

■■■■■■■■■■  
**論 文**  
 ■■■■■■■■■■

## In-situ 공정에 의한 복합솔더 제조

황성용 · 이주원 · 이진형†

### Manufacturing of Composite Solders by an In-situ Process

Seong-Yong Hwang, Joo-Won Lee and Zin-Hyoung Lee†

#### Abstract

To improve the reliability of solder joints, a composite solder which consists of solder matrix and intermetallic reinforcements was manufactured by a new method. The cast ingot of Sn-6.9Cu-2.9Ag alloy had primary Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallics in the form of dendrites. After rolling the ingot, the intermetallic dendrites were crushed into fine particles and distributed uniformly throughout the solder matrix. As the rolled strips became thinner, the average size of the crushed particles reached a critical size which did not decrease any more by further rolling. The critical size was nearly the same as the average width of intermetallic dendrite trunk. The crushed intermetallic particles did not melt and remained in solid state during reflow soldering due to their high melting temperature. The coarsening and gravitational segregation of the particles were observed during reflow soldering.

(Received January 18, 2002)

**Keywords :** composite, solder, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, intermetallic, particle, reflow

#### 1. 서 론

전자 패키징 산업에서 칩과 기판, 칩과 칩, 기판과 기판을 전기적, 기계적으로 연결해 주는 솔더는 Pb-Sn 조성의 합금이 많이 상용된다. Pb-Sn 솔더의 납은 환경과 인체에 유해하기 때문에[1] 납을 함유하지 않고 기계적 특성이 향상된 솔더를 사용하려는 시도가 진행 중이다. 또한 납과 같은 어떠한 유독성의 재료도 함유하지 않은 "green" 전자 부품은 환경규제법의 시행과 더불어 소비자들의 욕구를 만족시키고 있으므로[2] 무연솔더의 필요성이 더욱 대두된다. 공정 조성의 Sn-3.5Ag 솔더는 인체에 유해하지 않고 용점이 높아 고온에서 적용가능하고 기계적 특성이 우수하기 때문에 Pb-Sn 솔더를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

한편 멀티미디어 및 이동통신 산업의 발전과 함께 컴퓨터, 노트북, 휴대폰, 기타 전자부품은 소형화, 경량화 추세로 가고 있다. 이에 따라 전자 패키지의 소형화와 표면실장기술의 발전에 따라 패키지 내의 솔더의

신뢰성이 중요시되고 있다. 칩이 100°C 이상의 고온에서 작동하기 때문에 크리프 현상과 기판과 칩간의 열팽창계수 (CTE, Coefficient of Thermal Expansion) 불일치에 의한 thermomechanical 피로에 의해 솔더접합부의 신뢰성이 저하된다[3]. 따라서 솔더의 신뢰성을 높이는 한가지 대안으로 솔더기지에 강화재 입자를 분산시킨 복합솔더에 관한 연구가 진행 중이다. 시도되는 강화재로서는 금속간화합물, 탄소 섬유, 산화물 입자 등이 있으며 그 중에서도 솔더의 전기적 특성을 저하시키지 않고 제조하기 쉬운 금속간화합물이 많이 연구되고 있다[4-9].

금속간화합물이 강화된 복합솔더의 제조 방법으로는 강화재가 될 분말을 솔더 페이스트(paste)와 섞는 방법과 분말을 용융된 솔더와 기계적으로 혼합하는 방법 등이 있다[4,5]. 이들 방법은 분말들의 응집(agglomeration), 조대화 및 중력에 의한 편석, 기공 trapping 이 발생하는 문제점이 있으며, 분말이나 페이스트의 반응성을 좋게하기 위해서 사용하는 용제(flux)는 환경오

한국과학기술원 재료공학과(Department of Material Science and Technology, KAIST)

†E-mail : zhlee@kaist.ac.kr

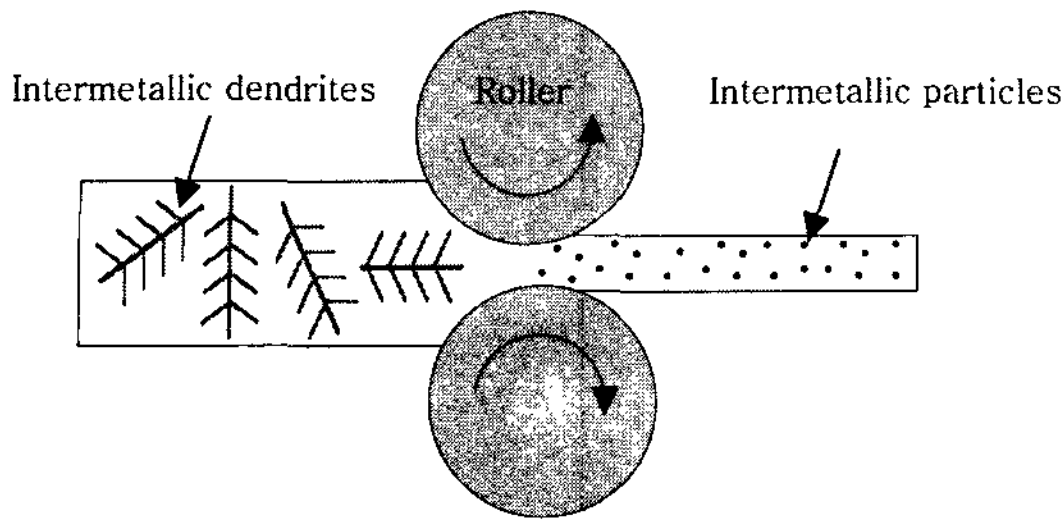


Fig. 1. Crushing of AmBn intermetallic dendrites into particles and redistribution of crushed particles.

염의 원인이 되며, 또한 분말이나 페이스트의 제조 단가가 높기 때문에 경제적이지 못한 제조 방법으로 사료된다.

본 연구에서는 향후 Pb-Sn 솔더를 대체할 Sn-Ag 솔더에 미세한 금속간화합물 입자로 강화하여 솔더의 신뢰성을 향상시킨 복합솔더의 경제적이고 효과적인 제조방법에 관하여 모색하였다. 그림 1처럼 응고과정에서 솔더기지 내에 강화재가 될 금속간화합물을 초정으로 정출시킨 다음, 압연(rolling)이나 인발(drawing) 등의 소성가공을 거친다면 금속간화합물들이 미세한 입자로 파쇄함과 동시에 소성변형에 의해 균일하게 기지에 재분포 된다. 이렇게 생성된 금속간화합물은 솔더기지보다 용점이 높으므로 땀납 공정이나, 리플로우 공정에서 녹지 않고 고체상태를 계속 유지할 수 있으므로, 기지 내에서 입자형태의 강화재로 존재하여 접합부의 강도를 향상시킬 수 있다. 또한 이렇게 제조된 복합솔더를 솔더볼로 만든 후 실제 BGA(Ball Grid Array) 공정에 적용하여 리플로우 땀납하였을 때 금속간화합물 입자들의 거동에 대하여 고찰하였다.

이러한 복합솔더 제조기술은 현재 특허출원 중이며 본 제조 방법으로 복합솔더를 제조할 경우 미세하고 균일하게 분포한 입자 형태의 강화재를 얻을 수 있다. 제조공정이 복잡하지 않기 때문에 경제적이고, Sn을 함유한 솔더 합금에 이러한 새로운 복합솔더 제조기술을 적용할 경우  $Cu_6Sn_5$ ,  $Ni_3Sn_4$ ,  $FeSn_2$ ,  $Ti_{68}Sn_5$ ,  $Cu_3Sn$ ,  $AuSn_4$ ,  $AuSn$ ,  $InSn_4$ ,  $PdSn_4$ ,  $PdSn_3$ ,  $Sb_2Sn_3$ ,  $SbSn$ ,  $Sn_4Sr$  등의 입자들이 강화된 복합솔더를 얻을 수 있을 것이다.

### 2. 실험방법

복합솔더를 제조하기 위해서 초정의  $Cu_6Sn_5$ 가 형성

되는 Sn-6.9Cu-2.9Ag조성의 합금을 선택하였다. 이 조성의 합금은 16vol%의  $Cu_6Sn_5$  금속간화합물이 솔더기지 내에 생성되며  $Cu_6Sn_5$  금속간화합물을 제외한 Ag/Sn의 비율은 3.5%이다. 덩어리 형태의 순수한 Cu, Ag, Sn을 도가니에 넣은 후 액상선 온도보다 높은 600°C에서 20분 동안 유지하여 고상의 Cu와 Ag가 용융된 Sn으로 용해되도록 하였다. 용해되는 동안 산화를 방지하기 위해 10 l/min의 속도로  $N_2$ 가스를 공급하여 불활성 분위기로 만들었다.  $N_2$ 가스는 다공성의 알루미늄 매체를 통과하여 용기 내에 균일하게 공급되도록 하였다. 주조시 냉각속도에 따른  $Cu_6Sn_5$  금속간화합물의 미세조직을 관찰하기 위하여 1, 3, 6, 11 mm 두께의 주편으로 금형에 주조하였다.

그림 1처럼 압연공정으로 솔더기지 내의 금속간화합물을 입자로 파쇄함으로써 복합솔더 스트립을 제조하였다. 각의 두께의 주편 표면을 600번 연마지로 연마함으로써 산화피막을 제거한 후 모두 0.074 mm의 두께로 압연하였다. 압연 시 두께를 서서히 줄여 각 시편 당 20번씩 압연을 하였으며 압연 방향도 계속 바꾸어 주었다.

주조한 시편과 압연한 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 스트립의 단면을 연마지 220, 600, 1200, 2400 번으로 차례로 연마한 후 직경 3  $\mu m$ , 0.25  $\mu m$ 의 다이아몬드 혼탁액을 이용하여 연마하였다. 25 ml의 증류수와 5 ml의 HCl과 5 g의  $NH_4NO_3$ 를 혼합한 에칭액에 15초에서 20초 정도 시편을 넣은 후 Sn을 선택적으로 에칭한 다음 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 단면을 관찰하였다.

0.074 mm 두께로 압연된 복합솔더 스트립을 지름 1.5 mm의 디스크(disc)로 펀칭하였다. 이 크기의 디스크는 구형화 되었을 때 직경 630  $\mu m$ 의 솔더볼이 된다. 펀칭한 복합솔더 디스크를 아세톤에 담근 후 2시간 동안 초음파 세척함으로써 압연 시에 스트립 표면에 오염된 윤활유를 제거하였다. 세척한 disc를 뜨거운 오일에 넣어 재용융함으로써 표면장력에 의해 구형화된 솔더볼을 만들었다. 이때 오일이 묻은 솔더볼을 에타놀로 세척한 후 솔더볼의 미세조직을 SEM으로 관찰하였다.

위에서 제조한 복합 솔더볼과 상용되는 Sn-3.5A 솔더볼을 PCB(Printed Circuit Board)에 실장한 후 리플로우 솔더링하였다. PCB 전체 표면에 RMA용제를 도포한 후 볼을 실장한 다음 그림 2의 온도 이력을 가지는 리플로우 로에서 솔더링하였다. 리플로우 후 에

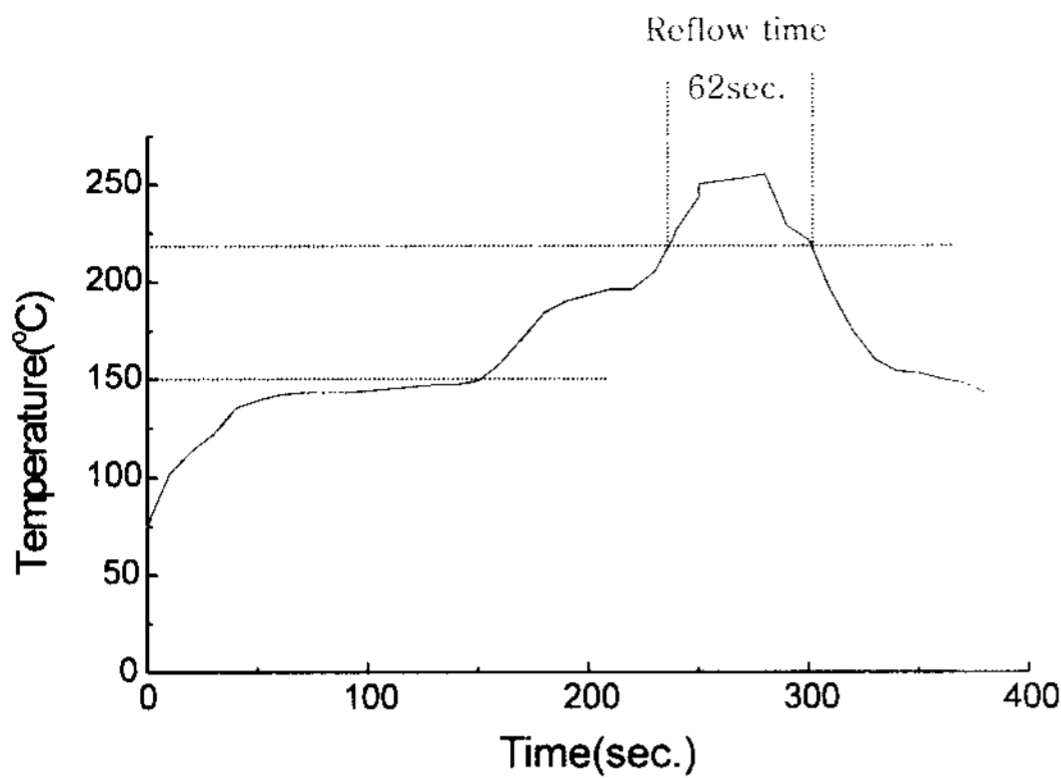


Fig. 2. Reflow temperature profile.

탄올로 볼 주위의 용제를 제거한 후 볼의 단면을 SEM으로 관찰하였다. 또한 리플로우한 솔더볼과 이것을 150°C에서 10일 동안 열처리한 솔더볼의 접합강도를 측정하기 위해 ball shear test를 실시하였다. Cu패드의 지름은 600 μm이며 솔더볼의 지름은 630 μm이다. shear tip을 솔더 마스크로부터 10 μm의 높이(shear height)에서 100 μm/sec의 속도로 움직였다.

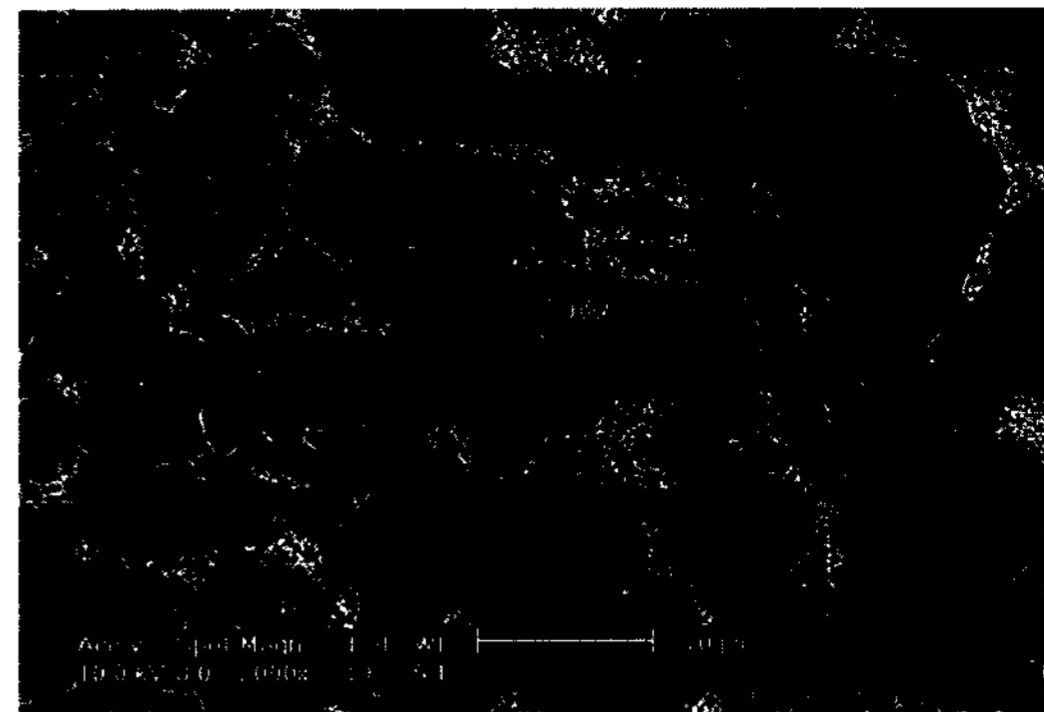
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 As-cast 주편의 미세구조

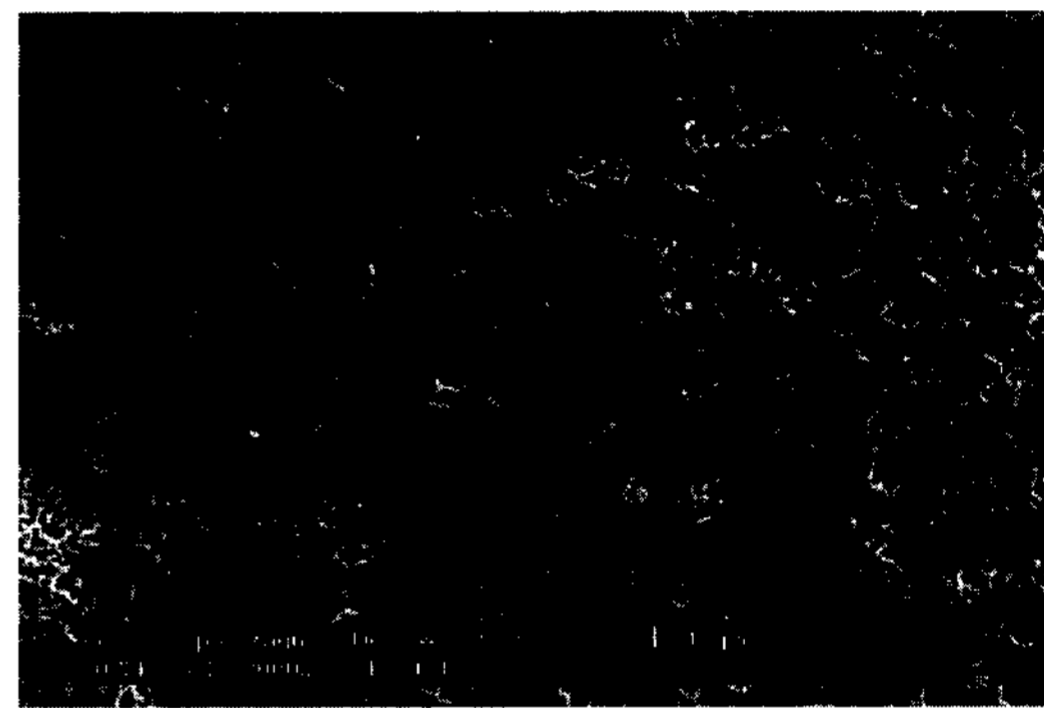
그림 3은 금형에 주조된 주편의 미세구조를 보여준다. 가지모양의 수지상은 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>상임을 EDX로 확인할 수 있었다. 3 mm 두께의 주편은 11 mm 두께의 주편보다 더욱 미세한 초정의 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 수지상이 생성되었음을 알 수 있다. 그림 8에서는 주조과정에서 금형의 두께에 금속간화합물 수지상의 줄기의 폭을 보여준다. 주편의 두께가 얇을수록 냉각속도가 크므로 더욱 미세한 수지상을 얻을 수 있었다. 금속간화합물 수지상 줄기의 폭은 1차, 2차, 3차 가지의 폭을 평균한 값이다.

3.2 압연 후의 미세구조

그림 4는 압연 후에 두께에 따른 금속간화합물의 파쇄양상을 보여준다. 3 mm 두께의 주편 표면을 갈아내어 산화피막을 제거한 후 압연하였을 때 스트립의 두께가 1.5 mm(압하율이 40%)일 때 금속간화합물은 거의 파쇄되지 않았으며, 1 mm 두께로(압하율이 60%) 압연하였을 때 파쇄되기 시작하였고 압연두께가 얇아 질수록 파쇄되는 양이 증가하다가 0.3 mm 두께에서(압하



(a)



(b)

Fig. 3. The SEM micrographs of cast plates with a thickness of (a) 3 mm and (b) 11 mm.

율 88%) 완전히 파쇄된 것을 알 수 있다.

그림 5는 압연된 스트립의 두께에 따른 파쇄된 금속간화합물 입자들의 크기를 보여준다. 입자들은 완전 구형이 아니므로 입자들의 크기를 등가지름(동일한 면적을 가지는 원의 지름으로 환산한 값)으로 환산하였다. 압하율이 80%일 때 완전히 파쇄되지 않은 금속간화합물 입자들의 평균 지름은 3 μm이며, 압하율이 88%부터 압하율이 99%로 증가하더라도 입자들의 크기는 더 이상 작아지지 않고 2.3 μm로 수렴하였다. 따라서 솔더의 소성가공량이 증가하더라도 금속간화합물 입자의 크기가 더 이상 감소하지 않는 임계지름이 존재함을 알 수 있다.

압연과정에서 취성이 강한 금속간화합물 수지상은 소성변형을 일으키지 못하고 입자로 파쇄되며, 연성의 솔더기지는 소성변형을 한다. 파쇄된 입자들은 소성변형하는 솔더기지에 묻혀 솔더기지 내에 균일하게 분포하게 된다.

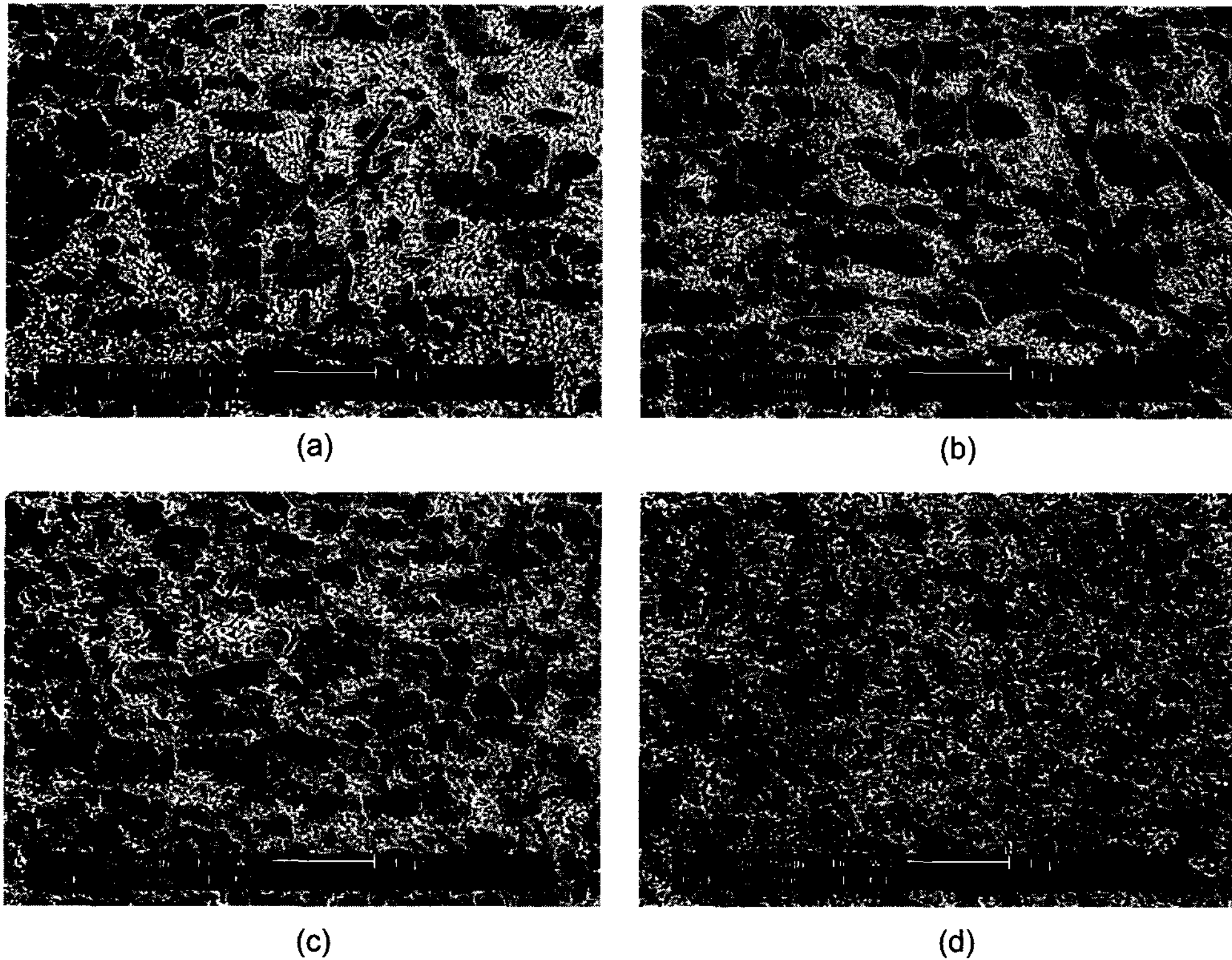


Fig. 4. The SEM micrographs of rolled strips with a final thickness of (a) 1.5 mm(60% reduction in thickness), (b) 1 mm(80%), (c) 0.5 mm(88%), and (d) 0.3 mm(99%).

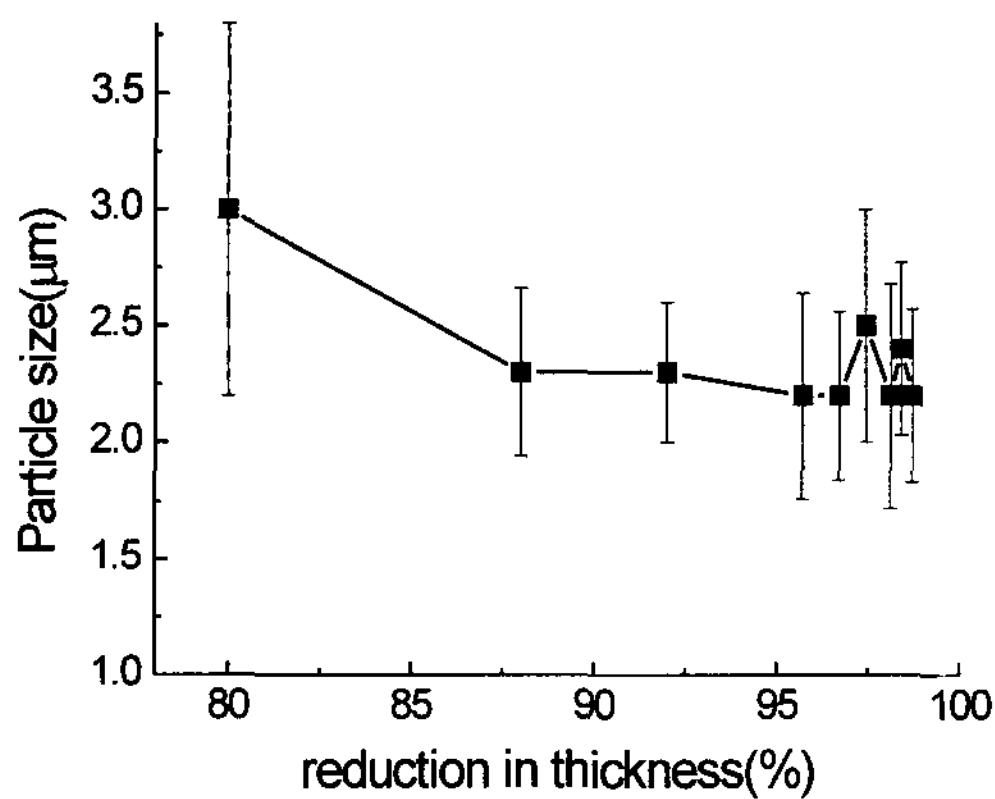


Fig. 5. Effect of rolling reduction ratio on particle size of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallics.

그림 6는 3 mm두께의 주편과 11 mm두께의 주편을 압연하였을 때 파쇄된 금속간화합물 강화재 입자들의 크기를 보여준다. 3 mm두께의 주편으로부터 얻어진 강화재 입자들이 11 mm두께의 주편으로부터 얻어진 입자들보다 더욱 미세함을 알 수 있다. 그림 8에서 각각

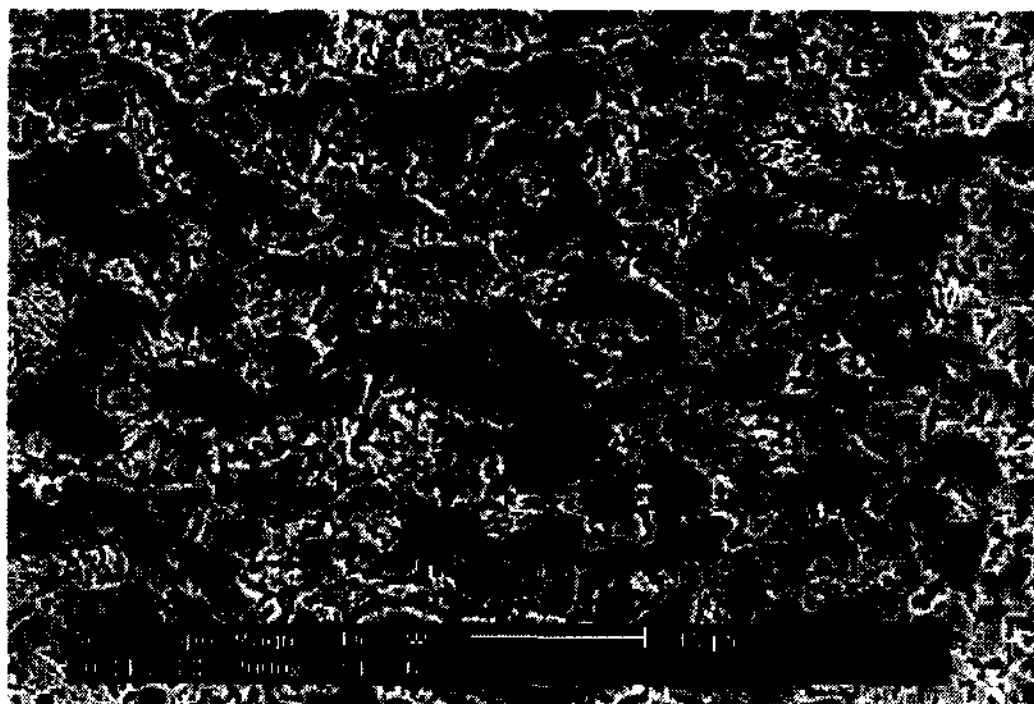
의 주편의 두께에 따른 금속간화합물 수지상의 줄기의 폭과 압연 후에 파쇄된 금속간화합물 입자들의 크기의 상관관계를 보여준다. 각각의 주편의 두께에서 어느 정도 오차는 있지만 줄기의 폭과 입자의 크기는 거의 비슷한 수치를 보였다. 이러한 이유는 미세한 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 수지상은 길이방향으로는 파쇄될 수 있지만 폭방향으로는 더 이상 파쇄되지 않기 때문이다. 이로 인해 파쇄된 입자들의 지름과 수지상의 폭은 비슷한 값을 가지며 임계 크기를 가지게 되는 것이다.

### 3.3 구형화처리 후 솔더볼의 미세구조

그림 7은 구형화 처리 후 지름이 630 μm인 복합솔더볼의 미세구조를 보여준다. 압연 후 솔더기지에 균일하게 분포한 금속간화합물 입자들은 구형화 처리 후에도 기지에 균일하게 분포된 것을 볼 수 있다. 압연 과정에서 미세하게 파쇄된 강화재 입자들은 용점이 높기 때문에(415°C) 구형화 처리 공정에서 녹지않고 계속 고상의 입자형태를 유지하였다. 그림 6과 그림 7을 비교하면 압연 시 파쇄된 입자들은 구형화 처리 공정



(a)



(b)

Fig. 6. The SEM micrographs of 0.074 mm-thick strips rolled from (a) 3 mm-thick cast plate and (b) 11 mm-thick cast plate.

에서 다소 조대화 된 것을 관찰할 수 있다. 그림 8에서 각각의 주편 두께에서 파쇄된 입자들의 조대화 정도를 볼 수 있다. 비록 구형화 처리 시간은 1초 보다 짧았으나 입자 조대화 현상이 일어난 것으로 관찰된다.

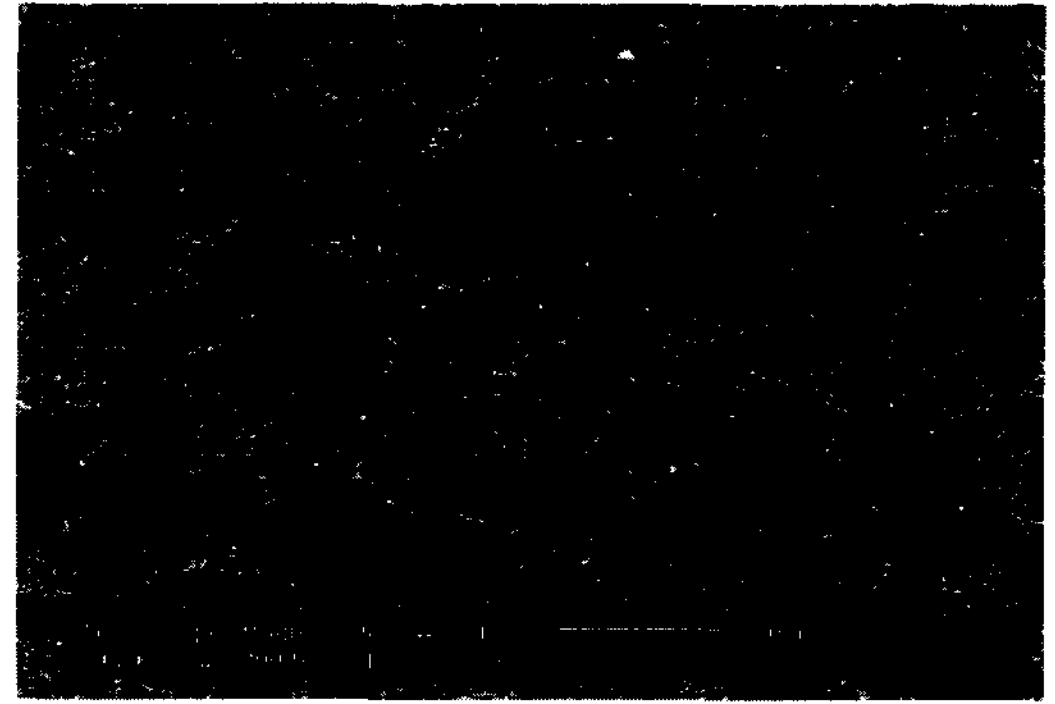
### 3.4 리플로우 특성

그림 9는 PCB의 구리 패드 위에 리플로우 솔더링한 솔더볼의 미세구조를 보여준다. 솔더볼에 분포한 입자들은 용점이 높아 리플로우 공정에서 녹지 않고 고체 상태의 입자로 계속 존재하였다. 그림 7a와 9b를 비교하면 구형화처리 한 솔더볼을 리플로우 솔더링 하였을 때 입자들이 조대화 된 것을 보여준다. 체적확산이 속도 제어 인자라면 리플로우 시 조대화 속도는 다음과 같다[10].

$$r_p^3 - r_0^3 = kt \tag{1}$$



(a)



(b)

Fig. 7. The SEM micrographs of composite solder balls from (a) 3 mm-thick cast plate and (b) 11 mm-thick cast plate.

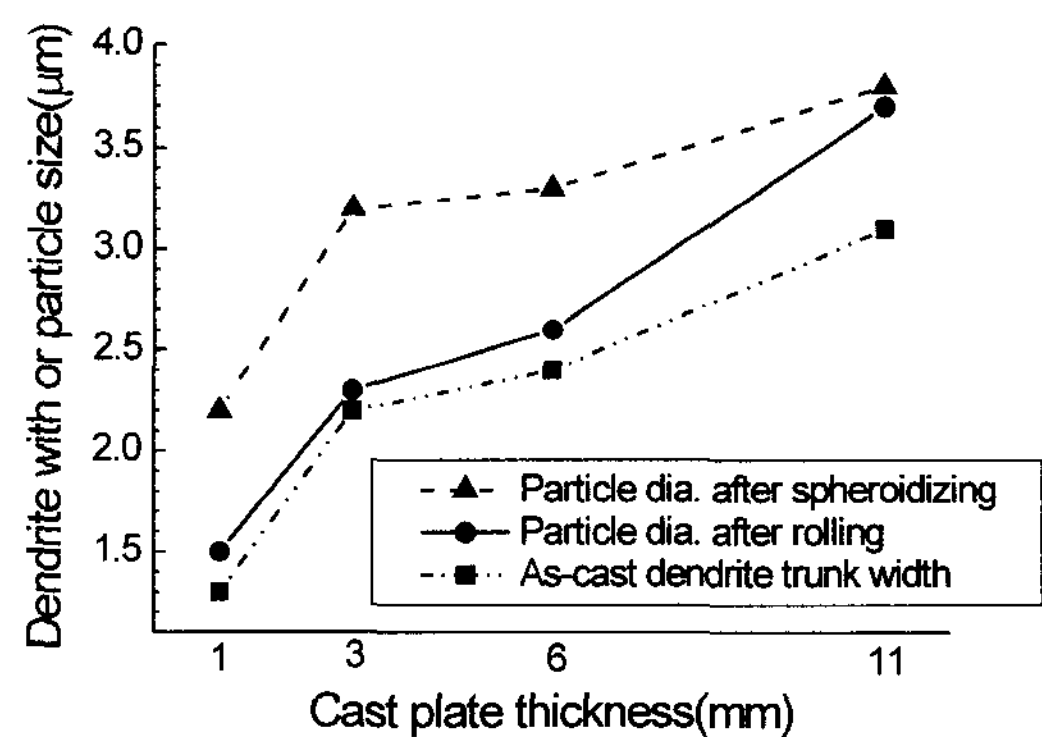


Fig. 8. The sizes of the intermetallic compound with various casting thicknesses in each process

여기서  $r_p$ 는 시간이  $t$ 가 지났을 때 입자의 평균반경이며,  $r_0$ 는 초기의 평균반경을 나타내고  $k$ 는 확산 계수와 관련한 값이다. 공정점인 217.7°C[11] 이상의 온도가 유지되는 62초의 리플로우 시간 동안 강화재의

평균반경은  $1.6\ \mu\text{m}$ 에서  $2.6\ \mu\text{m}$ 로 성장하였으므로  $k=0.22\ \mu\text{m}^3/\text{sec}$ 라는 값이 얻어진다. 그림 10에서는 얻어진  $k$ 값으로 부터 시간에 따른  $r_p$ 값을 예상하였다.  $r_0$ 값이  $0.1\ \mu\text{m}$  일 때와  $2.5\ \mu\text{m}$  일 때 1분동안 리플로우 한 후  $r_p$  값은 각각  $2.4\ \mu\text{m}$ 와  $3.0\ \mu\text{m}$ 로 큰 차이

가 나지 않음을 알 수 있다.

그림 9a의 솔더볼의 꼭대기 부분에서 강화재 입자들이 아래로 침강하여 입자들이 존재하지 않는 영역 (particle free zone)이 존재하는 것을 볼 수 있다. 고상 상태의 강화재 입자들은 용융된 솔더 기지보다 밀도가 높기 때문에 중력에 의한 편석이 일어나며 입자들의 침강속도( $v$ )는 다음 식으로 나타낼 수 있다[12].

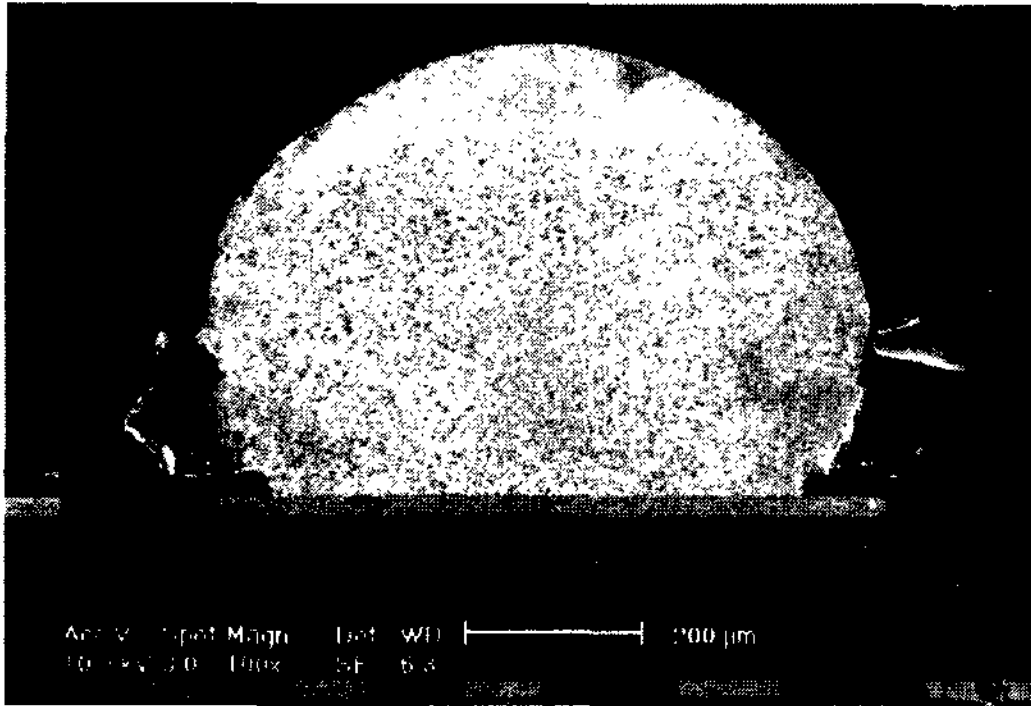
$$v = \frac{2r_p^2(\rho_p - \rho_m)g}{9\eta} \quad (2)$$

식 (2)는 비록 정상상태에 관한 식이지만 입자가 조대화 됨에 따라 증가하는 침강속도로 근사화해서  $r_p$ 에 식 (1)를 대입하여 적분하면 침강거리  $l$ 은 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

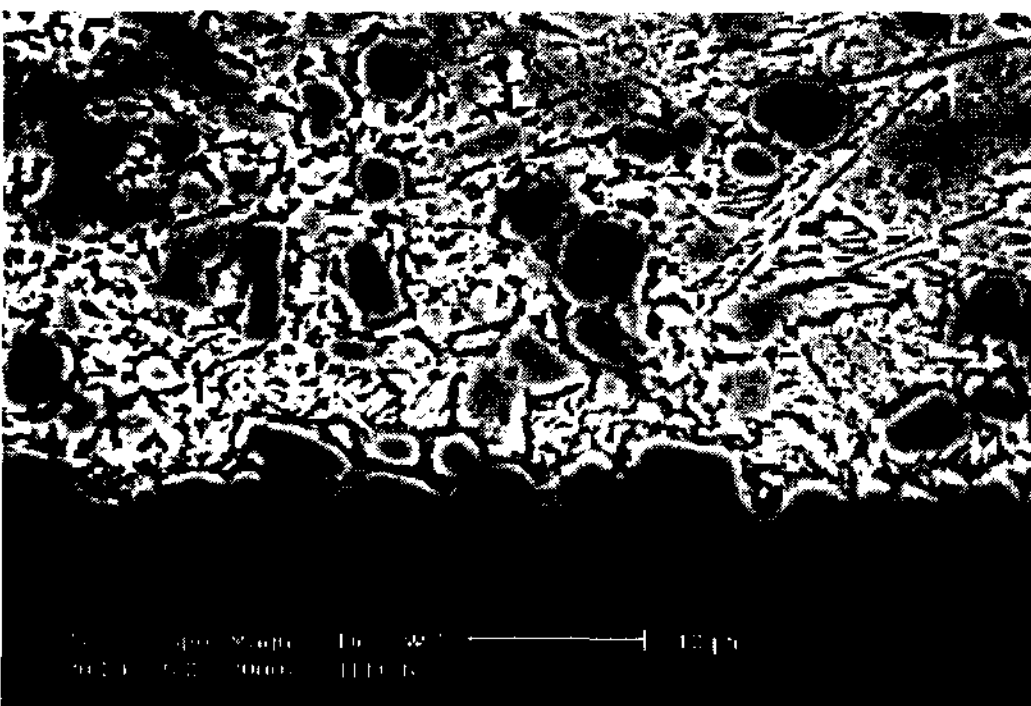
$$l = \int_0^t v dt = \int_0^t \frac{2r_p^2(\rho_p - \rho_m)g}{9\eta} (r_0 + kt)^{2/3} dt \quad (3)$$

$\rho_p$ 와  $\rho_m$ 는 강화재 입자의 밀도와 용융된 기지의 밀도이며 각각  $8.3\ \text{g/cm}^3$ ,  $7.33\ \text{g/cm}^3$ 의 값을 가진다.  $g$ 는 중력가속도,  $\eta(2.15(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}))$ [13]는 용융된 액체의 점도를 나타낸다. 평균입도보다 미세한 입자들은 침강속도가 더욱 느리기 때문에  $r_0$ 값을 무시할 경우 공핍 영역의 길이는  $200\ \mu\text{m}$ 로 계산되었다. 실제 강화재 입자들이 공핍한 영역의 길이는  $110\sim 190\ \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 아주 근사적으로 계산된 것을 감안한다면 비교적 잘 일치하고 있다.

그림 11은 Sn-3.5Ag솔더볼과 복합솔더볼에 대하여 ball shear test 한 결과이다. 리플로우 직후 Sn-3.5Ag 솔더볼과 복합솔더볼의 전단강도는 비슷하였으며  $150^\circ\text{C}$ 에서 10일 동안 열처리 후 복합솔더볼이 Sn-3.5Ag솔



(a)



(b)

Fig. 9. The reflowed solder balls and IMC layer: (a) Reflowed solder ball on Cu pad of PCB, (b) IMC layer.

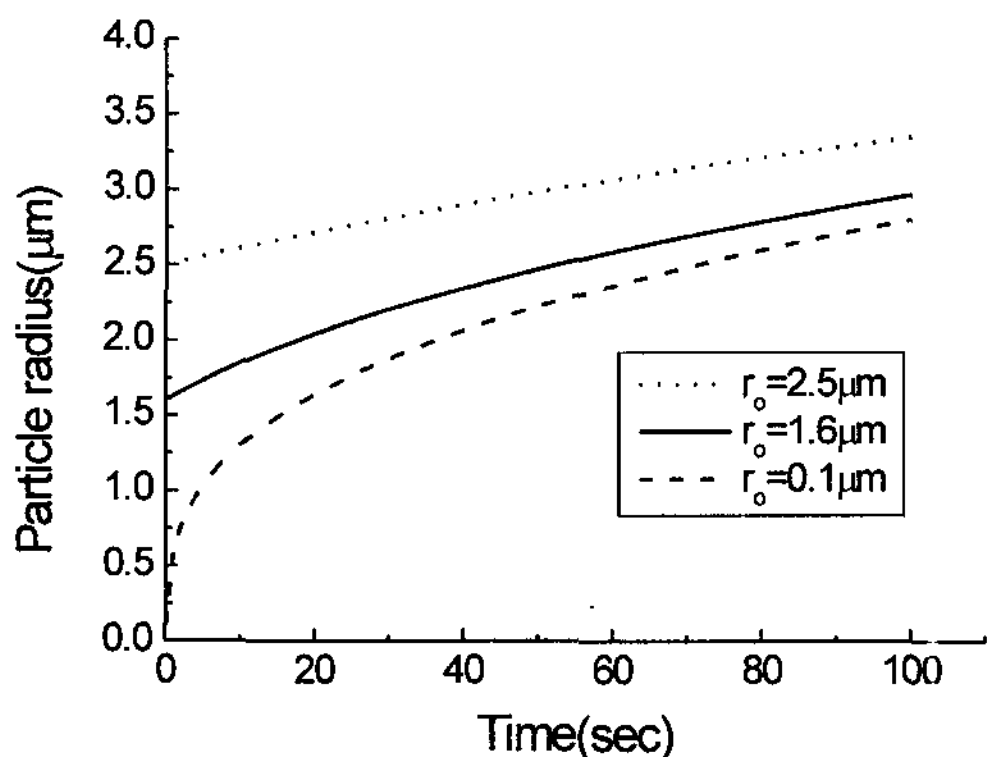


Fig. 10. Particle coarsening as a function of time.

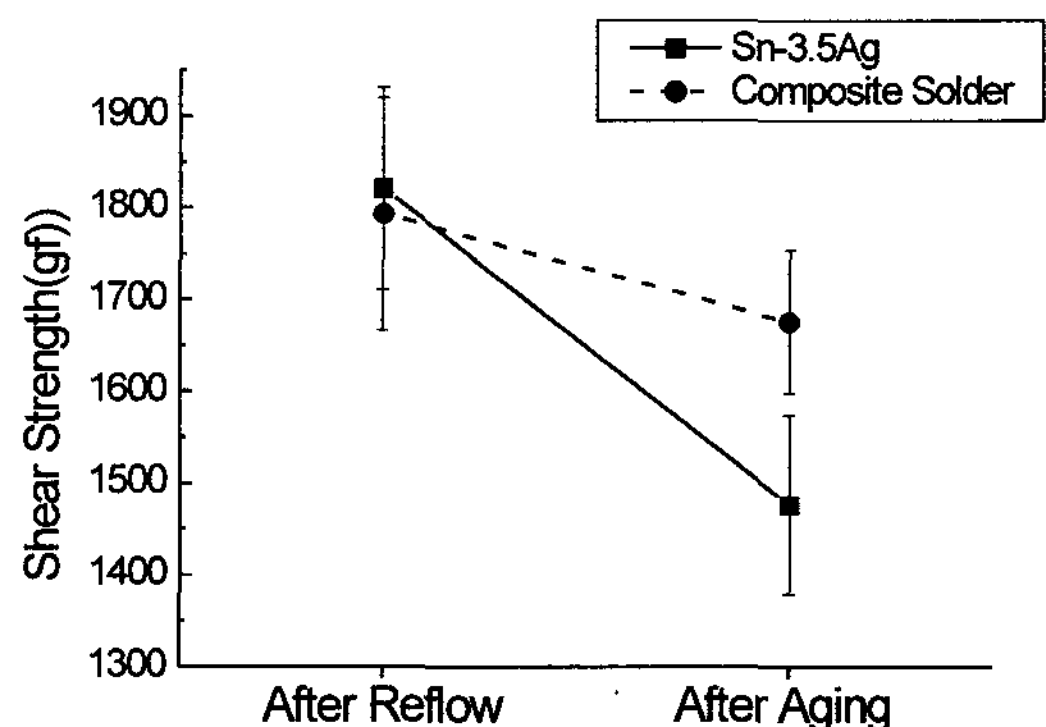


Fig. 11. Ball shear strength.

더볼보다 전단강도의 감소폭이 더 작았다.

#### 4. 결 론

응고과정에서 강화재가 될 금속간 화합물을 솔더기지 내에 초정으로 형성시킨 다음 압연공정에서 이들 금속간화합물을 미세한 입자로 파쇄와 동시에 솔더기지 내에 균일하게 재분포 시킴으로써 in-situ 공정으로 복합솔더를 만들 수 있었다.

Sn-6.9Cu-2.9Ag 조성의 합금은 응고과정에서 초정의  $Cu_6Sn_5$  금속간화합물이 수지상의 형태로 나타났다. 이들 수지상은 압연공정을 거쳐 미세한 입자로 파쇄됨과 동시에 솔더기지 내에 균일하게 분포하였다. 압연과정에서 취성이 강한 금속간화합물 수지상은 소성변형을 일으키지 못하고 파쇄되며 반면에 솔더기지는 소성변형을 한다. 파쇄된 입자들은 기지에 묻혀 소성변형하는 기지와 함께 변위하므로 솔더기지 내에 균일하게 분포하였다. 압연 스트립을 더욱 얇게 압연하더라도 금속간화합물 입자의 크기가  $Cu_6Sn_5$  수지상의 줄기의 폭보다는 더 이상 감소하지 않는 임계크기가 존재하였다. 이러한 이유는 미세한  $Cu_6Sn_5$  수지상의 경우 길이방향으로는 파쇄될 수 있지만 폭방향으로는 파쇄되지 않기 때문이다.

파쇄된 입자들은 용점이 높으므로 리플로우 공정에서 녹지 않고 고체상태의 입자로 계속 존재하였다. 그러나 이러한 입자들은 리플로우 시 조대화 하였으며 용융 솔더와 밀도차이에 의해 중력편석이 일어났다.

#### 후 기

본 논문은 한국과학재단 전자패키지재료연구센터의 지원으로 수행하였습니다. (This work was supported by Center for Electronic Packaging Materials of Korea Science and Engineering Foundation).

#### 참 고 문 헌

- [1] H. H. Manko: Solder and Soldering, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York (1979).
- [2] S. K. Kang: JOM, 53 (2001), 16.
- [3] K. N. Subramanian, T. R. Bieler, J. P. Lucas, J. Electron.: Mater., 28 (1999), 1176.
- [4] J. L. Marshall, J. Calderon, J. S. Hwang: IEEE trans. on compon., hyb., and manu. tech., 14 (1991), 698.
- [5] J. H. Lee, D. J. Park, Y. S. Kim: Scripta mater., 42 (2000), 827.
- [6] H. S. Betrabet, S. M. McGee, J. K. MaKinlay: Scripta metallurgica et materialia, 25 (1991), 2323.
- [7] M. McCormack, S. Jin, G. W. Kammlott: IEEE trans. on compon., pkg., and manu. tech.-Part A, 17 (1994), 452.
- [8] H. Mavoori, S. Jin, J. Electron.: Mater., 27 (1998), 216.
- [9] C. T. Ho, D. D. L. Chung: J. Mater. Res., 5 (1990), 1266.
- [10] D. A. Porter, K. E. Easterling: Phase Transformation in materials, 2<sup>nd</sup> edition, Chapman & Hall, London(1992).
- [11] I. Ohnuma, M. Miyashita, K. Ishida, J. Electron.: Mater., 29 (2000), 1137.
- [12] D. R. Poirier, G. H. Geiger: Transport phenomena in materials processing, TMS, Warrendale(1994).
- [13] J. H. Lee, D. N. Lee, J. Electron.: Mater., 30 (2001), 1112.