature, T_m(K)
1/r (nm^{-1})
Pure Ag
C.Tang
C.L.Chen
C=1
C=1.05
C=1.15
C=1.265
Melting Temperature, T_m(K)
1/r(nm^{-1})

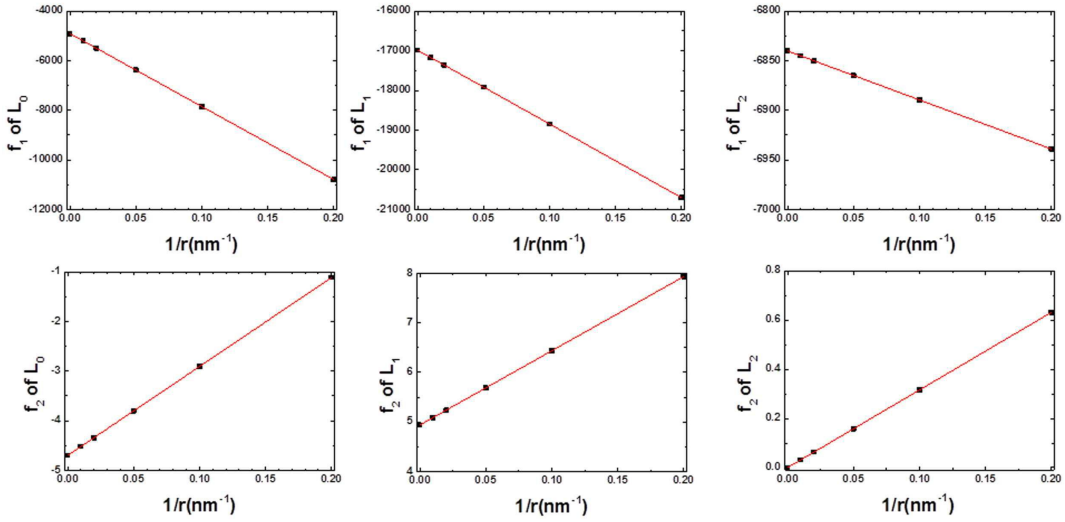
도면3


Solid-750K
FCC
HCP
Surface tension,σ (N/m)
X_{Ag}
Liquid-1250K
Calc.
Lee et al.
Surface tension,σ (N/m)
X_{Ag}

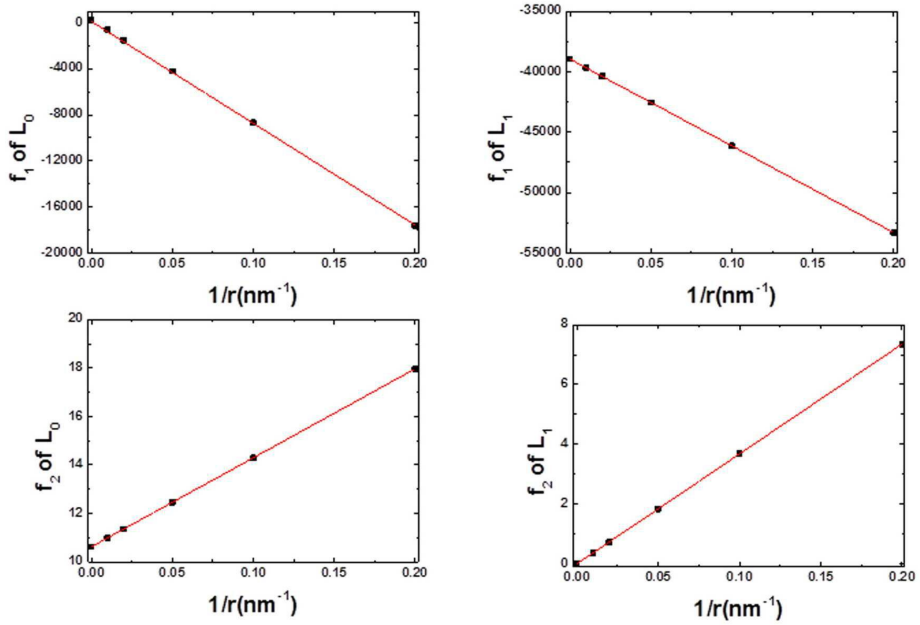
도면4


Ag
Sn
Surface tension,σ (N/m)
Temperature,T(K)
Surface tension,σ (N/m)
Temperature,T(K)

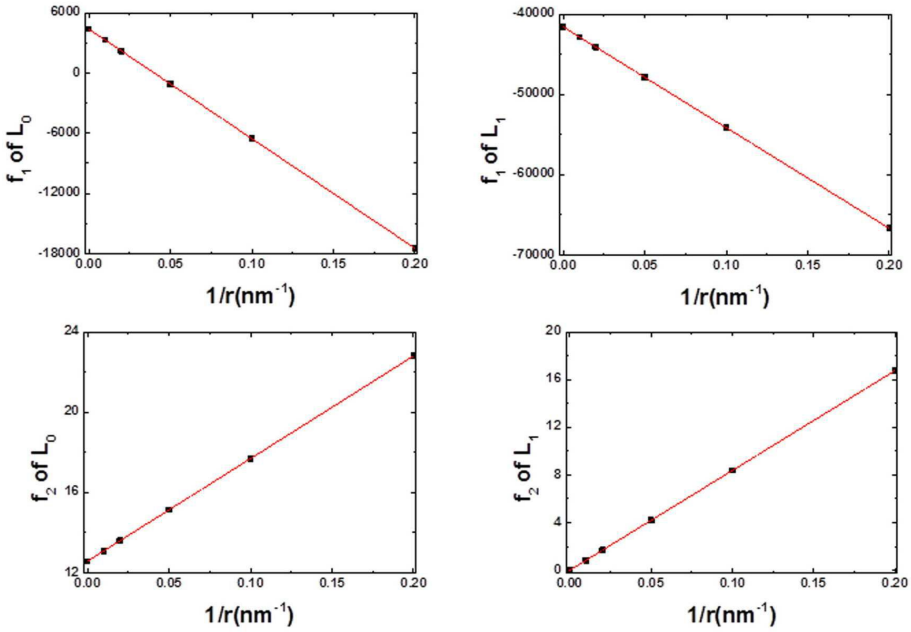
도면5


f1 of L0
f1 of L1
f1 of L2
f2 of L0
f2 of L1
f2 of L2
1/r(nm-1)

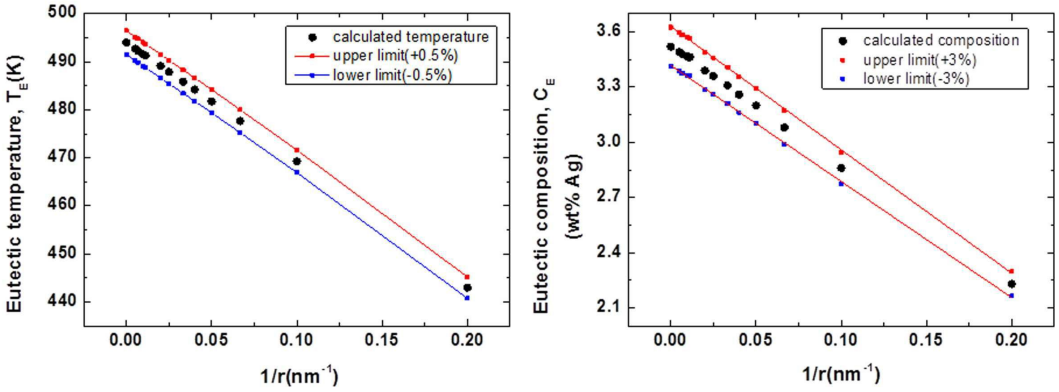
도면6


f1 of L0
f1 of L1
f2 of L0
f2 of L1
1/r(nm-1)

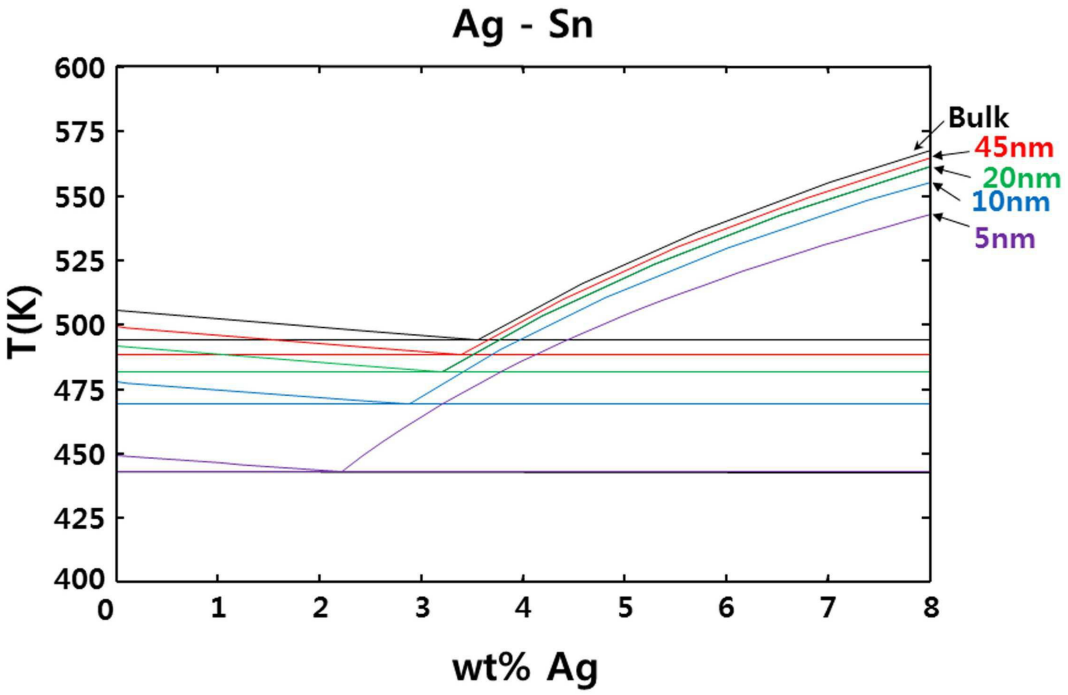
도면7


f1 of L0
1/r(nm-1)
f1 of L1
1/r(nm-1)
f2 of L0
1/r(nm-1)
f2 of L1
1/r(nm-1)

도면8


Eutectic temperature, TE(K)
calculated temperature
upper limit(+0.5%)
lower limit(-0.5%)
1/r(nm-1)
Eutectic composition, CE (wt% Ag)
calculated composition
upper limit(+3%)
lower limit(-3%)
1/r(nm-1)

도면9


Ag - Sn
600
575
550
525
500
475
450
425
400
T(K)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
wt% Ag
Bulk
45nm
20nm
10nm
5nm