

무연 복합 솔더의 미소경도에 미치는 기계적 변형과 온도의 영향

이주원¹ · 강성권² · 이혁모^{1*}

¹대전시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학과
²IBM T.J. Watson Research center, Yorktown Heights, NY 10598

Effects of Temperature and Mechanical Deformation on the Microhardness of Lead free and Composite Solders

Joo Won Lee¹, Sung K. Kang² and Hyuck Mo Lee^{1*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Kusung-Dong 373-1, Yuseong-Gu, Taejon 305-701, Korea
²IBM T.J. Watson Research center, Yorktown Heights, NY 10598

초 록: 전자 기기의 솔더 접합부는 고온에서 작동하고 온도 변화와 부품의 열팽창계수 차에 의해 소성변형을 겪게 된다. 그리고 변형된 솔더는 다시 고온에서 회복과 재결정의 과정을 겪는다. 이와 같은 일련의 열적 기계적 과정은 솔더의 미세구조와 기계적 특성을 변화 시킨다. 본 연구에서는 전자 장치가 실제 작동할 때 솔더의 기계적 특성 변화를 예측하기 위해 여러 종류의 무연 솔더와 복합 솔더 (composite solder)의 미소경도 (microhardness)를 다양한 열적 기계적 환경에서 측정하였다. 측정된 무연 솔더에는 Sn, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-2.8Ag-7.0Cu (복합 솔더), Sn-2.7Ag-4.9Cu-2.9Ni (복합 솔더)가 포함되어 있다. 솔더 시편은 0.4~7°C/sec의 냉각속도로 주조되었고 30~50%의 압축변형을 가한 후 150°C에서 48시간 열처리 하였다. 미소경도는 25~130°C에서 측정하였다. 각 시편의 미세구조 역시 관찰하여 미세구조와 비교하였다.

Abstract: Solder joints in microelectronic devices are frequently operated at an elevated temperature in service. They also experience plastic deformation caused by temperature excursion and difference in thermal expansion coefficients. Deformed solders can go through a recovery and recrystallization process at an elevated temperature, which would alter their microstructure and mechanical properties. In this study, to predict the changes in mechanical properties of Pb-free solder joints at high temperatures, the high temperature microhardness of several Pb-free and composite solders was measured as a function of temperature, deformation, and annealing condition. Solder alloys investigated include pure Sn, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.7Cu, Sn-2.8Ag-7.0Cu (composite), and Sn-2.7Ag-4.9Cu-2.9Ni (composite). Numbers are all in wt.% unless specified otherwise. Solder pellets were cast at two cooling rates (0.4 and 7°C/s). The pellets were compressively deformed by 30% and 50% and annealed at 150°C for 2 days. The microhardness was measured as a function of indentation temperature from 25 to 130°C. Their microstructure was also evaluated to correlate with the changes in microhardness.

Keywords: Pb-free solder, microstructure, high temperature microhardness, mechanical deformation, recrystallization

*Corresponding author
E-mail: hmlee@kaist.ac.kr

1. 서 론

최근 무연 솔더로의 전환에 대한 연구가 세계적으로 많은 진전을 이루었지만 아직도 유연 솔더에 비해서 무연 솔더에 대한 우리의 지식은 매우 부족한 상태이다¹⁻⁶⁾. 특히 열적 기계적 변화를 동반하는 공정(thermo mechanical process)이 무연 솔더의 미세구조와 기계적 특성에 미치는 영향에 대한 실용적인 분야에는 연구 데이터가 절대적으로 부족하다.

본 연구에서는 전자 장치가 실제 작동할 때 솔더의 기계적 특성 변화를 예측하기 위해 여러 종류의 무연 솔더와 복합 솔더(composite solder)의 미소경도(microhardness)를 다양한 열적 기계적 환경에서 측정하였다.

실제 사용환경에서 솔더는 다양한 온도에 놓이게 되고 열팽창계수의 차로 인해 소성변형을 겪게 된다⁷⁾. 전자 패키징의 고성능, 고집적화, 소형화 추세는 더 높은 전력 소비를 요구하는 것에 반해 솔더 접합부를 더욱 작게 만들어 열 분산을 더욱 어렵게 만든다. 이러한 환경으로 인해 솔더 접합부는 더 높은 열을 받고 더 많은 변형을 겪게 된다. Sn의 재결정은 상온에서 일어난다고 알려져 있다. 따라서 Sn원소를 바탕으로 이루어진 솔더는 작동 환경에서 변형을 겪을 뿐 아니라 높은 온도에서 다시 회복과 재결정의 과정을 겪어 미세구조와 기계적 특성의 변화를 가져온다⁸⁾.

여러 무연 솔더와 복합 솔더의 미세구조와 특성에 대한 연구에 의하면 리플로우 공정 후의 솔더 미세구조는 용융 솔더의 응고과정과 전자패키지의 열방출에 의해 결정된다고 한다. 그러나 미세구조에 더욱 크게 영향을 미치는 인자는 패키지의 사용환경에서의 열과 소성변형일 것으로 보인다. 열적 기계적 응력 하에서 미세구조의 변화는 응고 미세구조와 열적 기계적 변수의 복잡한 상관관계 때문에 더욱 예측이 힘들다.

본 연구에서는 고온에서의 미세구조와 기계적 특성과의 관계를 연구하기 위해 다양한 무연 솔더의 미소 경도를 고온에서 측정하여 변형 후 열처리된 미세구조와의 상관 관계를 고찰하였다.

2. 실험 방법

응고 속도, 소성변형, 열처리 조건에 따른 무연

복합 솔더의 경도를 상온과 고온(25~130°C)에서 측정하였다. 측정된 무연 솔더에는 Sn, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-2.8Ag-7.0Cu(복합 솔더), Sn-2.7Ag-4.9Cu-2.9Ni(복합 솔더)가 포함되어 있다. 재연성이 있는 미세구조와 기계적 특성을 얻기 위해 응고 속도, ingot의 크기, 리플로우 조건 등의 응고 조건을 조심스럽게 제어하였다. 0.2" 지름과 0.125" 높이를 가지는 원주형의 솔더 합금을 주조하기 위해 흑연 몰드를 사용하였다. 무연 솔더를 250°C에서 2분간 리플로우한 후 0.4~7°C/sec의 냉각속도로 응고 시켰다. 참고로 일반적인 PCB (printed circuit board) 결함 패키징 공정에서의 냉각속도는 약 0.5~1°C/sec 이라고 알려져 있다. 복합 솔더는 공정 조성에 추가의 Cu와 Ni를 함유한 솔더 합금을 급속 냉각시켜 수지상의 금속간 화합물(intermetallic compound, IMC)을 형성시키고 압연, 인발 등의 소성변형 공정을 통해 금속간 화합물을 작은 입자로 파쇄하고 솔더 기지 내에 고르게 분포 시켜서 만들었다. 복합 솔더의 제조에 대한 보다 자세한 내용은 이전에 발표된 논문들에 자세히 묘사되어 있다^{9, 10)}.

솔더 전체에 변형을 균일하게 가하기 위해 0.1 mm/min의 느린 변형 속도로 원주형의 솔더에 30~50%의 압축 변형을 가하였다. 실제 사용환경에서 솔더의 열처리 효과를 분석하기 위해 as-cast 상태의 솔더와 변형된 솔더를 질소분위기 150°C에서 48시간 동안 열처리 하였다.

고온에서의 경도를 측정하기 위해 원주형의 솔더 시편을 바닥과 옆면에서 동시에 가열할 수 있는 가열 기구가 부착된 시편 홀더를 제작하였다. 시편 홀더를 미소경도 측정기 위에 올려놓고 50 g의 하중을 이용해 경도를 측정하였다. 20회 이상의 미소경도 측정치를 평균하여 비커스 경도(vickers hardness number)로 나타내었다.

미세구조 관찰을 위해 시편을 수직으로 잘랐고 또한 압축 응력의 수직 방향에 평행한 표면을 관찰하기 위해 시편을 예폭시로 마운팅하였다. 미세구조를 보다 명확히 관찰하기 위해 시편을 5% HNO₃, 3% HCl, 92% CH₃OH 용액으로 에칭하였다. 소성변형과 열처리한 시편은 중심부분을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 Microstructure of As-Cast Solders

0.4, 7°C/sec의 냉각속도로 주조된 솔더의 미세 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 Sn의 경우 as-cast 상태에서 큰 결정립이 관찰되었다. Sn의 수지상 형태의 성장은 Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu 합금에서 관찰되는 독특한 형상이다. 그러나 순수 Sn의 경우 as-cast 상태와 소성변형 상태 모두에서 수지상 구조를 관찰할 수 없었다. 반면 Sn-0.7Cu의 경우에는 as-cast 상태에서 Sn 수지상이 Sn-Cu 공정 조직에 고르게 분포해 있었다. Sn-3.5Ag의 경우 Sn-Ag 공정상 내에 특정한 방향으로 Sn 수지상이 잘 발달되어 있다. 주목할만한 것은 Sn-2.8Ag-7.0Cu와 Sn-2.7Ag-4.9Cu-2.9Ni 복합솔더에서는 다른 솔더에 비해 수지상간 거리가 짧은 미세한 수지상이 나타난다는 것이다. Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Cu-Ni 복합 솔더에는 미세한(Cu,Ni)₆Sn₅ 금속간화합물 강화제가 솔더 기지에 고르게 분포해있다. 이러한 금속간 화합물 입자들은 불균질 핵생성을 유도할 뿐 아니라 결정립 입자의 성장을 막아 보다 미세한 구조를 가지는 솔더를 만든다. 솔더의 응고 속도(0.4, 7°C/sec)가 Sn 수지상의 구조에 미치는 영향은 매우 작아 특별한 차이를 발견할 수 없

었고 본 연구에서는 솔더의 소성변형, 열처리, 사용 온도에 대한 영향을 관찰하기 위해서 빠른 냉각 속도를 가지는 솔더만이 선택되었다.

열처리 (150°C, 48h) 후의 미세 구조와 as-cast 상태의 미세 구조를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Sn과 Sn-Cu의 경우 큰 결정립 구조가 관찰되었다. 이는 열처리 중 결정립의 재결정과 성장 때문으로 보인다. Sn-Ag, Sn-Ag-Cu 공정 솔더와 Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Cu-Ni 복합 솔더에서는 수지상의 Sn과 공정 조직으로 구성된 응고 조직을 그대로 유지하고 있었다.

3.2 Microstructure of Deformed Solders

Fig. 3(위 6개)은 30% 압축 변형된 솔더의 미세 구조를 보여주고 있다. 그리고 30% 압축 변형과 열처리(150°C, 48h)를 거친 솔더의 미세구조 또한 Fig. 3(아래 6개)에 나타나있다. Sn의 경우 as-cast 상태에서 소성변형에 따른 변형이 축적된 것이 관찰되지 않았고 완전히 재결정된 미세구조를 보였다. 그리고 압축변형 양에 따른 결정립 입자의 크기 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 결정립의 재결정은 다음에 언급될 미소경도 측정 결과와도 잘 일치한다.

Sn-Cu의 경우 변형과 열처리 후 큰 결정립의 미

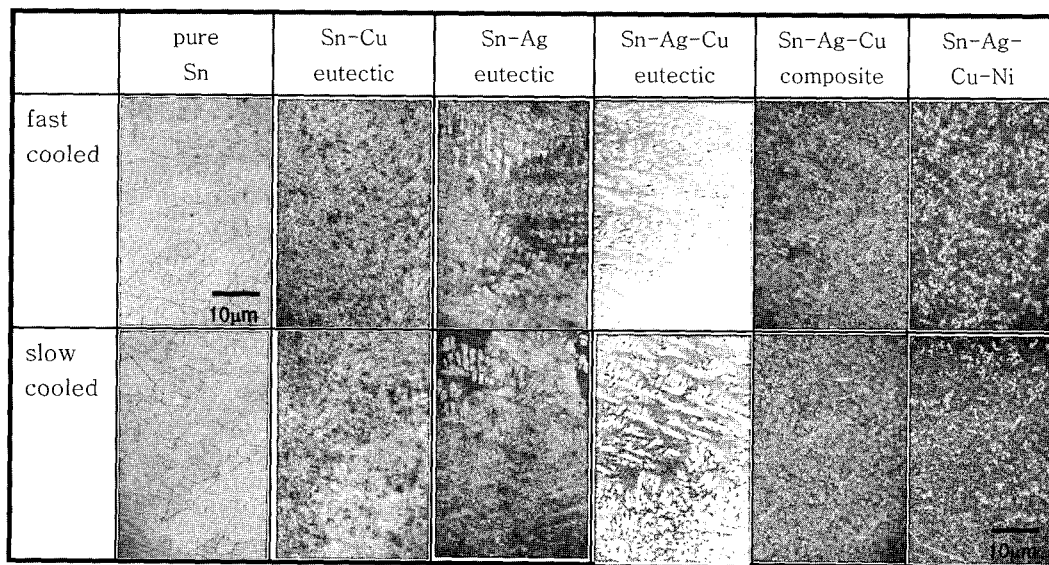


Fig. 1. Micrographs of Sn and Sn-rich lead free solder alloys in the as-cast condition with fast cooling rate (top 6) and slow cooling rate (bottom 6).

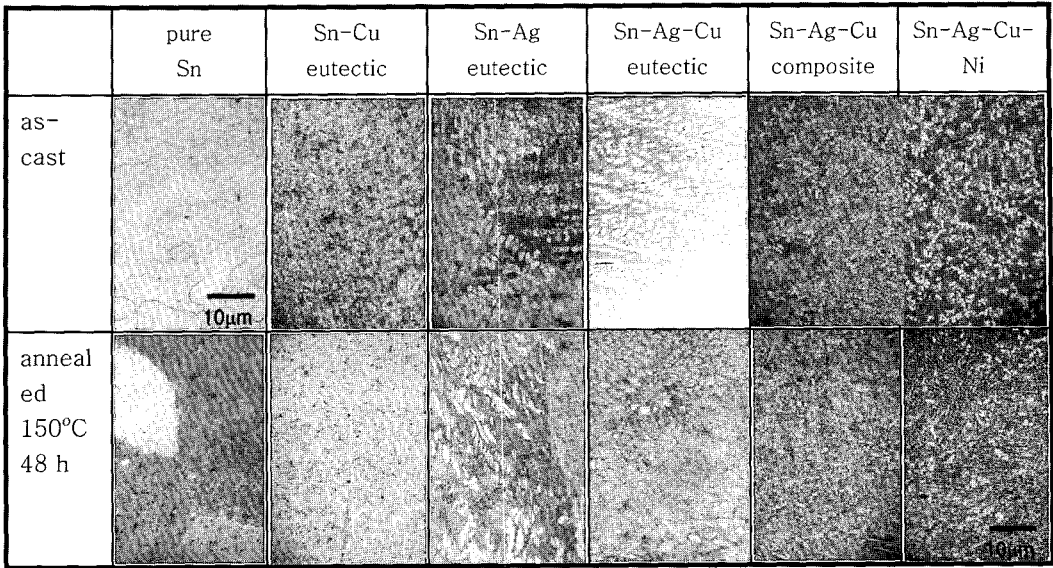


Fig. 2. Micrographs of Sn and Sn-rich lead free solder alloys in the as-cast condition (top 6) and after annealing at 150 °C, 48 h (bottom 6).

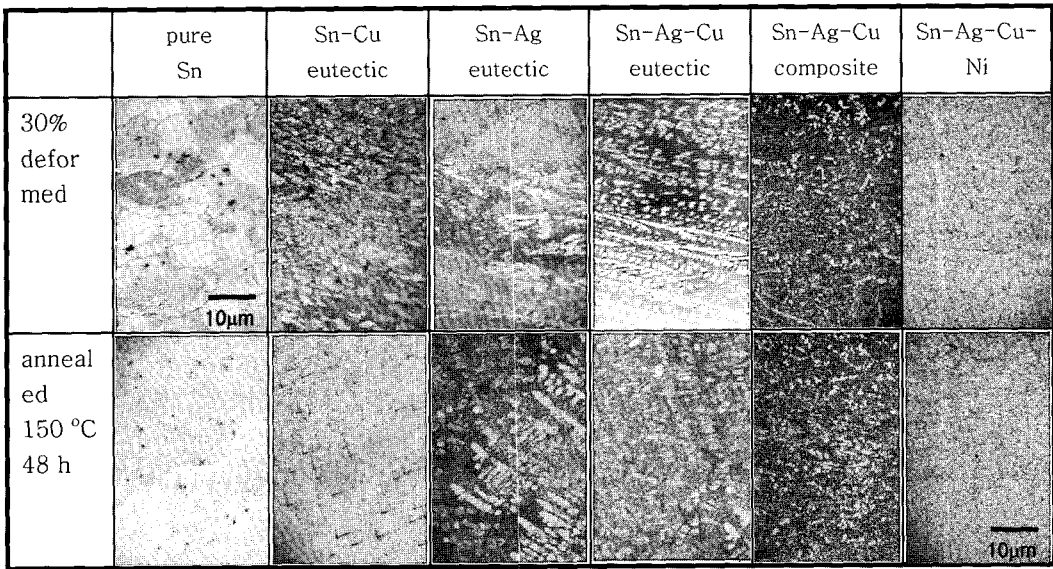


Fig. 3. Micrographs of Sn and Sn rich lead free solder alloys 30% deformed (top 6) and annealed at 150 °C, 48 h (bottom 6).

세구조가 관찰되었다. 먼저 압축변형에 의해 Sn 수지상이 변형되고 압축응력에 수직인 방향으로 나열되었다. 열처리(150°C, 48h) 후에는 재결정을 거치며 방향성이 없는 equi-axed 결정립이 나타났다. Sn-Ag와 Sn-Ag-Cu 공정 솔더에서는 as-cast에서의 수지상이 압축변형과 열처리 후에서도 그대로

로 나타났다.

복합 솔더에서는 미세한(Cu,Ni)₆Sn₅ 금속간화합물 강화 입자들이 변형과 재결정 효과를 적게 하여 다른 솔더에 비해 재결정이 지연된 미세구조를 보여준다. 재결정 후의 미세 구조 또한 다른 솔더에 비해 미세하게 나타났다.

3.3 Microhardness Measurement

솔더 조성, 응고 속도, 압축 변형, 열처리 그리고 측정 온도에 따른 미소경도 측정치를 Table 1과 2에 요약하여 나타내었다. 그리고 미소 경도 측정치를 Fig. 4와 5에 그래프화 하여 나타내었다.

As-cast 상태, 압축 변형 그리고 열처리에 따른

솔더의 상온 미소 경도 측정치가 Fig. 4에 비교되어 있다. 일반적으로 무연솔더의 미소경도는 합금 원소의 양에 따라 증가하여 Sn, Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu, 복합 솔더의 순으로 증가한다. 압축 변형의 증가에 따라 가공 경화가 일어나 경도가 상승하는 것이 Sn-Ag, Sn-Ag-Cu 그리고 복합 솔더에

Table 1. Microhardness of solders as a function fo cooling rate and indentation temperature

		pure Sn	Sn-Cu eutectic	Sn-Ag eutectic	Sn-Ag-Cu eutectic	Pb-Sn eutectic	Sn-Ag-Cu composite	Sn-Ag-Cu-Ni
25°C	fast cooling	6.8	11.1	14.1	15.6	17.3	17.9	18.9
	slow	5.6	10.4	12.7	14.6	16.6	17.2	18.7
60°C	fast cooling	5.7	10.2	11.9	13.3	13.9	14.7	16.4
	slow	5.1	9.8	10.9	12.7	13.9	13.8	16.1
100°C	fast cooling	4.9	8.5	9.8	11.8	10.5	11.2	13.3
	slow	4.8	8.3	9.5	11.8	10.4	11.2	13.4
130°C	fast cooling	4.2	6.9	7.9	9.1	9.1	10.3	10.8
	slow	4.2	7.1	7.6	9.5	8.8	10.2	10.5

Table 2. Microhardness of solders as a function of indentation temperature, deformation and annealing.

indent Temp.		ammount of deformation	pure Sn	Sn-Cu eutecitc	Sn-Ag eutecitc	An-Ag-Cu eutecitc	Sn-Ag-Cu composite	Sn-Ag-Cu-Ni composite
25°C	deformation	0%	6.8	11.1	14.1	15.6	17.9	18.9
		30%	7.8	13.7	15.4	17.1	19	20
		50%	7.1	12.8	14.8	17.3	19.3	20.6
	annealing	0%	6.6	8.2	12.7	12.3	14.9	15.3
		30%	6	8.7	12.2	13.2	15	15.3
		50%	6.5	9.2	10.7	11	12.2	13.4
60°C	deformation	0%	5.7	10.2	11.9	12.7	15.7	16.4
		30%	6.2	11.9	12.4	14.8	16.4	17.2
		50%	6	11.1	12.1	14.9	16.6	17.5
	annealing	0%	5.8	7.7	11.1	10.8	12.6	13.1
		30%	5.5	8.1	10.7	11.4	12.6	13.3
		50%	5.9	8.4	10.3	9.8	11.1	12.2
100°C	deformation	0%	4.9	8.5	9.8	11.8	13.2	14
		30%	4.8	9.3	10.2	13.1	13.6	14.4
		50%	4.8	9	9.9	12.8	13.5	14.6
	annealing	0%	4.7	7.2	9.4	11.3	12.2	12.7
		30%	4.6	7.7	8.9	12.1	12.1	12.5
		50%	4.8	7.6	8.8	11.5	11.3	11.9
130°C	deformation	0%	4.2	6.9	7.9	9.1	11.2	11.8
		30%	4.3	7.2	8	9.7	11.4	12
		50%	4.4	7.1	8	9.8	11.2	12
	annealing	0%	4.1	6.2	7.2	8.5	9.7	10.4
		30%	4.1	6.6	6.8	9.2	9.8	10.2
		50%	4.1	6.6	6.9	9.1	9.5	9.9

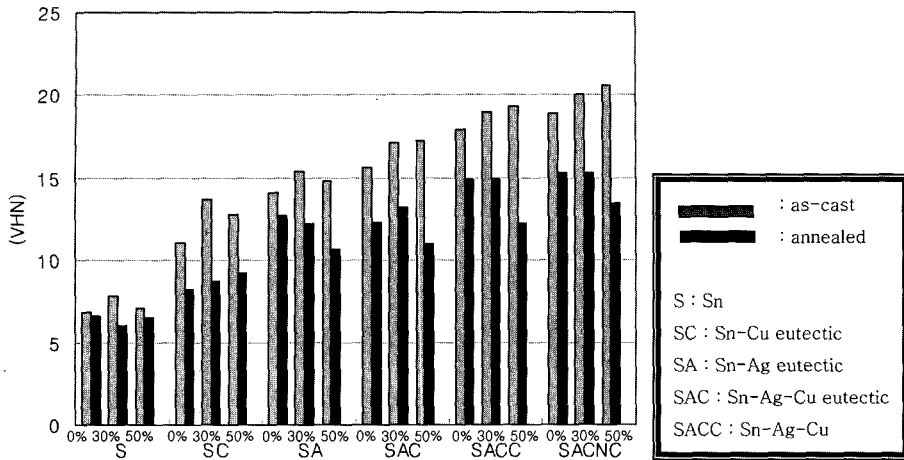


Fig. 4. The microhardness measurement of solders as a function of alloy composition, plastic deformation, annealing. For each group, the hardness bars are arranged in order of the amount of deformation (0, 30 and 50%).

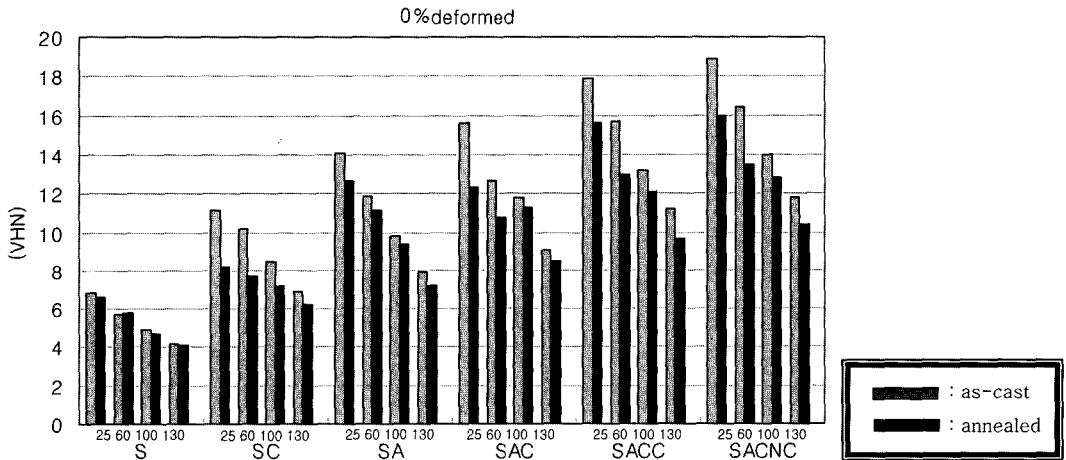


Fig. 5. The microhardness measurement of solders as a function of alloy composition, indentation temperature and annealing. For each group, the hardness bars are arranged in order of the indentation temperatures (25, 30, 100 and 130°C).

서는 잘 나타나고 있다. 그러나 Sn과 Sn-Cu에서는 압축 변형 량에 따른 경도의 변화가 크지 않았다. 열처리 후에는 대부분의 솔더에서 확연한 경도의 감소가 나타났다. 그리고 열처리 후 경도의 감소는 높은 변형을 받은 솔더에서 보다 확연히 나타났다. 이는 많은 변형을 받은 솔더가 더 많은 변형 에너지를 가지고 있어 재결정의 구동력이 크기 때문으로 보인다.

Table 1에는 솔더의 경도에 미치는 냉각속도의 영향이 나타나있다. 본 실험의 냉각 속도 범위에서는 냉각속도에 따른 경도의 변화가 크지 않았다. 이는 미세구조 관찰 결과와도 잘 일치한다. 이로

미루어 보아 일반적인 패키징 공정에서의 냉각속도 차이는 미세구조와 기계적 특성에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 예측되고 앞으로 언급될 변형과 사용온도의 영향이 더 클 것으로 보인다.

As-cast 상태와 열처리 상태에서 솔더의 미소경도를 측정 온도에 따라 Fig. 5에 나타내었다. 상온에서 130°C까지 측정온도가 올라감에 따라 솔더의 미소경도는 꾸준히 감소하였다. As-cast 상태와 열처리 상태의 경도 차이는 측정 온도가 상승함에 따라 점점 적어졌다.

이전에 발표에 의하면 Sn 계 무연 솔더의 경도는 Ag, Cu, Ni등의 합금 원소의 양에 크게 의존한

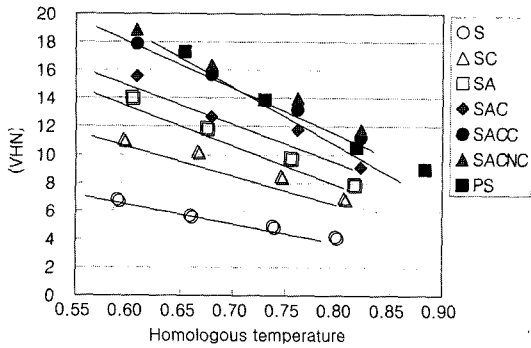


Fig. 6. Microhardness changes of as-cast solders as a function of homologous temperature and alloy composition.

다¹¹⁾. 이러한 합금 원소 들은 Sn과 금속간 화합물을 만든다. As-cast 상태에서 Sn 수지상 사이의 공정 조직의 양은 Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag, Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-2.8Ag-7.0Cu, Sn-2.7Ag-4.9Cu-2.9Ni의 순으로 증가하고 이 경향은 경도의 증가를 잘 설명해준다. 특히 복합 솔더의 경우 primary 금속간 화합물 입자들이 솔더 기지를 더욱 더 강화 시킨다. 열처리 후 솔더에서의 경도 감소는 공정 조직에 있는 금속간 화합물의 성장으로 설명이 가능하고 재결정과 결정립 성장 또한 경도에 영향을 미쳤을 것이다.

측정 온도의 변화에 따른 Sn-Ag-Cu와 Pb-Sn의 경도 변화를 주목할 만 하다. 상온에서 Sn-Ag-Cu와 Pb-Sn의 경도는 거의 같다 하지만 온도가 올라감에 따라 Sn-Ag-Cu가 Pb-Sn에 비해 경도가 높아진다. 이런 경도의 변화는 homologous 온도(경도 측정 온도 K /합금의 녹는 온도 K)을 적용하면 이해가 된다. Pb-Sn의 녹는 온도가 Sn-Ag-Cu에 비해 낮기 때문에 Pb-Sn의 homologous 온도는 같은 측정 온도에서 상대적으로 높다. Fig. 6에 경도의 변화를 homologous 온도에 따라 나타내었다. 고온에서 경도의 감소는 솔더 합금의 녹는 온도와 homologous 온도에 영향을 받아 저 융점의 솔더에서 감소가 크게 나타남을 볼 수 있다. 또한 복합 솔더 기지의 융점은 Sn-Ag-Cu 공정 솔더의 융점과 거의 같음에도 불구하고 복합 솔더에서 측정 온도 증가에 따른 경도 감소가 공정 솔더에 비해 적게 나타나는 경향은 복합 솔더의 고온 응용분야로의 가능성이 높음을 보여준다.

4. 결 론

무연 솔더의 미소경도에 미치는 기계적 변형과 온도의 영향을 관찰하기 위해 솔더의 고온 경도를 조성, 냉각 속도, 소성변형, 열처리 조건에 따라 측정하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 무연 솔더의 미세구조와 경도는 솔더의 조성, 소성변형, 열처리 조건에 따라 크게 좌우된다. 그러나 일반적인 패키징 공정의 냉각속도 범위에서는 그 차이가 크지 않았다.
2. 소성변형과 열처리에 따라 솔더의 재결정과 결정립 성장이 일어났다. 그러나 Sn에서는 소성변형 중 상온에서 재결정과 결정립 성장이 일어났다.
3. 솔더의 열처리는 경도의 감소를 가져왔다. Sn-Ag, Sn-Ag-Cu 그리고 복합 솔더에서는 압축 변형이 많을수록 열처리 후 경도의 감소가 컸지만 Sn과 Sn-Cu에서는 그러한 경향이 나타나지 않았다.
4. 솔더의 경도는 측정 온도가 증가할수록 꾸준히 감소하였다. 그리고 변형 상태와 열처리 상태에서의 경도 차이는 측정 온도가 증가함에 따라 작아졌다.
5. 복합 솔더의 경도는 일반 공정 솔더보다 높았고 측정 온도 증가에 따른 경도 감소도 적었다. 그리고 금속간 화합물 강화제 입자들은 결정을 보다 미세하게 만드는 효과가 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 전자 패키지 재료 연구센터의 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. E. Anderson, J. C. Foley, B. A. Cook, J. Harringa, R. L. Terpstra, and O. Unal, *J. Electron. Mater.* 30, 1050 (2001)
2. D. R. Frear, J. W. Jang, J. K. Lin, and C. Zhang, *JOM* 53, 28 (2001).
3. T. Taguchi, R. Kato, S. Akita, A. Okuno, H. Suzuki, and T. Okuno, *Proc. 51st Electronic Compounds and Technology Conf.* (Piscataway, NJ: IEEE, 2001), pp.675.
4. J. H. Kim, S. W. Jeong, and H. M. Lee, *Mater. Trans.*, 43, 1873 (2002).

5. S. W. Jeong, J. H. Lee, and H. M. Lee, *Mater. Sci. Forum*, 426, 4081 (2003).
6. J. H. Kim, S. W. Jeong, H. D. Kim, and H. M. Lee, *J. Electron. Mater.* 32, 1228 (2003).
7. R. R. Tummala, *Fundamentals of Microsystems packaging*, McGRAW-HILL, pp.188 (2001)
8. A.G. Guy, *Elements of Physical Metallurgy*, Addison-Wesley, pp.423 (1960).
9. S. Y. Hwang, J. W. Lee, and Z. H. Lee, *J. Electron. Mater.*, 31, 1304 (2002).
10. J. W. Lee and Z. H. Lee, *J. Korea Foundry Soc.* 22, 35 (2002).
11. P. Lauro, S. K. Kang, W. K. Choi, and D. Y. Shih, *J. Electron. Mater.* 32, 1432 (2003).