

# Sn-Ag-Cu 삼원계 공정점 근처 여러 조성들의 미세조직 연구 (The Study on the Solidification Path of the Near Eutectic Compositions in Sn-Ag-Cu Lead-Free Solder System)

김현득, 김종훈, 정상원, 이혁모  
한국과학기술원 재료공학과

## Abstract

본 연구에서는 계산을 통해 나온 Sn-Ag-Cu 삼원계 공정점(Sn-3.7Ag-0.9Cu)을 바탕으로 그 근처의 응고경로가 다른 6가지 조성(Sn-4.6Ag-0.4Cu, Sn-4.9Ag-1.0Cu, Sn-3.9Ag-1.3Cu, Sn-2.2Ag-1.2Cu, Sn-2Ag-0.7Cu, Sn-2.7Ag-0.3Cu)에 대한 솔더합금의 미세조직을 관찰하였다. 응고경로는  $L \rightarrow L+Primary \rightarrow L+Primary+Secondary \rightarrow Ternary\ Eutectic+Primary+Secondary$ 로 되며 6가지 경우를 예상할 수 있다. 솔더합금의 미세조직은 느린 냉각으로 인하여 빠른 냉각, 보통 냉각에 비해 상대적으로 커다란  $\beta$ -Sn dendrite를 보였고  $Ag_3Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$ 과는 다르게  $\beta$ -Sn는 약  $30^\circ C$ 의 과냉(DSC분석)이 존재하게 되어 Sn-4.6Ag-0.4Cu의 경우에는  $Ag_3Sn$ 상, Sn-2.2Ag-1.2Cu의 경우에는  $Cu_6Sn_5$ 가 과대성장을 하였다.

솔더의 기계적 특성을 살펴보고자 Cu 기판위에서 각 조성의 솔더볼을 솔더링한 후 다양한 냉각 속도를 적용하여 reflow 솔더링을 하고 솔더/기판 접합에 대한 전단 강도 시험을 실시했다. 냉각 속도가 빠를수록  $\beta$ -Sn의 dendrite가 미세해져서 높은 전단 강도를 보였고 6가지 조성의 솔더볼 중 공정조직 분율이 낮은 Sn-2Ag-0.7Cu 조성의 경우에서 낮은 전단 강도가 나타났다.

## 1. Introduction

납을 사용함으로써 나타나는 환경 및 인체에 유해한 문제점들로 인하여 전자 패키징에서 보편적으로 사용되어 왔던 Pb-Sn 솔더를 대체하기 위한 무연 솔더 개발이 진행되어 왔다. 대체 무연 솔더로서 Sn-Ag 와 Sn-Ag-Cu 합금이 추천되고 있는데 이중 Sn-Ag-Cu 솔더는 Sn-Ag 합금에 비하여 낮은 녹는점을 갖고 있으며 상대적으로 좋은 젖음성 뿐만 아니라 우수한 기계적 성질 때문에 가장 유력한 무연 솔더합금으로 고려되고 있다고 할 수 있다[1].

그러나 아직까지 Sn-Ag-Cu 합금은 기존의 공정 Pb-Sn 솔더 합금보다 솔더링 온도가 높고 과냉도가 크며 금속간 화합물을 과도하게 형성한다는 단점을 가지고 있다. Sn-Ag-Cu 합금에서 Primary phase로  $Ag_3Sn$ 과  $Cu_6Sn_5$ 와 같은 금속간 화합물들이 높은 분율을 가지면서 형성되는데 그것들은 Brittle하기 때문에 실제 제품에서 응력이 가해질 경우 심각한 문제를 야기할 수 있다[2].

$Ag_3Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$ 의 형성을 고려하기에 앞서 Sn-Ag-Cu 합금의 삼원계 공정점에 대한 연구가 선행되어야 하나, 아직까지 명확하게 알려지지 않고 있으며 많은 연구자들이 각자 조금씩 다른 결과들을 보고하고 있다[1]. 이것은  $\beta$ -Sn의 큰 과냉도와 Primary  $\beta$ -Sn이 형성되는 경로에서 공정조직이 불일치하기 때문이다[1].

따라서,  $\beta$ -Sn의 과냉에 대해 살펴볼 필요가 있고 솔더/기판 접합의 기계적 특성에 큰 영향을 미치는 금속간 화합물이 응고 경로에 따라 변화하는 석출양상에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 Sn-3.7Ag-0.9Cu 주변의 응고 경로가 다른 6가지 조성을 택하여 그에 따른 금속간 화합물 및 벌크 솔더의 미세 조직을 관찰해 보고 삼원계 공정 조직에 대해 알아보려고 하였다. 또한 각 시편별 솔더볼을 Cu 기판위에서 솔더링을 하고 전단 강도 시험을 실시하여 응고시 냉각 속도에 따른 솔더/기판 접합의 기계적 신뢰성을 고찰해 보았다.

## 2. Experimental Procedure

각각의 솔더 합금은 99.9% 이상의 순도를 가진 순수한 Sn, Ag, Cu으로 솔더 합금을 섞었다. 그것들을 Quarts 판에 Ar 분위기로 봉하고 녹여 혼합함으로써 합금을 제조하고 300°C에서 장시간 유지한 후, 25°C까지 매우 느리게 냉각하였다(냉각속도 = 0.01°C/sec).

벌크 솔더의 미세 구조를 관찰하기 위하여 솔더 시편을 1μm 다이아몬드 입자까지 Polishing 하였다. 금속간 화합물의 형상을 살펴보기 위하여 솔더의 Sn부분을 5%HNO<sub>3</sub>-3%HCl-92%CH<sub>3</sub>OH 용액으로 에칭을 하였다. 10kV로 작동되는 Scanning Electron Microscopy(SEM)로 미세조직을 관찰하고 각 상의 조성 분석은 EDS를 사용하였다. Differential Scanning Calorimetry(DSC)를 사용하여 시편의 과냉도를 측정하였다.

또한 각 조성의 벌크 솔더는 지름 500μm의 솔더볼 형태로 제조하고, 400μm 직경의 pad 크기를 가진 Cu 기판위에서 convective reflow oven 사용하여 250°C이상의 온도에서 솔더링 시간 8분, 최고 온도 270°C의 조건으로 reflow 솔더링을 실시하였다. 250°C이후의 냉각은 수냉(110°C/sec), 공냉(2.2°C/sec), reflow oven내에서의 냉각(0.03°C/sec)과 같은 세 가지 냉각 속도를 적용하였다. 위와 마찬가지로 SEM, EDS를 사용하여 솔더/기판 접합의 계면관찰 및 각 상의 조성 분석을 하였다.

솔더/기판 접합 강도는 Dage 4000 ball shear tester를 사용하여 측정하였다. Shear speed는 200 μm/s, Shear height는 바닥으로부터 15μm로 하였다.

## 3. Results and Discussion

Specimen	Composition (wt%)		
	Sn	Ag	Cu
SAC1	95	4.6	0.4
SAC2	94.1	4.9	1.0
SAC3	94.8	3.9	1.3
SAC4	96.6	2.2	1.2
SAC5	97.3	2	0.7
SAC6	97	2.7	0.3

Table 1. Composition of specimens

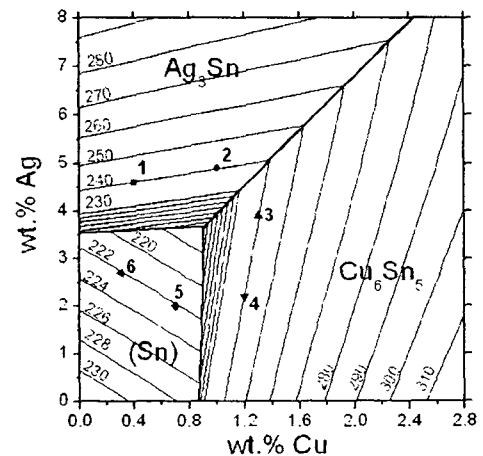


Fig. 1 Liquidus projection of Sn-Ag-Cu

### (1) 솔더 조성에 따른 미세 구조

Fig. 1은 Sn-Ag-Cu의 삼원계 Liquidus projection 상태도를 나타낸다. 이러한 평형상태도에서 응고 경로를 분석하고자 Table 1과 같은 조성을 갖는 벌크 솔더 시편을 매우 느리게 냉각하였다(냉각속도 = 0.01°C/sec). 그로 인하여 빠른 냉각, 보통 냉각에서 나타나지 않는 커다란 β-Sn dendrite가 보였지만 공정조직내의 미세한 Ag<sub>3</sub>Sn은 관찰되지 않았다. 냉각 속도가 작아짐에 따라 확산을 위한 충분한 시간이 제공되어서 secondary dendrite arm 사이 간격과 크기가 커지고 Ag<sub>3</sub>Sn 입자의 가로/세로비율(Aspect Ratio)이 높아지기 때문에[3], 빠른 냉각과 보통 냉각에 비해 상대적으로 느린 냉각에서는 Fig. 2와 같이 dendrite가 매우 크게 성장하며 굵고 넓은 Ag<sub>3</sub>Sn이 보였다.

DSC 측정 결과 6개 조성의 과냉도는 약 30°C였고 이에 따라 응고 경로에서 특이한 점을 관찰할 수 있다. SAC1에서 Primary Ag<sub>3</sub>Sn이 생성된 후 Secondary β-Sn이 석출해야 하지만 β-Sn의 예상 석출 온도까지 낮아지더라도 과냉으로 인하여 석출하지 않고 계속해서 Primary Ag<sub>3</sub>Sn이 성

장하게 된다. SAC4의 경우도 Primary만  $Cu_6Sn_5$ 로 바뀔 뿐 마찬가지로 현상을 관찰할 수 있다. Fig. 2에서 같은 Primary  $Ag_3Sn$ 을 갖는 SAC1과 SAC2의 경우, SAC1의  $Ag_3Sn$ 이 과대성장하였고 같은 Primary  $Cu_6Sn_5$ 를 갖는 SAC3와 SAC4의 경우, SAC4의  $Cu_6Sn_5$ 가 과대성장한 것을 알 수 있다.

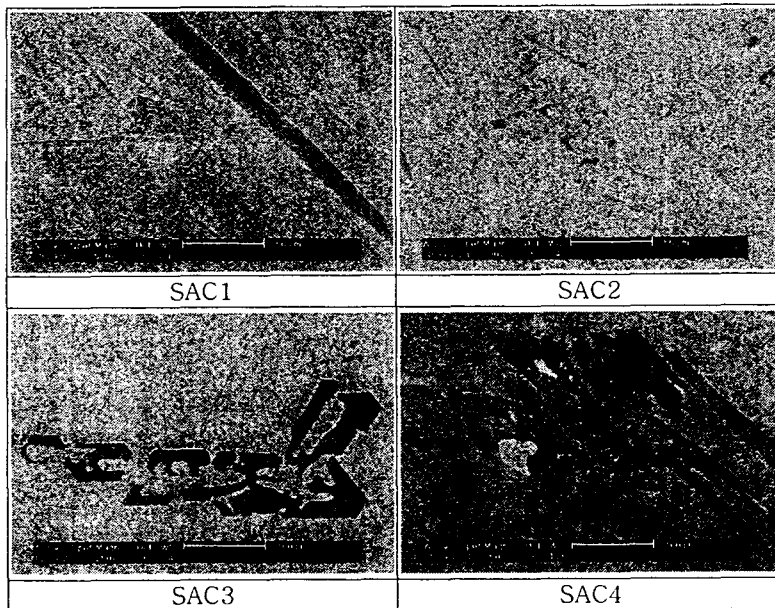


Fig. 3 SEM micrograph



Fig. 2. OM micrograph of SAC4 (— 250 $\mu$ m)



Fig. 4. OM micrograph of SAC3 (— 250 $\mu$ m)

Moon et al.[4]이 보고한 바와 같이 Fig. 4에서 밝은 부분의 조직이 Sn-rich 기지,  $Ag_3Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$ 가 모인 삼원계 공정조직이다. 위에서 살펴본 바와 같이 공정조직 역시 냉각속도의 영향을 많이 받는다. 빠른 냉각과 보통 냉각에서는 미세한  $Ag_3Sn$ 이 나타나지만[3], 느린 냉각의 경우 그 입자들이 커어져 다른 공정조직 형태를 보인다.

과대성장한 판상형의  $Ag_3Sn$ 은 직접적으로 강도를 저하시키는 것은 아니지만 Brittle 파괴를 유발하여 파괴 모드를 변화시킨다. 반면 과대성장한 Whisker 모양의  $Cu_6Sn_5$ 의 영향은 아직 보고되지 않았다[2].

## (2) 각 조성별 전단 강도 측정

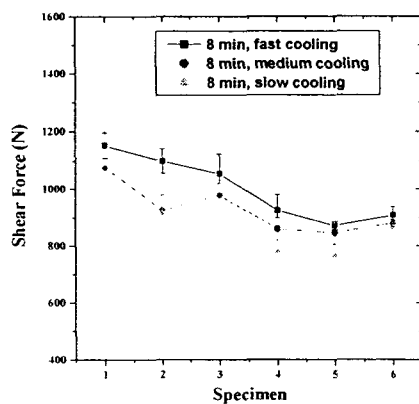


Fig. 5. Peak temp : 270 $^{\circ}$ C,  
Soldering time : 8 min,  
Three kinds of cooling rate

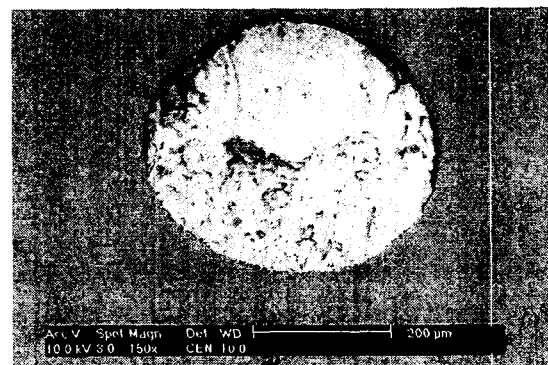


Fig. 6. SAC5, Soldering time : 8 min,  
Slow cooling

위에서 관찰한 벌크 솔더로 솔더볼을 제작한 뒤 Cu 기판위에서 리플로우 솔더링을 실시하고 냉각속도를 다양하게 변화(fast, medium, slow cooling)시켰다. Fig. 5를 살펴보면 솔더/기판 접합의 전단 강도는 냉각속도가 빨라짐에 따라 커졌고 특히 SAC5에서 가장 작은 값을 나타냈다.

파괴 단면(Fig. 6)을 관찰해 보면, 파괴면의 EDS 분석결과 밝은 부분은 Sn, 어두운 부분은  $Cu_6Sn_5$ 였고, 따라서 계면 금속간 화합물이 아닌, 솔더볼 내부에서 파괴가 발생했음을 알 수 있다. Fig. 7에서 보듯이 냉각속도를 크게 할 경우, 솔더 내부의  $\beta$ -Sn dendrite arm 간격과 크기가 작아지게 되어 접합 강도를 높인다[3]. 공정조직에는 미세한  $Ag_3Sn$ 가 존재하기 때문에 솔더볼 내부에서 삼원계 공정조직이 차지하는 비율은 강도에 영향을 미친다[1]. SAC5의 경우 삼원계 공정조직 비율이 다른 조성과 비교해 낮기 때문에 미세한  $Ag_3Sn$ 에 의한 분산 강화 효과가 적어서 접합 강도가 낮았다.

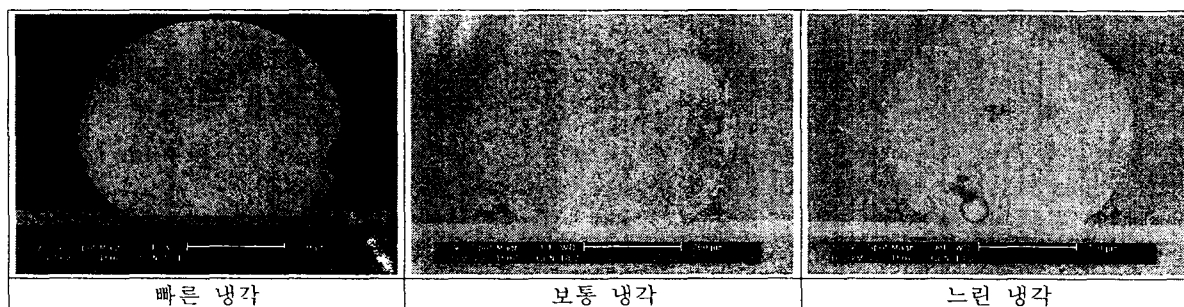


Fig. 7. SEM micrographs of three kinds of cooling rate (SAC1)

#### 4. Summary

(1) 매우 느린 응고시,  $\beta$ -Sn dendrite가 크게 성장하고 공정조직내의 입자들이 굵어지며  $\beta$ -Sn의 과냉으로 인하여 Sn-4.6Ag-0.4Cu, Sn-2.2Ag-1.2Cu의 경우 각각  $Ag_3Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$ 가 과대성장을 함을 알 수 있다.

(2) 솔더링 후 냉각속도를 빠르게 할 경우,  $\beta$ -Sn의 dendrite 크기가 미세하게 되어 전단 강도가 높아짐을 알 수 있다.

(3) 솔더합금의 삼원계 공정조직 비율이 낮을수록 미세한  $Ag_3Sn$ 에 의한 분산강화 효과가 떨어져 전단 강도가 낮아진다.

#### Acknowledgements

이 논문은 한국과학재단에서 지원하는 전자패키지 재료 연구 센터의 지원에 의해 이루어 졌음을 밝히며 이를 감사드립니다.

#### References

- [1] K. S. Kim, S. H. Huh and K. Sugauma, Mater. Sci. Eng.A, vol. 333, p.106(2002)
- [2] K. S. Kim, S. H. Huh and K. Sugauma, J.Alloys Compds., vol. 352, p.226(2003)
- [3] F. Ochoa, J. J. Williams and N. Chawla, JOM, vol. 55(6), p.56(2003)
- [4] K. W. Moon, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, F. S. Biancanello and C. A. Handwerker, J. Electron. Mater., vol. 29, p.1122(2000)