

공학석사 학위논문

DBM 공정에 의해 제조된 무연 솔더볼의  
미세조직 관찰에 관한 연구

A Study on the Microstructure of Lead-Free  
Solder Balls Fabricated by Droplet-Based  
Manufacturing Process

지도교수 최 일 동  
한 유 동

한국해양대학교 대학원  
재 료 공 학 과  
박 환 녕

본 논문을 박환녕의 공학석사 학위 논문을 인준함

|     |         |
|-----|---------|
| 위원장 | 한 유 동 인 |
| 위 원 | 최 일 동 인 |
| 위 원 | 이 성 열 인 |

2003년 2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

박 환 녕

# 목 차

|   |    |
|---|----|
| 제 1 장 서 론 .....                                   | 5  |
| 제 2 장 이론적 배경 .....                                | 7  |
| 2.1 DBM(Droplet-Based Manufacturing) 공정 .....     | 7  |
| 2.1.1 DBM(Droplet-Based Manufacturing)공정 원리 ..... | 7  |
| 2.1.2 DBM 공정 장비의 개요 .....                         | 7  |
| 2.1.3 DBM 장비의 구성요소 .....                          | 8  |
| 2.1.4 DBM 공정의 응용분야 .....                          | 14 |
| 2.2 Droplet의 응고(Solidification of Droplet) .....  | 16 |
| 2.2.1 Simulation of Droplet .....                 | 18 |
| 2.2.2 수지상 응고 (Dendrite solidification) .....      | 19 |
| 2.2.3 수축공의 생성 .....                               | 22 |
| 2.3 무연솔더 (Lead-Free Solder) .....                 | 23 |
| 2.3.1 무연솔더의 개발동향 .....                            | 23 |
| 2.3.2 무연솔더의 종류와 특징 .....                          | 24 |
| 제 3 장 실험 방법 .....                                 | 27 |
| 3.1 모합금의 선택 및 제조 .....                            | 27 |
| 3.2 실험 장비와 과정 .....                               | 27 |
| 3.3 Droplet의 분석 .....                             | 28 |

|  |    |
|--|----|
| 제 4 장 실험 결과 및 고찰 .....                               | 31 |
| 4.1 Droplet의 구형도 .....                               | 31 |
| 4.1.1 산화피막의 형성 .....                                 | 31 |
| 4.1.1.1 AES (Auger Electron Spectroscopy) .....      | 32 |
| 4.1.1.2 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ..... | 40 |
| 4.1.1.3 산화피막의 형성에 의한 구형도의 저하 .....                   | 41 |
| 4.1.2 응고 수축 .....                                    | 44 |
| 4.2 Droplet의 미세조직 .....                              | 46 |
| 4.2.1 Sn-3.5wt%Ag .....                              | 49 |
| 4.2.2 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn .....                     | 56 |
| <br>   |    |
| 제 5장 결론 .....  | 62 |
| <br>   |    |
| 참고 문헌 .....  | 63 |
| Abstract .....                                       | 66 |

# 제 1 장 서 론

최근 전자제품의 소형화, 경량화가 가속적으로 진행될 수 있었던 것은 반도체의 고밀도, 고집적화가 뒷받침되었기 때문에 가능한 것이며 반도체의 고성능화를 위해서는 무엇보다도 반도체 패키징 기술 개발이 요구된다. 패키징 기술중에 하나인 BGA(Ball Grid Array)패키징 기술은 기존의 PGA(Pin Grid Array)와 QFP(Quad Flat Pack)과 비교해서 피치의 감소와 공간적인 효율의 극대화로 인해서 소형화, 고밀도, 고집적화가 가능하게 된 패키징 기술이다<sup>1)</sup>. 그리고 이와 같은 BGA 패키징 기술의 주요 부품중의 하나가 솔더볼(solder ball)이다. 여기서, soldering이란 일반적으로 450°C이하의 온도에서 고체와 고체를 접합시키는 과정을 말한다<sup>2)</sup>. 하지만 솔더의 범위를 전자분야로 좁혀서 말한다면 전자 기판에서 사용되는 것으로 말할 수 있다. 전자기판에서의 솔더의 기능은 여러 가지 반도체 소자를 기판 위에 배치시키고 소자와 전자기판의 회로를 전기적으로 연결시키는 역할을 담당한다. 따라서 솔더 합금으로 사용되기 위해서는 열 및 전기전도도가 우수해야 할 뿐만 아니라 일정수준의 기계적 성질도 구비하여야 한다<sup>3)</sup>.

전자산업용 솔더 합금으로는 최근까지 63Sn-37Pb 공정조성의 합금이 기계적, 물리적 물성이 안정되고 가격이 저렴하므로 널리 사용되어 왔다. 하지만 Pb 첨가로 인한 환경오염과 인체에 대한 유해성의 우려가 가중되면서 미국 및 선진 각국에서 Pb성분에 대한 법적 규제가 가해지면 새로운 Pb-free 솔더 합금의 개발이 요구되어 왔다. 따라서 미국의 많은 연구소(AT&T, HP, IBM)와 대학(MIT)에서 이에 대한 연구를 집중적으로 수행하고 있다. 지금까지 납이 함유되지 않은 무연솔더에 대한 개발은 Sn-Bi, Sn-Ag 및 Sn-In등의 공정 조성에 제 3원소를 첨가함으로써 solder의 미세조직 및 용점, 물성을 개선하는 연구가 행해지고 있으며, Sn-Bi 합금은 저용점 solder로 Sn-Ag 합금은 고 용점 solder로써 산업 현장에서 사용하고 있다<sup>4-6)</sup>.

솔더볼을 제조하는 기존의 공정은 솔더 합금을 와이어 형태로 제조하여 일정한 크기로 잘라 용융시켜서 볼의 형태로 구형화 시키는 방법이 널리 사용되어지고 있다. 이 공정은 구형도와 크기가 비교적 일정하게 유지되는 장점을 가지고 있지만 그 반대로 볼 크기의 미소화와 대량생산이 어려워 경제적인 면에서 불리한 점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 미국 MIT의 Chun 등은 솔더볼을 제조하기 위한 공정으로서 DBM 공정을 제안

하였다<sup>7)-13)</sup>.

DBM(Droplet-Based Manufacturing)공정은 기존의 분말 공정과는 달리 압전 재료 (piezo-electric material)을 이용하여 유체내부의 강제 진동과 압력 차이에 의해서 재료를 분사시켜서 일정한 크기로 분사되어 최종적으로 균일한 솔더의 금속 구형 분말을 제조하는 공정이다.<sup>8),10)</sup> 이와 같은 DBM 공정의 장점은 첫째 압전체의 균일한 진동에 의해서 용융금속을 균일한 크기의 솔더 분말로서 제조가 가능하다. 둘째 사용되어지는 오리피스 크기의 변화에 따라서 50 $\mu$ m에서 760 $\mu$ m의 크기의 금속분말로서 제조가 용이하다. 셋째 기존의 솔더 분말 제조공정과는 달리 지속적인 분사를 통하여 대량으로 균일한 분말의 제조가 가능하다. 넷째 전자 패키징, rapid prototyping, spray forming, solder bumping 등의 다양한 분야에 응용되어질 수 있다.

따라서 본 연구는 환경오염 문제로 인하여 사용이 제한되고 있는 63Pb-37Sn공정계 합금을 대체할 수 있는 무연솔더 조성의 솔더볼을 DBM 공정을 사용하여 제조하였다. 실험에 사용되어진 조성은 Sn, Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.6Zn 이며 솔더볼의 미세조직 변화를 체계적으로 관찰하기 위하여 오리피스를 통해서 분사된 분말을 4단계의 서로 다른 거리에서 채취하였다. 이 네 개의 시편 채취대는 orifice로부터 각각 0.15m, 0.30m, 0.50m, 0.65m의 거리에 설치하여 각각의 냉각 매개물로 실리콘오일을 사용하였다. 이 시편 채취대에서 채취된 시편은 OM, SEM, AES, XPS 등의 분석장치를 이용하여 각각의 단계에서 시편 미세조직의 변화, 솔더볼의 구형도 차이 그리고 droplet size에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였고 오리피스로부터 거리에 따른 시편의 산화피막과 냉각속도가 무연솔더에 미치는 영향을 관찰하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 DBM(Droplet-Based Manufacturing) 공정

#### 2.1.1 DBM(Droplet-Based Manufacturing)공정 원리

일반적으로 사용되는 spray forming공정의 대략적인 모습을 Fig. 2.1에 나타내었으며, 이것은 고압가스를 이용하여 용융된 금속을 분무시킨 후 분무된 액적이 금속 냉각을 거치면서 droplet으로 형성되는 공정으로, droplet의 크기 분포가 균일하지 않아 정확한 응고모델을 추정하기가 힘들다<sup>7,11)</sup>. 따라서 더 균일한 크기의 droplet을 제조하고 각각 droplet의 응고 특성을 분석하기 위해 도입된 것이 DBM(Droplet-Based Manufacturing)공정이다.

DBM(Droplet-Based Manufacturing)공정은 MIT에서 개발된 공정으로 기존의 가스 분무법이나 spray forming 공정보다 많은 장점을 가지고 있는데 Fig. 2.2에서 보여주는 것처럼, 용융금속은 압력차에 의해 오리피스를 통해 흘러나오고, 흘러나온 jet은 압전체에서 가해진 진동에 의해 균일하게 분리되어 droplet을 형성하고, 다시 대전판의 높은 전압에 의해 각각의 droplet이 대전되어 서로 뭉치는 현상, 즉 merging현상을 방지해 균일한 droplet이 제조된다<sup>7,14)</sup>

#### 2.1.2 DBM 공정 장비의 개요

DBM 장비는 압전체를 이용하여 유체 내부에 강제 진동에 의해 입자 분산과정을 제어하도록 제작되었다<sup>7-12)</sup>. Fig. 2.3은 본 실험에 사용된 DBM 공정의 개략도를 나타낸 것으로, 이와 같은 DBM 장비의 구성요소는 크게 7부분으로 나누어 질 수 있다<sup>7)</sup>. 이 7가지의 구성요소에 대해서는 뒤에서 다시 설명 하고자 한다.

DBM 장비는 크게 generator 부위와 controller system 부위로 구분할 수 있다.<sup>15)-17)</sup> Generator 부위에는 Fig. 2.3에서 보는 것과 같이 챔버 안에 4개의 서로 다른 떨어지는 거리에서 시편을 채취 할 수 있는 시편 채취대가 설치되어있다. 이 시편 채취대는 오리피스로부터 거리가 각각 0.15m, 0.30m,

0.50m, 0.65m이며 시편을 채취하고 회전할 수 있게 되어있다. 그리고 controller system에는 generator system을 조작할 수 있는 각종 기기가 설치되어 있다. Fig. 2.4는 본 실험에 사용된 DBM 장비를 보여주고 있다. DBM 장비의 구동을 하는데 가장 중요한 압전체는 PZT 압전체 5개를 연결하여 설치하였으며, 이때 하부 4개는 실제 droplet의 균일한 분리에 사용되어지는 기계적인 부하를 제공하며, 상부의 압전체 1개는 하부 4개의 압전체에 의하여 발생하는 부피 변형에 의해 유도되는 값을 전기적으로 변환하여 읽을 수 있도록 제작되었다.

### 2.1.3 DBM 장비의 구성요소

DBM장비는 크게 droplet generator 와 controller system의 두 부분으로 나눌 수 있으며, 7가지의 주요한 구성요소가 있다<sup>7)</sup>. 여기에는 용기(crucible), 오리피스(orifice), 분무 챔버(spray chamber), 가스 제어 장치 (gas control system), 용탕 진동 장치 (melt vibration system), 대전 장치(charging system), monitoring system으로 구분할 수 있다.

#### (1) 용기(crucible)

용기는 Sn뿐만 아니라 고온의 재료도 사용할 수 있도록 graphite 재질을 사용하였으며, 컵형태로 밑부분에 2mm정도의 오리피스를 결합할 수 있도록 하고 용기 상부에는 graphite paper로 밀봉하여 아르곤 가스가 새어나가지 않도록 하였다. 온도를 제어하는 PID controller 와 K-type thermocouple, 발열체가 연결되어져 있다. 용기는 Sn뿐만 아니라 고온의 재료도 사용할 수 있도록 제작되었으며, 용기 윗부분에는 냉각수를 이용해 압전체로의 열전달을 차단하였다.

#### (2) 오리피스(orifice)

오리피스는 미국의 Bird Precision사에서 제작된 것으로 사파이어급에 천공하여 만들었다. 오리피스는 장축과 단축의 비가 1:1인 원형이며, 연마된 내부를 가지고 있다. 오리피스는 용기 바닥의 구멍 부분에 접착제를 이용하여 장착시킨다. 본 실험에서 사용한 오리피스의 직경은 100 $\mu$ m에서 200 $\mu$ m까지 이다.

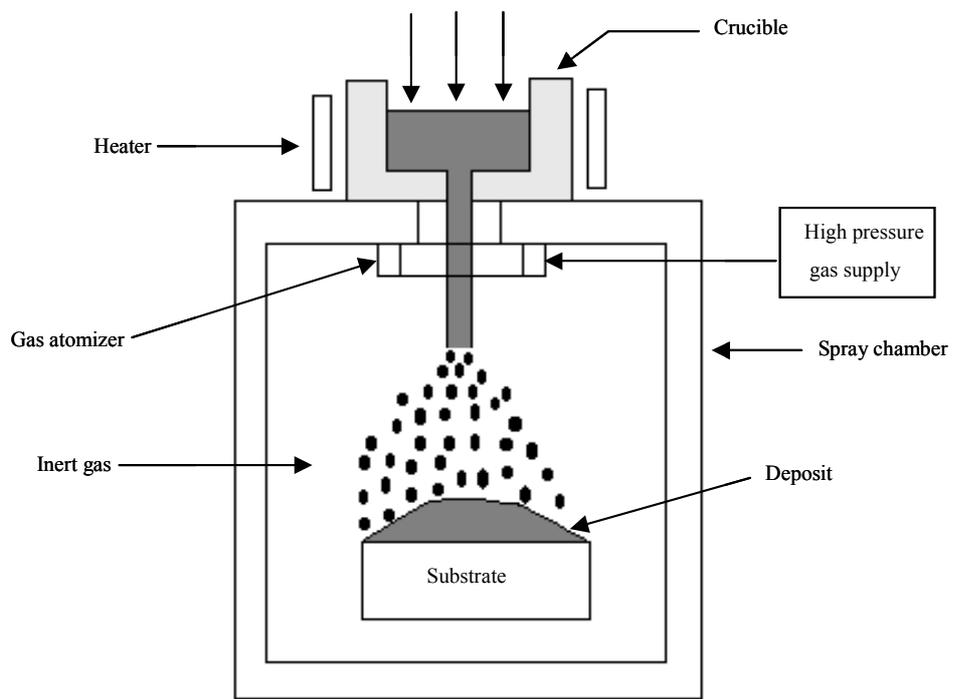


Fig. 2.1 Schematic diagram of a conventional spray forming process

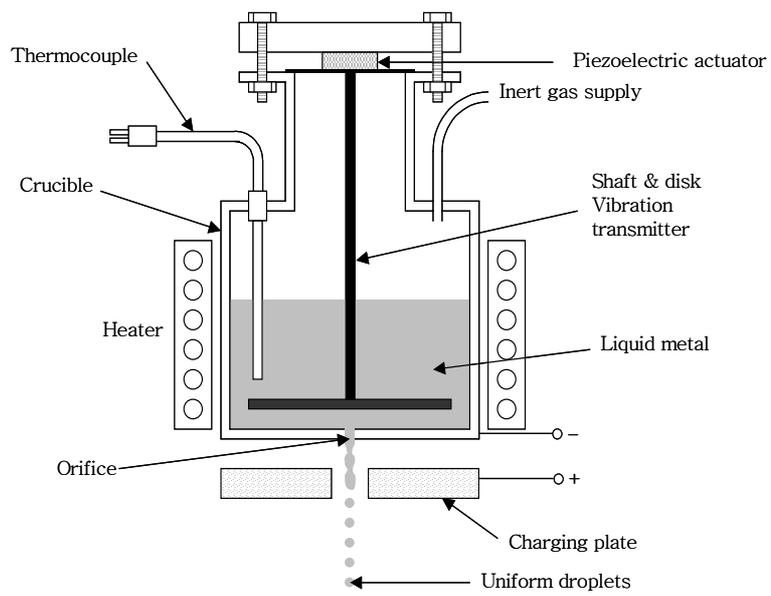


Fig. 2.2 Schematic diagram of the droplet generator of a DBM apparatus

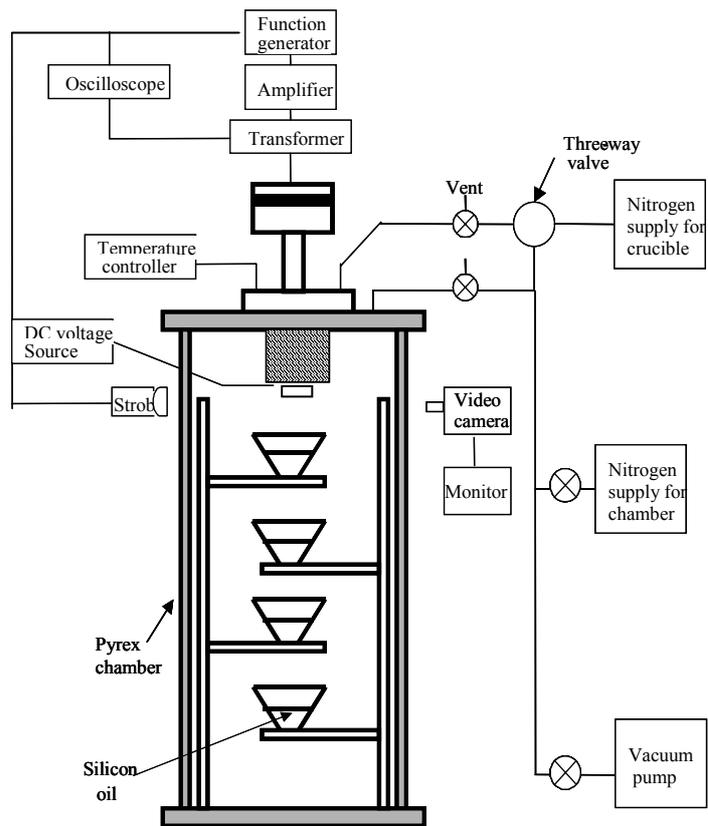


Fig. 2.3 Schematic diagram of the DBM apparatus



(a)

(b)

Fig. 2.4 The photograph of DBM apparatus

(a) main generator

(b) controller system

### (3) 분무 챔버(spray chamber)

분무 챔버는 100cm의 길이에 내부 직경이 30cm인 원통형 파이렉스 Pyrex™ Conical System Pipe(Corning, NY)이다. 이 챔버는 다른 부품과 연결되어 있으며, 기밀 현상을 방지하기 위해 연결부에 O-ring을 삽입하였다. 분무 챔버내부는 불활성 분위기이다. 한편, 대기 중에서는 용탕의 jet이 droplet들로 분리되지 않고 긴 wire형태로 나타난다. 따라서 분무 챔버는 분말 분사 작업전에는 내부에는 진공분위기를 만든 후 아르곤 가스에 의한 불활성 가스 분위기를 형성시켜야 한다.

### (4) 가스 제어 장치(gas control system)

가스 제어 장치는 분무 챔버 내에 불활성 분위기를 만들고, 용기내의 용탕을 오리피스를 통하여 뽑어내어 laminar jet을 형성시킨다. 가스 제어 시스템은 두개의 제어된 가스 공급원, 진공펌프, 3way 밸브로 구성되어있다.

### (5) 용탕 진동 장치(melt vibration system)

용탕 진동 장치는 오리피스에 미세하고 규칙적인 압력 펄스를 가하는데, 이 펄스는 규칙적인 간격으로 jet을 끊어서 일정한 크기의 droplet을 만들어 낸다. 용탕 진동 장치는 압전 변환기(piezoelectric transducer), 기능 발생기(function generator), 증폭기(amplifier), 변환기(transformer), 진동 전달자(shaft and disk vibration transmitter) 그리고 주파수 측정기(frequency counter)로 구성되어 있다. 압전체는 lead zirconate titanate (PZT-5A/Navy Type-2)로 직경 1/2 inch, 두께 0.125 inch의 판이다. 기능 발생기, 증폭기 그리고 변환기는 압전 결정을 400V 까지 0.1-30kHz의 범위에서 작동되게 한다. 주파수 측정기는 작동 신호의 주파수를 관찰한다. 이 진동은 진동 전달자를 통하여 용탕으로 전달된다.

### (6) 대전 장치 (charging system)

Fig. 2.5의 droplet 대전 장치는 droplet들이 jet에서 분리될 때 전기적으로 대전시켜 주어서 결국 droplet들이 떨어질 때 서로 밀어내는 힘을 갖는다<sup>11),18)</sup>. Droplet들이 대전되지 않을 경우에는 droplet들끼리 서로 뭉치는 현상이 발생한다. 그러나 충분한 대전을 할 경우, droplet들끼리는 서로 뭉치지 않고 떨어질 때 서로 흩어지게 된다. 분산물은 대전 전압을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 대전 장치는 DC전압과 5cm 직경의 구멍이 있는 1/4인치 두께

의 스테인레스 스틸로 구성된다. 여기서 구멍은 오리피스 밑에 위치하기 때문에 jet는 구멍의 중심을 통과하게 되고 밖으로 빠져나가기 전에 droplet으로 분리된다.

## (7) Monitoring system

Monitoring system은 초기 droplet 크기, droplet 사이의 간격 그리고 분말 형성을 제어하는데 있어 피드백을 제공한다. Monitoring system은 용탕이 오리피스를 나와서 break-up 현상을 파악할 수 있게 줌 렌즈가 부착된 CCD 카메라로 구성된 비디오 시스템으로 구성된다.

## 2.1.4 DBM 공정의 응용분야

DBM 공정에 의한 단순 구형분말 제조 외에 장기적인 차원에서 DBM공정을 통한 solder bumping, spray forming, RP(rapid prototyping) 공정에 응용되어질 수 있다.

### (1) 분말 제조 분야

균일한 입도의 분말 제조는 solder bumping 공정에서도 가장 핵심적인 분야이다. 그러므로 입도 오차를 최소화하기 위한 연구가 진행되었으며, 앞으로 제조공정의 상한 온도를 증가시켜 철계 및 초 내열 합금계와 같은 고온용 분말제조 분야도 가능할 것으로 판단된다.

### (2) Solder bumping 분야

Solder bumping process는 간단하면서도 접속 성능이 우수한 패키징 기술의 하나로서 interconnection 길이가 짧아 고밀도 고속 전자 부품 패키징에 적합한 기술이다. 일반적으로 뿔프(bumps)들은 매우 미세한 solder paste (약  $10\mu\text{m}$  크기의 구형분말 함유)을 사용하여 채취 장입법(pick-and-place techniques)에 의해 제조되어 진다. 그리고 이 두가지 방법 모두 인쇄된 범프나 구형 ball을 정착시키기 위해서는 리프로우(re-flow)공정이 요구된다. 이와 같은 solder bumping process가 개발되기 위해서는  $100\text{--}150\mu\text{m}$ 의 균일한 solder droplet 제조가 가능하여야 하고, solder droplet을 원하는 위치에 이동시키기 위한 이동 경로 조절 방법과 공급된 solder droplet이 퍼지는 현상을 조절하는 방법이 주요한 변수이다.

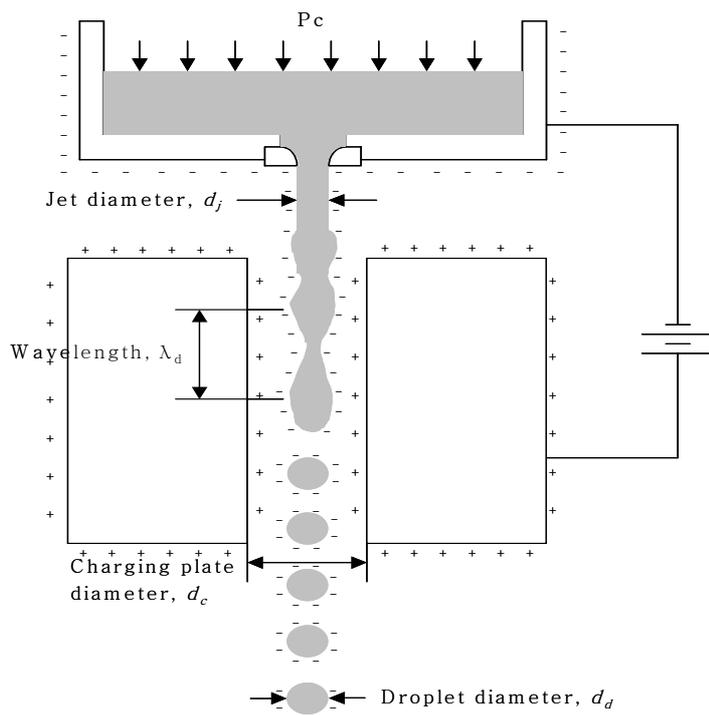


Fig. 2.5 Schematic diagram of the droplet charging mechanism

### (3) Spray forming 분야

Spray forming 공정은 재료 내부의 구조적인 편석의 문제를 해결하며, 판상 등의 일정한 형태의 구조물을 in-situ 방법에 의하여 제조하는 방법이다. DBM 공정의 학문적인 접근이 기타 공정에 비하여 비교적 용이할 것으로 생각된다. 또한 DBM 공정은 atomization법의 단점인 넓은 입도 분포에 의한 정량적인 modeling의 연구가 어려웠던 문제점을 개선시킬 수 있는 장점을 가지고 있으나, 단점으로는 생산성이 떨어진다는 점과 현재 대부분의 연구가 Sn같은 저용융 합금계에 치중되고 있다는 점이다.

### (4) Rapid prototyping

Rapid prototyping 분야는 분산되어지는 droplet을 focusing함으로서 원하는 정확한 위치에 분사가 가능하도록 함으로서 3차원 목적물의 제작이 가능하도록 하는 기술이다. 이 분야는 주로 형상 및 제조 공정단계 감소로 인한 경제성을 극대화시킬 수 있는 효율적인 공정으로 판단된다. 그러나 DBM 공정을 이 분야에 적용시키기 위해서는 droplet의 경로(trajecory) 조정에 관한 문제점 해결이 당면 과제이다.

## 2.2 Droplet의 응고(Solidification of Droplet)

Spray된 droplet의 응고 모델은 Passow에 의해서 droplet의 응고 속도가 다음과 같이 예측되었다<sup>7),11)</sup>. Droplet의 온도  $T_d$ 와 액상 분율  $x$ 는 단위 질량당 droplet의 엔탈피에 의해 결정된다.

$$H_d = C_p (T_d - 298 + x\Delta H_f) \quad (1)$$

여기서  $H_d$ 는 droplet의 엔탈피,  $C_p$ 는 비열,  $\Delta H_f$ 는 잠열이다. 비열을 사용하여 액상 또는 고상의 droplet의 상태가 결정된다. 예를 들면

$$H_d = C_{p,l} (T_d - 298) + \Delta H_f \quad T_d > T_m \quad (2-1)$$

$$H_d = C_p (T_d - 298) + x\Delta H_f \quad T_d = T_m \quad (2-2)$$

$$H_d = C_{p,s} (T_d - 298) \quad T_d < T_m \quad (2-3)$$

Droplet은 밑으로 내려가면서 응고가 일어난다. 이와 같은 응고는 대류(convective) 열 변화와 복사(radiative) 열 변화 때문에 발생한다. 대류와 복사 때문에 생기는 열 변화  $Q$ 는 다음과 같이 정의된다<sup>7),20),21)</sup>.

$$Q = h A_s (T_d - T_g) + \sigma_{SB} \epsilon A_s (T_d^4 - T_o^4) \quad (3)$$

여기서  $h$ 는 대류 열 변화상수,  $A_s$ 는 droplet의 표면적,  $T_o$ 는 droplet을 둘러싸고 있는 gas의 온도(ambient temperature),  $\sigma_{SB}$ 는 Stefan-Boltzmann 상수,  $\epsilon$ 은 0과 1사이의 복사율(대부분의 모든 물체의 복사율은 항상 1보다 적다)이다.

DBM 공정에서는 낮은 용융온도의 금속을 사용하기 때문에 복사 항은 대류 항과 비교해서 무시할만 하다. 떨어지는 동안의 droplet의 열 손실은 다음과 같이 표현한다<sup>11)</sup>.

$$Q = \frac{m C_p \Delta T}{\Delta t} \quad (4)$$

온도와 액상 분율의 변화는 시간이 경과에 따른 ( $\Delta t$ ) 식 (1)에서 (4)을 통해서 얻어질 수 있다.

Biot 상수는 droplet에서 온도 분포가 균일한지 아닌지를 결정하는 온도구배 상수이다. Biot number,  $Bi$ 는 고상으로 비전도된 droplet 표면에서 대류의 열 변화상수 비로 정의하고 다음과 같이 주어진다<sup>22)</sup>.

$$Bi = \frac{h}{\frac{k_d}{d_d}} \quad (5)$$

여기서  $k_d$ 는 droplet의 열 전도도 이다. 만일 droplet의 비전도도가 대류 열 변화상수 보다 훨씬 더 크다면 droplet에서의 온도는 균일하다는 전제는 입증된다. Biot number가 0.01보다 적을 때 대류로부터 열 손실은 interface-controlled 이고 그리고 대류 열 변화상수는 다음과 같이 쓰여진다<sup>7),20),21)</sup>.

$$h = \frac{k_g}{d_d} (2.0 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}) \left( \frac{C_{g,ave}}{C_g} \right) \quad (6)$$

여기서  $k_g$ 는 gas 분위기에서의 열전도도,  $Pr$ 은 Prandtl number,  $C_g$ 는  $T_g$ 에서의 비열이다. 그리고  $C_{g,ave}$ 는  $T_{g,ave}$ 에서의 gas의 비열이다. 그리고  $T_{g,ave}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$T_{g,ave} = \frac{T_d + T_o}{2} \quad (7)$$

구형의 droplet에 유동하는 Reynolds 상수는 다음과 같이 정의한다<sup>23)</sup>.

$$Re = \frac{\rho_g |\nu| d_d}{k_g} \quad (8)$$

Prandtl 상수는 다음과 같이 정의된다.

$$Pr = \frac{\mu_g C_g}{k_g} \quad (9)$$

식 (6)에 대류 열 전도상수는 어떤 주어진 시간에서 droplet의 온도와 액상의 분율을 계산할 수 있다. Droplet이 아래로 떨어지는 동안에 droplet의 속도의 감소는 열 변화상수의 감소를 야기한다. 따라서 droplet의 응고속도는 droplet이 아래로 떨어짐에 따라 감소한다. 따라서 응고는 위에서의 기본적인 가정상태에 따라서 주어진 시간에서 응고속도와 열적 상태를 계산할 수 있다.

### 2.2.1 Simulation of Droplet

전형적으로 금속이 챔버안에서 spary 될 때는 그들의 용융 온도보다 50K 이상 과열된다<sup>11)</sup>. 따라서 오리피스로부터 뿜어져 내리는 droplet은 액상-고상 상태의 과열 상태로부터 고상 상태로 냉각된다. Fig. 2.6의 (a)는 떨어지는 거리에 따른 온도의 변화를 보여주고, (b)는 떨어지는 거리에 따른 액상의 분율을 보여주고 있다. 이 droplet은 200 $\mu$ m 직경이고 555K의 초기온도, 5 m/s의 초기속도를 가진 Sn이다. 여기서 떨어지는 거리가 멀어질수록 온도가 떨어지고 액상의 분율이 감소하는 것을 볼 수 있다.

Droplet의 열적 history는 세 개의 서로 다른 냉각영역을 가지는 것을 보여준다<sup>19)</sup>. 최초로 과열된 droplet은 떨어지는 동안에 대류를 통하여 추출된다. Droplet이 break-up이 일어나기 시작 한 후에 대류 열 손실비는 증가한다. 응고는 액상선 온도에서 시작되고 그리고 응고 동안에 냉각 비는 새로운 고상이 형성된 후에 잠열의 감소에 따라서 감소한다. 액상이 완전히 고갈될 때까지 droplet은 계속해서 응고한다.

Fig. 2.7에서 두가지 방법의 응고 현상을 보여주고 있다. 첫 번째가 표면에서부터 균일하게 응고가 일어나는 것이고 두 번째가 droplet의 bulk을 통해서 응고가 진행된다. 여기서 첫 번째는 droplet의 표면부터 시작하여 내부로 차츰 응고가 진행되어 균일한 응고가 일어나고 두 번째는 droplet에서 수지상 조직의 선단부가 차츰 성장하기 시작하여 응고가 진행되는 방법이다. Droplet의 수지상은 미세조직의 전개에 많은 영향을 미치기 때문에 앞으로 더 많이 토론이 요구된다.

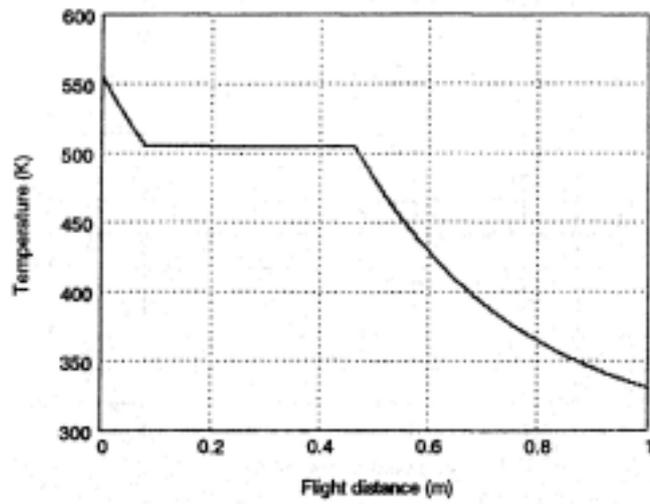
## 2.2.2 수지상 응고 (Dendrite solidification)

합금의 미세조직은 초기조성 및 냉각조건에 따라 수지상(dendrite structure), 세포상(cell structure), 공정(eutectic) 등 상이한 형태로 결정된다<sup>24)</sup>. 이중 수지상은 광범위한 초기 농도 및 냉각 조건에 걸쳐 생성되는 단상 초정 조직의 가장 중요한 형태이다. 수지상은 1차 가지를 주축으로 여러 개의 2차 가지가 발생하고 2차 가지 간격은 좁기 때문에 2차 가지 선단부를 제외하고 1차 가지에서 2차 가지는 연결되고 있다. 또 이들 2차 가지로부터 1가지에 수직으로 돌기가 보이며 그 부분의 성장단계가 진행하면 3차 가지로 발달하는 것이다. 이 3차 가지에는 그 후에 더욱 고차의 가지로 나누어져 수지상 가지의 모임의 입체적 망상으로 되어 1개의 결정립의 골격을 형성하며 각 가지 사이의 액상이 응고하면 결정립이 된다<sup>25)</sup>.

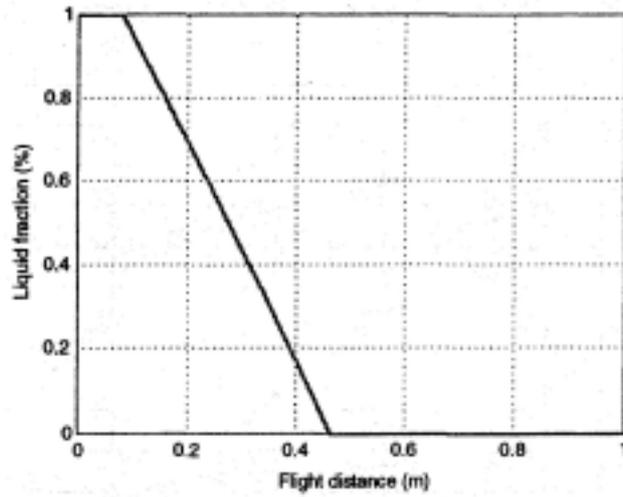
### (1) 가지상의 성장방향

수지상의 가지에는 우선 성장방위가 있는데 면심 입방정과 체심 입방정에서는  $\langle 100 \rangle$  방향으로 수지상 가지는 서로 직교하는 방향으로 늘어나 있다. 육방 조밀정에서는  $\langle 1010 \rangle$  방향이 우선 성장방위다<sup>25)</sup>. 실제 주조조직에서는 주형면에 대체로 수직 방향으로 주상정이 발달하고 있다. 주형면에 가까운 곳에서는 비교적 미세한 입자의 random 방위의 수지상 결정립이 다수 보이는 것이 많지만 그 중에서 열흐름 방향(주형면에 수직인 방향)에  $\langle 100 \rangle$  방위를 갖는 수지상은 빠르게 성장하지 않은 방위의 수지상과 비교해서 보다 빨리 성장하여 도태된 결과  $\langle 100 \rangle$  또는 그것에 가까운 방위를 갖는 수지상만이 남아서 반복하여 가지가 나누어지고 굵어지면서 성장하여 주상정을 형성한다.

따라서 개개의 주상정은 각각 1개의 결정핵으로부터 발생하여 발달된 것이며 같은 주상정에서는 앞에서 설명한 것과 같이 고차로 가지가 나누어진 가지의 모임으로부터 이루어지고 같은 주상정에서의 각 가지는 대체로 동일 방위를 갖는다. 이와 같이 해서 수지상으로 성장한 주상정의 성장방향은 가지의 성장방향이다.



(a)



(b)

Fig. 2.6 Typical solidification curves for droplets  
 (a) droplet temperature versus distance  
 (b) liquid fraction of droplet versus distance

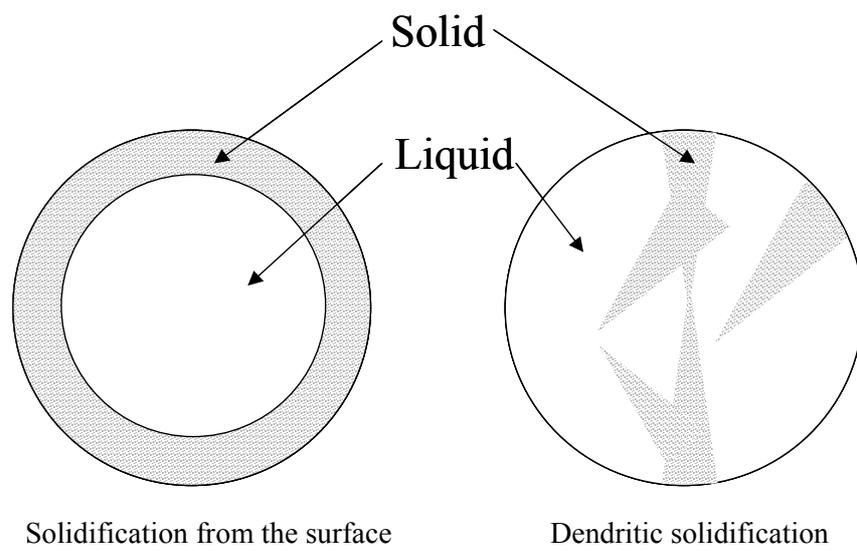


Fig. 2.7 Possible solidification fronts for droplets

## (2) 수지상 가지의 간격(Dendrite Arm Spacing)

수지상의 주축 (1차가지) 및 2차가지의 각각의 간격은 모두 냉각속도가 증가할수록 좁아진다. 예를 들면 가지 주위의 액상에서도 냉각속도가 증가하면 가지가 불안정하게 되어 가지를 만들어 조성적 과냉을 감소시키려 하여 가지간의 간격은 짧아진다. 반대로 냉각속도가 감소하면 조성적 과냉도가 감소하여 가지 중에 비교적 늦게 성장하고 있는 가지가 성장을 거의 정지하고 그 결과 가지간격이 증가하게 된다. 따라서 냉각속도( $dT/dt$ )와 수지상 가지의 간격(dendrite arm spacing : DAS)은 다음과 같이 정리된다<sup>19),25),26)</sup>.

$$DAS = B \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-n}$$

이 DAS( Dendrite Arm Spacing)는 냉각속도에 반비례하고 solid 분율에 거의 의존하지 않는다. 따라서 액상이 냉각하는 동안에 냉각속도는 dendrite arm spacing에 의존한다.

### 2.2.3 수축공의 생성

실제 응고시 형성될 수 있는 결함중 수축결함은 형성기구 및 크기에 따라 거시 수축공(macro shrinkage) 및 미세 수축공으로 크게 분류할 수 있다<sup>27)</sup>. 거시 수축공은 일반적으로 그 크기가 미세수축공에 비해 상대적으로 크며 반면에 미세 수축공은 응고시 수지상간 지역에서 형성되며 미세 크기로 형성되기 때문에 그 형성기구가 복잡하고, 따라서 수축공 예측 및 제어가 거시 수축공에 비해 상대적으로 어렵다. 이 미세 수축공 형성은 1)수지상간 액상에 잔류하는 가스의 트래핑(trapping)과 2) 고/액 공존구간 내에서 부피수축으로 인한 불충분한 액상공급이 주원인으로 알려져 있다<sup>27)</sup>.

수학적인 접근을 통해 미세기공 형성기구를 이해하고자 하는 노력은 Piwonka 및 Flemings에 의해 최초로 시도되었다<sup>28)</sup>. 이들은 수지상정간 용탕 유동의 평균유속  $v$ 는 Darcy's 법칙에서 주어진 압력구배와 선형관계를 가지고 있다는 것을 응용하여 수지상 배열에서 액상이 유동하기 위해 필요한 압력강하( $\Delta P$ )를 정량화 하여 고/액 공존구간에서 수지상 선단으로 액상급속 유동의 제한에 의한 압력차의 결과로서 중심부(centerline) 수축 및 미세 수축공이 형성된다는 것을 증명하였다<sup>28)</sup>. 응고 구간이 짧은 구간에서 중심선 수축(centerline shrinkage)이 발생하고 응고 구간이 넓은 합금계에서는 미세 수축공이 나타난다. 이 중심부 수축에 대한 이론적인 접근방법은 MIT의

Taylor등에 의해 도입되었다<sup>29),30)</sup>. 이는 순금속에 대하여 압탕으로부터 거리의 함수로 예상되는 압력저하를 수력학적인 원리(hydrodynamic principle)로부터 계산하였다.

$$\Delta P = \frac{\rho_1}{g} \frac{16\beta r^4 L^2}{T^2 x^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{\beta L}{6x} \right]$$

L=압탕으로부터 거리

T=두께

$\Delta P$ =길이 L을 따라 생기는 압력저하

$\rho_1$ =응고점에서의 액상금속의 밀도

$\beta$ =응고수축계수

f= 마찰 계수

x=액상 zone 두께의 1/2

g=중력상수

v=열물성과 관련되는 상수

## 2.3 무연솔더 (Lead-Free Solder)

### 2.3.1 무연솔더의 개발동향

최근의 무연솔더의 초기 연구 결과에서 도출된 적용 가능한 세 종류의 물질은 다음과 같다<sup>31)</sup>. 저온 작동소비재 application을 위한 Sn-Bi 공정합금, 고온 작동 application을 위한 Sn-Ag, Sn-Ag-Bi 공정 합금이 그것이다. 최종 보고서는 즉각적으로 적용할 수 있는 대체 합금이 없다고 발표하였다.

Sn-Ag 및 Sn-Ag-Bi 합금은 Pb-Sn 합금보다 용점이 높다. 이 합금들은 210°C 이상에서 녹기 시작하는데, 이러한 특성으로 리플로우 온도는 250°C 이상이 되어야 한다. Sn-Zn 및 Sn-Zn-Bi합금들은 200°C보다 낮은 온도에서 녹기 때문에 이에 대한 연구가 진행중이다. 경제적인 이유로 Ag대신 Zn을 사용하는 추세도 있다. 그러나 아연이 산화되는 문제가 남아 있으며 몇몇 실험적인 기술이 시도되었으나 아직도 원하는 정도의 결과를 얻지 못한 상태이다. 산화를 막기 위한 소량의 Bi를 사용하는 방법도 제시되었다. 이러한 무연 솔더에 대한 연구는 대기업 및 대학을 중심으로 이루어졌으며, 이 원계를 바탕으로 솔더의 특성향상을 위하여 제 3원소를 첨가하여 3원계, 4원계 합금으로 확장하기도 하였다.

## 2.3.2 무연솔더의 종류와 특징

### (1) Sn

Sn은 여러 종류의 기관과 젖음성을 좋게 한다. 따라서 Sn은 대부분의 무연 솔더에 사용되는 합금원소이다. Sn은 231℃에서 녹으며 고체상태에서 두 가지 다른 결정구조를 갖는다. 하나는 body-centered tetragonal 결정구조를 가지며 상온에서 안정한 white 또는  $\beta$ -tin이라 불리는 것이고, 다른 하나는 diamond 결정구조를 갖으며 13℃ 이하에서 안정한 gray or  $\alpha$ -tin이라 불리는 것이다.  $\beta$ -tin에서  $\alpha$ -tin으로의 변태를 tin pest라 하는데, 이 tin pest로 인하여 13℃ 이하가 되면 부피가 팽창하여 균열이 발생하게 된다. 따라서 낮은 온도에서 전자기기가 작동할 경우에는 tin pest가 큰 문제가 된다<sup>32)</sup>.

$\beta$ -tin의 경우 body-centered tetragonal 구조를 갖는 관계로 열팽창 계수가 비등방성(anisotropic)을 보이므로 주기적인 열싸이클(thermal cycling)에 노출될 때 소성변형과 grain boundary에서 균열이 발생된다. 이러한 현상은 30-75℃의 열싸이클에서 관찰되었다. 이처럼 Sn 또는 Sn-rich phase의 경우 외부에서 아무런 기계적 변형을 인가하지 않더라도 Sn 그 자체에 의하여 열피로 현상이 발생한다. Lewis 의 연구에 의하면, 0.5wt.% Sb, 0.1wt.% Bi 또는 5wt.% Pb 이상의 첨가가 tin pest의 제거에 아주 효과적이라고 한다<sup>31)-33)</sup>. 그러나, 이에 대한 원인분석은 아직 분명하지 않다. 한편 Sn은 내부응력이나 외부하중에 의하여 whisker 성장이 잘 일어난다고 한다. Whisker는 보통 단결정( $\beta$ -tin)으로 최대 0.64mm까지 성장하는 것으로 보고되었다. 약 51℃에서 빠른 whisker성장이 일어나며 도금조건이나 기관의 성질에 영향을 받는다. 긴 whisker는 전기적 단락(short)을 일으킬 수 있으며 Pb와 같은 원소는 whisker의 성장을 억제한다고 한다.

### (2) Sn-Zn 계

Sn-9wt.%Zn 합금은 융점이 198℃로 기존의 Pb-Sn 공정 솔더의 융점(183℃)유사하여 매력적이다. 이 솔더의 공정구조는  $\beta$ -tin 상과 1% 미만의 Sn 고용도를 갖는 hexagonal Zn 상이 반복되는 lamella 구조로 구성되어 있다. Sn과 Zn은 모두 Cu와 반응하여 금속간 화합물을 형성할 수 있다<sup>31)-33)</sup>.

### (3) Sn-Cu 계

Sn-0.7wt.%Cu가 공정조성이며 용점은 227°C이다. Cu precipitate와  $Cu_6Sn_5$  금속간 화합물로 구성되어 있다. 이 합금계 성질에 대한 데이터가 아직 많지는 않지만 Sn의 함량이 높은 관계로 whisker growth와 tin pest가 일어나기 쉬울 것이다.<sup>31),32)</sup>

### (4) Sn-Bi 계

공정조성은 Sn-58wt.%Bi이고, 공정점은 139°C이다. 상온에서는 거의 순수한 Bi와 4wt.%Bi의 고용도를 갖는 Sn이 평형을 이룬다. 130°C에서도 Bi에 고용되는 Sn은 매우 적으며 Bi는 거의 순수한 Bi를 유지한다. Sn에 고용될 수 있는 Bi의 최대 고용도는 21wt.%로 알려져 있다. 합금의 온도가 내려가면서 Sn상에서 Bi는 석출된다. 적당한 냉각속도에서 Sn-Bi의 미세구조는 lamella이다. 느린 속도로 냉각시키면 균열이 발생하지만, 빠른 속도로 냉각시키면 균열이 발생하지 않는다. 접합강도가 우수하고, 피로 및 크립 저항성이 좋지만, 젖음특성이 떨어지고, 녹는 온도가 너무 낮아서, 범용으로 쓰기에는 무리가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>31),32)</sup>

### (5) Sn-Ag 계

공정조성은 Sn-3.5wt.%Ag이고 공정점은 221°C이다. 젖음특성 및 접합강도가 우수하며, 피로 수명이 길다. Dendritic globule 모양의  $\beta$ -tin과 dendrite 사이에 thin platelet 모양의 금속간 화합물인  $Ag_3Sn$ 가 석출되어 있는 조직을 갖는다. Zn을 첨가하면 큰  $\beta$ -tin dendritic globule을 제거하고 좀더 미세하고 균일한 2상 분포를 형성한다. 이 솔더는 Sn-0.07Cu와 유사하게 Sn의 함량이 높기 때문에 Sn whisker의 성장이 일어나기 쉬울 것이다. Cu를 0.7% 가량 첨가하면 피로특성이 개선되며, Cu가 솔더로 dissolution되는 것을 방지해준다. 또한 Bi를 4.8%함유한 것은 용점이 208-215°C 정도이며, 젖음특성이 더욱 향상된다.<sup>31)-33)</sup>

## (6) Sn-In 계

In-48Sn 합금이 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,  $\beta$ , 44.8wt.%Sn)과 Sn-rich상(hexagonal,  $\nu$ , 77.6wt.%Sn)이 그것이다. In은 재료의 원가가 높다는 단점이 있다<sup>31)-33)</sup>.

## (7) Sn-Sb 계

접합강도가 우수하고, 피로수명과 크립 저항성이 높지만, 젖음 특성이 좋지 못하고, Cu가 솔더내부에 침투하여, 금속간 화합물을 쉽게 형성하는 단점이 있다. 융점은 232-240°C가량이다<sup>31),32)</sup>.

## 제 3 장 실험 방법

### 3.1 모합금의 선택 및 제조

무연 솔더 합금으로 Sn, Sn-3.5wt%Ag, Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn 조성을 선택하였는데 Ag와 Zn을 첨가함으로써 melting point의 저하, 좋은 전기적, 기계적 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다. 이 모합금을 제조하기 위하여 총 솔더의 양을 4kg이 되도록 하여 각 원소를 적정 무게비로 하였다. 그리고 나서 흑연 도가니를 사용하여 정확한 조성을 고주파 용해로서 용해하였다. 용해시, 장입순서는 먼저 Sn을 넣고 Sn이 다 녹은 후에 Ag, Zn을 각각 첨가하였다. 용해가 끝난 후 용탕을 금형에 부어 공기중에서 응고시켰다.

### 3.2 실험 장비와 과정

본 실험에서 사용한 DBM 공정의 개략도를 Fig. 2.3에서 보여 준다. DBM 장비 챔버에 두 개의 지지대는 각각 180°회전이 가능하게 설치되어 있다. 그리고 이 시편 지지대에 4개의 시편 채취대가 설치되어 있는데 4개의 시편 채취대는 오리피스로부터 각각 0.15m, 0.30m, 0.50m, 0.65m 거리에 설치되어 있다. 그래서 시편 지지대를 회전시키면서 오리피스로부터 흘러 나오는 droplet을 4개의 시편 채취대에서 각각의 시편을 채취할 수 있다.

이와 같이 시편을 채취하기 이전에 먼저 원하는 직경의 오리피스를 미국의 Bird Precision사로부터 구입한 후 오리피스를 용기의 바닥 부분에 ceramic 접착제를 이용하여 접착시켜 상온에서 건조시킨 후 150°C의 온도의 오븐에서 약 1시간 정도 유지하면서 경화시켰다.

시편을 용기에 넣고 용기와 판 사이에 가스켓을 끼워 시편이 녹은 후 새는 것을 막기 위해 8개의 나사로 용기를 고정시킨 후 발열체, 대전판을 결합하고 각종 전원시스템과 연결하여 진공펌프로 분무 챔버와 용기안을 약  $0.7 \times 10^{-2}$  Torr로 진공도를 유지하면서, 온도를 설정온도(250°C)까지 승온시킨다. 분무 챔버를 좀 더 정화하기 위해 승온시작 전과 승온되는 동안 100°C에서 1번, 200°C에서 2번 아르곤가스를 이용하여 총 3번 퍼징을 실시한다. 이렇게 하여 250°C에 도달하고 나면 용기와 챔버에 100kPa의 압력 차가 발생하도록 가스를 주입하여 용융 금속이 오리피스를 통해서 흘러 나오게

만든다. 이때 주파수를 5kHz로 유지하여 jet을 분리시키고 압전체에 전압을 가함으로서 오리피스 부근의 진폭을 변화시킨다. 이렇게 하여 균일한 droplet이 흘러 나오면 오리피스로부터 거리가 가장 가까운 0.15m부터 시작하여 시편을 수취하기 시작하여 계속해서 다음 단계에서 채취하기 위해 시편 지지대를 회전시켜서 마지막 0.65m까지 시편을 채취한다.

이상과 같이 채취된 시편은 실리콘 오일(silicone oil)속에 위치하게 된다. 따라서 오일 제거를 위해서 먼저 오일을 다른 용기에 담은 후 남은 오일을 흡수성이 좋은 킴 와이프스로 오일을 제거하고, 초음파세척을 하여 제조된 불을 채취하였다. 채취된 시편은 대기중에서 건조시킨 후 불의 미세조직과 표면 그리고 구형도를 관찰하기 위해서 SEM, OM, AES, XPS을 통해서 분석하였다. Fig. 3.1은 DBM 공정에 의한 실험의 개략적인 공정을 보여주고 있다.

### 3.3 Droplet의 분석

#### (1) SEM(Scanning electron microscopy)

채취된 droplet을 오리피스로부터 서로 다른 떨어지는 거리와 오리피스의 크기에 따른 구형도의 형상을 관찰하기 위해 각각의 droplet의 시편을 흑연 테이프를 이용하여 접착시켜서 SEM 사진으로 분석하였다.

#### (2) OM(Optical microscopy)

각각의 미세구조를 관찰하기 위해서 마운팅 후 기계적 연마를 실시한 후 부식시켰다. 부식액으로 Sn-3.5Ag는 CH<sub>3</sub>OH 95ml, HCl 3ml, HNO<sub>3</sub> 2ml, HF 2ml로 이루어진 부식액에 약 1분 20초 정도 chemical etching 하였다. 그리고 Sn-3.8Ag-0.6Zn는 CH<sub>3</sub>OH 95ml, HCL 3ml, HNO<sub>3</sub> 2ml로 약 30초 정도 chemical etching 한 후 IMT사의 광학 현미경을 사용하여 분석하였다.

#### (3) AES(Auger electron spectroscopy)

Droplet 시편의 표면층의 화학성분을 분석하기 위해서 AES(Auger electron spectroscopy) 분석하였다. 이 AES 분석은 VG Scientific사의 Microlab 310D 장비에서 분석하였다.

#### (4) XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)

시편 표면층의 원소의 화학적 결합상태를 파악하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)분석을 하였다. 이 XPS분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R 장비에서 행하여 졌고 photoemission chamber의 기저 압력(base pressure)는  $5 \times 10^{-10}$  Torr의 초고진공 상태를 유지하여 실험 중에 오염물질의 흡착을 배제하였다.

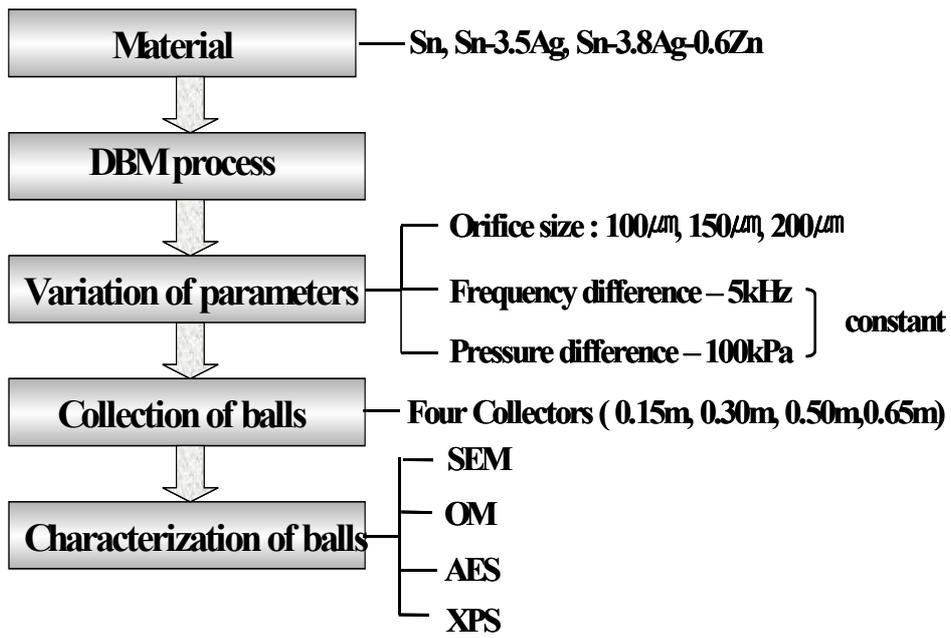


Fig. 3.1 Experimental procedure of DBM process

## 제 4 장 실험 결과 및 고찰

### 4.1 Droplet의 구형도

Fig. 4.1에서 4.3은 Sn, Sn-3.5wtAg, Sn-3.8wt%Ag-0.6wtZn의 합금에서 오리피스 크기와 떨어지는 거리의 변화에 따른 droplet의 형상 변화를 SEM 사진으로 관찰한 결과이다. 실험 조건은 분무시 용탕의 온도 250°C, 용기와 챔버와의 압력차( $\Delta P$ ) 100kPa, 주파수는 5.0kHz, 전압은 200V, charge 전압은 DC 600V로 하였고 orifice 직경은 각각 100 $\mu$ m, 150 $\mu$ m, 200 $\mu$ m로 변화시키면서 오리피스로부터 거리는 각각 0.15m, 0.30m, 0.50m, 0.65m로 변화시켰다. 전체적인 droplet의 구형도를 관찰하면 DBM 공정에 의해 제조된 droplet은 진구형에 가까울 정도로 양호하게 관찰된다. 특히 오리피스로부터 거리가 가까울수록 droplet의 구형도가 양호하고 오리피스로부터 거리가 멀어질수록 droplet의 구형도가 약간 저하되는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 단원계와 이원계 droplet의 구형도는 삼원계 droplet의 구형도와 비교해서 양호한 것을 관찰할 수 있다.

#### 4.1.1 산화피막의 형성

Fig. 4.1에서 Fig. 4.3의 SEM 사진을 통해서 droplet의 형태가 오리피스로부터 거리가 멀어짐에 따라서 구형도가 저하되는 것으로 관찰된다. 오리피스로부터 거리가 0.15m에서 채취된 droplet의 형태와 0.65m에서 채취된 droplet의 형태를 비교 해보면 0.65m에서 채취한 droplet의 형태가 0.15m에서 채취된 droplet의 형태보다 구형도가 더 저하되는 것이 관찰된다. 이와 같이 떨어지는 거리가 멀어짐에 따라 droplet의 형태 변화의 가장 큰 이유는 droplet 표면에 산화피막이 형성되기 때문으로 판단된다.

오리피스로부터 나온 droplet은 과열된 액상상태에서 떨어지면서 점점 고상 상태로 변화한다. 이때 액상의 droplet은 silicone oil을 냉각 매개물로 하여 오일의 점도와 표면장력에 의해서 구형도가 형성된다<sup>11)</sup>. 하지만 droplet은 오일속에 들어가기 전에 산소의 영향에 의해서 산화 피막이 형성된다. 이와 같은 산화 피막의 형성으로 인해 droplet의 구형도를 저하시킨다. 따라서 응고가 진행되면서 오리피스로부터 거리가 가까울수록 산소에 의한 산화피막

보다 오일에 의한 구형도의 형성이 용이하기 때문에 구형도가 양호하고 오리피스로부터 거리가 멀어짐에 따라서 산소에 의한 산화피막의 영향이 더 크기 때문에 구형도가 저하된다<sup>34)</sup>.

이와 같은 droplet 표면에 산화피막을 분석하기 위해서 AES(Auger Electron Spectroscopy)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)분석을 하였다. AES분석을 통해서 droplet표면에 화학성분의 측정하였고 또 그 화학성분의 결합성분을 분석하기 위해서 XPS분석을 하였다.

#### 4.1.1.1 AES (Auger Electron Spectroscopy)

Fig. 4.4는 Sn-3.5wt%Ag합금의 AES에 의해 분석한 표면층의 화학성분의 양을 보여준다. 이 분석자료에 의하면 표면에 O(산소), C(탄소), Sn(주석)의 세가지 성분이 있음이 확인되었다. 이 결과에 의해서 droplet의 표면에는 spray chamber에 잔류하고 있던 산소에 의한 산화피막이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그리고 silicone oil 또는 메탈올에 잔류하던 탄소가 droplet 표면에 잔류한 것으로 판단된다. 이상과 같이 각각의 합금에서 산소와 탄소는 표면층으로부터 거리가 점점 멀어짐에 따라 점점 감소하고 Sn는 표면층으로부터 거리가 점점 멀어짐에 따라 일정하게 유지된다.

Fig. 4.5는 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn 합금을 서로 다른 떨어지는 거리에서 채취된 droplet의 AES 분석결과이다. 이 그림에서 495eV에서 520eV kinetic energy 범위까지에서 산소 peaks이 나타나고, 245eV에서 285eV 범위까지 탄소 peaks 이 나타나고 그리고 985eV에서 1020eV 범위까지 아연 peaks 이 나타났다. 오리피스로부터 거리가 멀어질수록 챔버 내에 잔류하고 있는 산소에 의한 산화피막의 형성이 더욱 용이하기 때문에 구형도가 저하된다고 했는데 이 분석 결과는 별다른 차이를 나타내지 못하고 있다. 이와 같은 이유에 대해서는 여러 가지 원인이 있겠지만 그 중에서도 시편 채취대에서 채취한 시편을 세척하고 건조한 후에 오래동안 대기중에 방치하였기 때문에 그 동안 산화의 영향을 간과한 결과로 해석된다. 이 부분은 앞으로도 더욱 더 많은 고찰이 필요한 것으로 여겨진다.

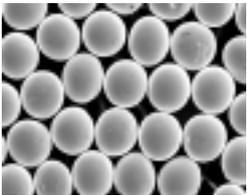
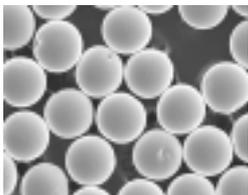
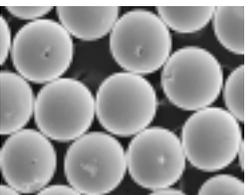
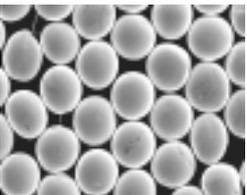
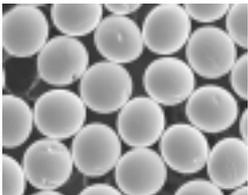
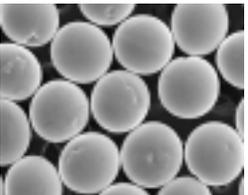
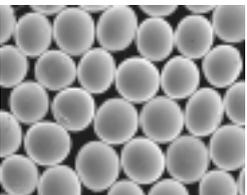
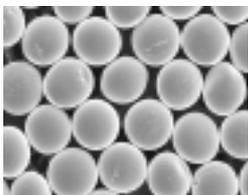
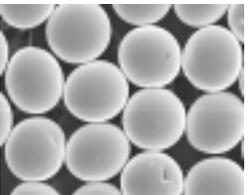
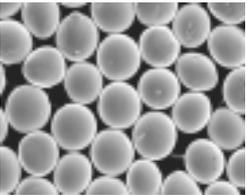
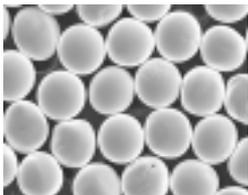
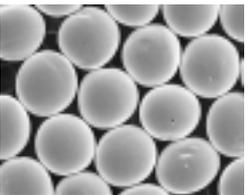
| Orifice<br>Flight<br>distance | 100 $\mu\text{m}$   | 150 $\mu\text{m}$  | 200 $\mu\text{m}$   |
|-------------------------------|---|--|---|
| 0.15m                         |    |    |    |
| 0.30m                         |   |   |   |
| 0.50m                         |  |  |  |
| 0.65m                         |  |  |  |

Fig. 4.1 Morphology of Sn droplet at different levels of flight distance

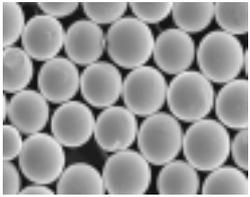
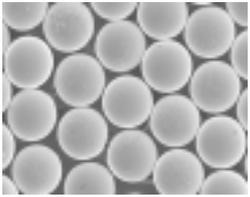
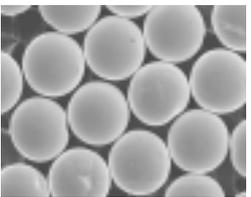
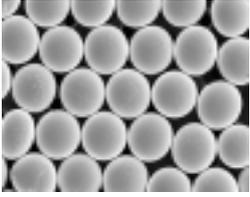
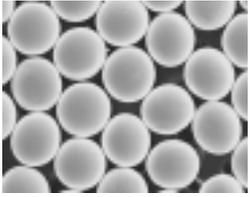
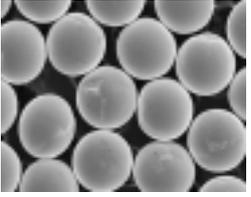
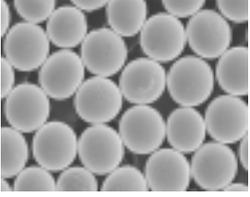
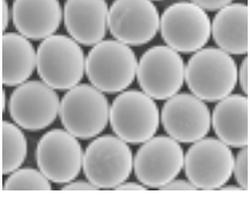
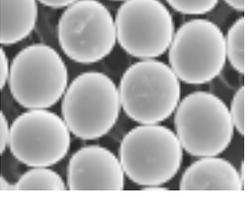
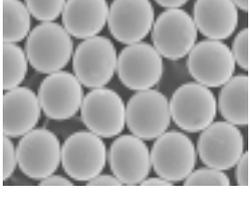
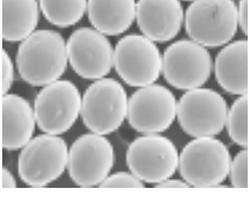
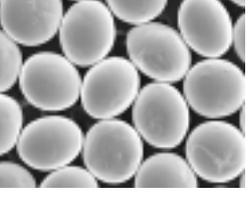
| Orifice<br>Flight<br>distance | 100 $\mu\text{m}$   | 150 $\mu\text{m}$  | 200 $\mu\text{m}$   |
|-------------------------------|---|--|---|
| 0.15m                         |    |    |    |
| 0.30m                         |   |   |   |
| 0.50m                         |  |  |  |
| 0.65m                         |  |  |  |

Fig. 4.2 Morphology of Sn-3.5wt%Ag droplet at different levels of flight distance

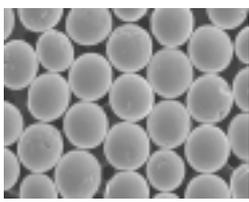
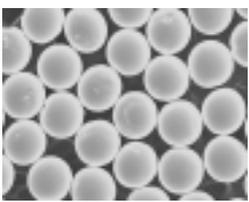
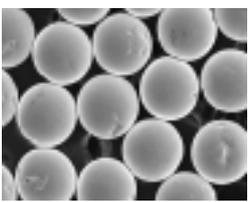
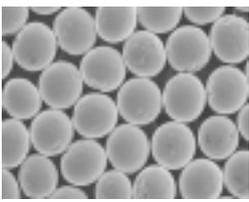
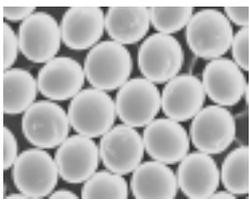
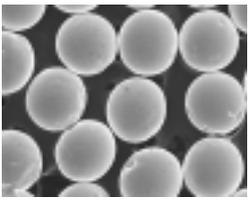
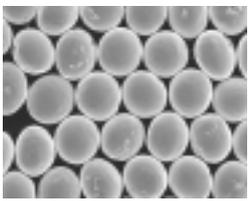
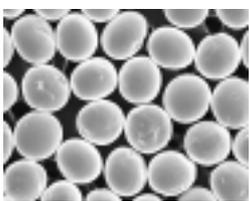
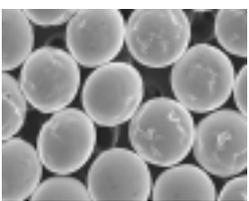
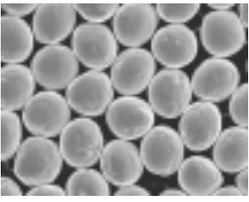
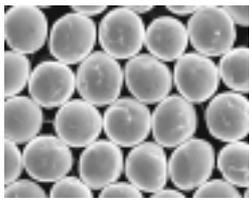
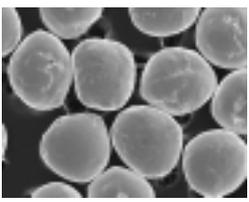
| Orifice<br>Flight<br>distance | 100 $\mu\text{m}$   | 150 $\mu\text{m}$  | 200 $\mu\text{m}$   |
|-------------------------------|---|--|---|
| 0.15m                         |    |    |    |
| 0.30m                         |   |   |   |
| 0.50m                         |  |  |  |
| 0.65m                         |  |  |  |

Fig. 4.3 Morphology of Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn droplet at different levels of flight distance

Fig. 4.6은 Sn, Sn-3.5wt%Ag, Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn 합금을 AES에 의한 droplet 표면 분석결과를 보여주고 있다. 각각 합금의 표면분석 결과 Sn과 Sn-3.5wt%Ag의 경우에는 oxygen, carbon, tin peak이 동일하게 나타났다. 그러나 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn 3원계 합금에서는 oxygen, carbon peak 과 zinc peak이 나타났다. 이 결과에 의해서 단원계와 이원계 합금에서는 Sn peak이 나타나고 3원계 합금에서는 Zn peak이 나타남에 따라 단원계와 이원계 합금은 동일한 표면 산화 특성을 가지고 있고 반면에 3원계 합금은 다른 표면 산화특성을 가지고 있는 것으로 판단된다.

이상과 같이 AES 분석한 결과 droplet의 표면층에는 oxygen peak이 나타남에 따라 산화물이 형성된 것으로 판단되는데 그중에서 Sn 과 Sn-3.5Ag의 경우에는 표면에 Sn oxide가 형성되었고 Sn-3.8Ag-0.6Zn의 경우에는 표면에 Zn oxide가 형성될 것으로 기대한다.

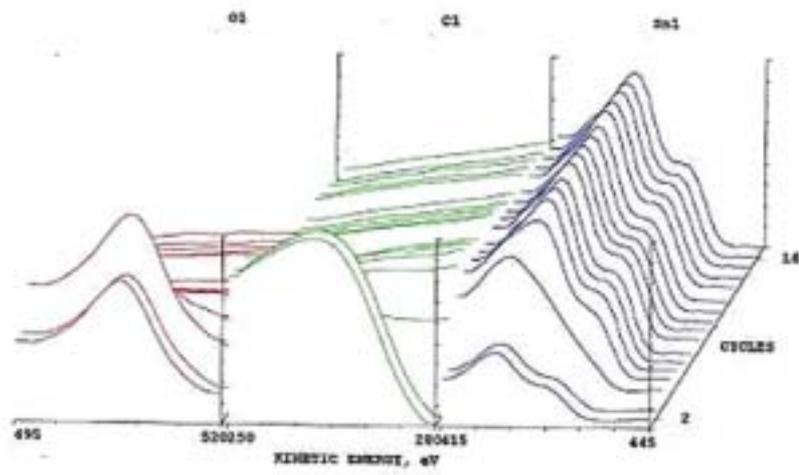
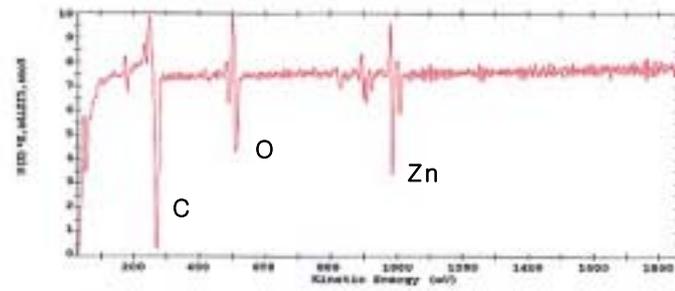
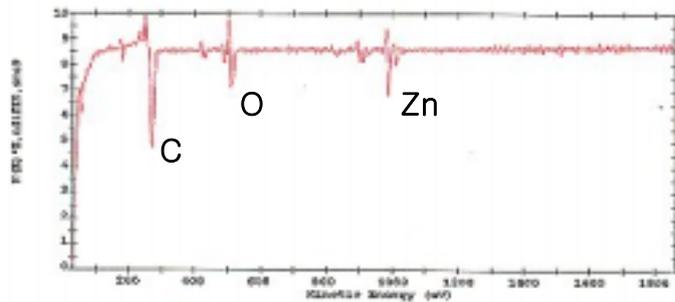


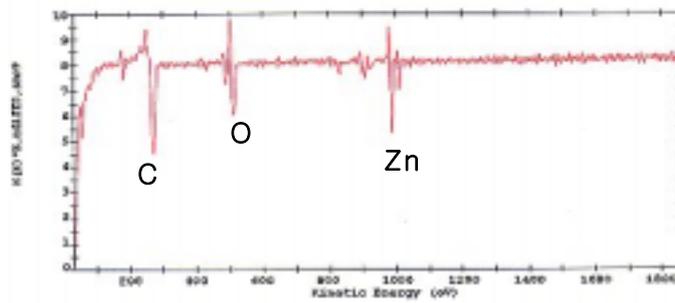
Fig. 4.4 Montage of chemical elements on surface of a Sn-3.5Ag droplet by AES



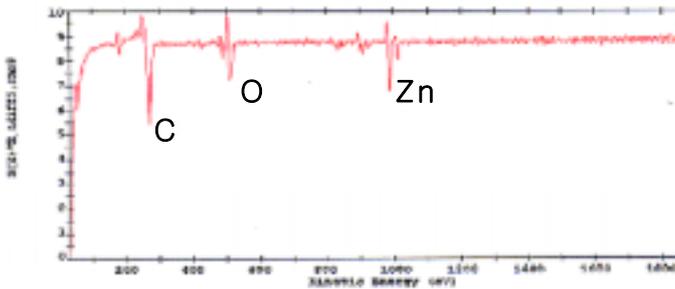
(a)



(b)

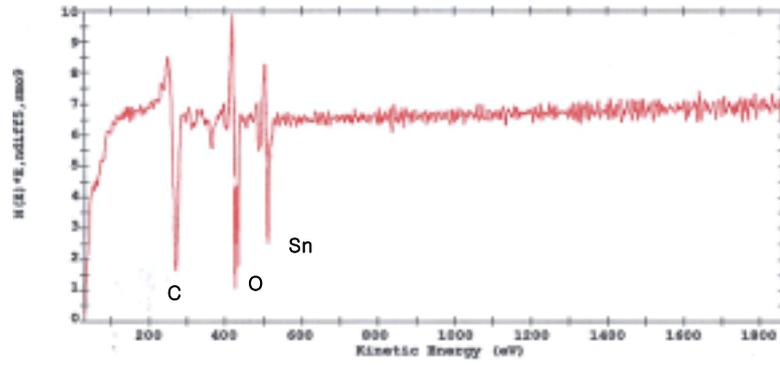


(c)

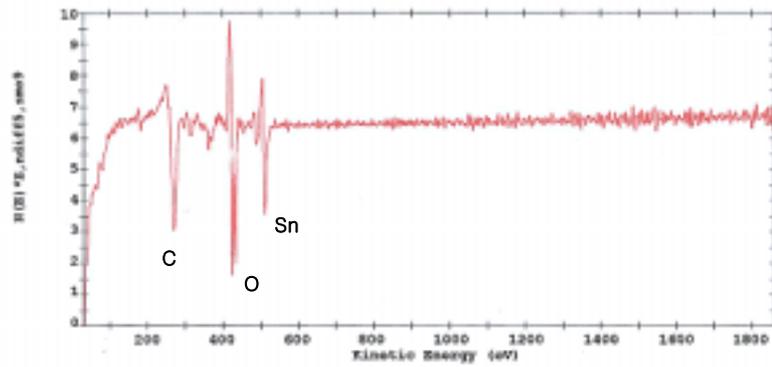


(d)

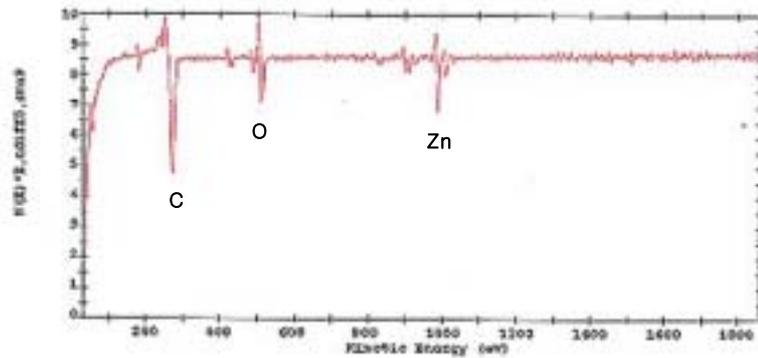
Fig. 4.5 AES analysis of Sn-3.8Ag-0.6Zn droplet at different levels  
 (a) flight distance : 0.15m (b) flight distance : 0.30m  
 (c) flight distance : 0.50m (d) flight distance : 0.65m



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.6 AES survey for chemical elements on the surface of a sample  
 (a) Sn  
 (b) Sn-3.5wt%Ag  
 (c) Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn

#### 4.1.1.2 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Fig. 4.7은 Sn, Sn-3.5wt%Ag, Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn droplet 표면에서의 Sn 3d core level spectrum의 XPS(ESCA) 분석 결과인데, 이 XPS 분석은 시료의 정성 및 정량 분석 뿐만 아니라 시료에 포함되어 있는 각 원소의 화학적 결합 상태를 확인할 수 있는 분석 방법이다. 이러한 화학적 결합상태의 확인은 peak의 정확한 위치 즉 결합에너지를 통해서 확인할 수 있다. 그러나 실제 spectrum은 각각의 state에 의해 나타나는 peak 들이 겹쳐서 나타나게 되므로 인해 정확한 state 구명 및 각 state의 분율을 확인하기가 쉽지 않다. 그러므로 이러한 peak을 분리하는 과정이 peak fitting 방법으로 다음 그림과 같이 분리된다. 이 peak fitting방법에 의해 Sn과 Sn-3.5Ag droplet 표면에 Sn 3d core level spectrum은 SnO, SnO<sub>2</sub>, Sn 결합으로 나타난다. 여기서 SnO, SnO<sub>2</sub> 결합의 intensity가 Sn 결합의 intensity 보다 높게 나타나는데 이것은 Sn과 Sn-3.5Ag합금의 표면에는 SnO와 SnO<sub>2</sub>결합의 산화피막이 형성된 것으로 볼 수 있다. 그리고 Sn-3.8Ag-0.6Zn의 경우 Sn 3d core level spectrum은 전체적으로 작은 intensity를 가지고 있기 때문에 그 영향은 작다고 볼 수 있다. 따라서 Sn 3d core level spectrum을 peak fitting한 결과 Sn과 Sn-3.5Ag합금의 droplet 표면에는 SnO와 SnO<sub>2</sub> 산화피막이 형성된 것으로 판단되고 Sn-3.8Ag-0.6Zn 합금의 droplet 표면에는 SnO와 SnO<sub>2</sub> 산화피막은 매우 작은 것으로 판단된다.

Fig. 4.8은 Sn, Sn-3.5wt%Ag, Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn droplet 표면에서의 Zn 2p core level spectrum의 XPS분석 결과이다. Zn 2p core level spectrum을 peak fitting한 결과 Sn과 Sn-3.5Ag 합금의 droplet 표면에는 peak이 나타나지 않았고 Sn-3.8Ag-0.6Zn 합금의 droplet 표면에서만 ZnO와 Zn 결합이 나타난다. 따라서 Zn 2p core level 에서는 Sn-3.8Ag-0.6Zn 합금에서만 ZnO 산화피막이 형성된다고 판단된다.

그러므로 AES와 XPS 분석을 통해서 Sn과 Sn-3.5Ag 합금의 droplet 표면에는 SnO와 SnO<sub>2</sub> 결합의 Sn oxide가 형성되고, Sn-3.8Ag-0.6Zn 합금의 droplet 표면에는 ZnO 결합의 Zn oxide가 형성된다.

### 4.1.1.3 산화피막의 형성에 의한 구형도의 저하

Fig. 4.1에서 4.3을 통해서 droplet의 구형도는 다음과 같이 관찰된다. 첫 번째는 떨어지는 거리가 멀어짐에 따라 droplet의 구형도는 저하되고 두 번째는 Zn가 첨가된 삼원계(Sn-3.8Ag-0.6Zn) 조성이 단원계(Sn)과 이원계(Sn-3.5Ag)조성과 비교해서 droplet의 구형도가 더 저하되는 것을 관찰 할 수 있다.

이와 같은 구형도의 저하 원인은 다음과 같은 원인에 의해서 일어난다고 보고되고 있다. 즉 Ozbilen et.al. 등에 의하면 가스분무법에 의해 구형 분말의 제조시 과열(superheating)정도가 증가함에 따라 구형도가 증가하며, 비활성 분위기 내의 잔류 산소량이 감소함에 따라 구형도가 증가된다고 보고하였다<sup>34)</sup>. 여기서 첫 번째 과열 정도에 따른 구형도의 변화는 본 연구에서 3가지 조성의 용융온도는 단원계 232℃, 이원계 221℃, 삼원계 218℃이고 용탕의 온도를 250℃로 동일하게 유지하였기 때문에 상대적으로 용융 온도가 낮은 3원계 조성(Sn-3.8Ag-0.6Zn)의 과열정도가 단원계 및 이원계와 비교해서 가장 높은 것을 알 수 있다. 그러므로 과열정도가 증가함에 따라 구형도가 증가된다는 보고는 본 실험결과의 해석에 맞지 않는 것으로 판단된다. 두 번째 잔류 산소량의 효과에 대해서는 본 실험의 조건이 spray chamber 안에서는 동일한 산소 함유량을 가지고 있기 때문에 spray chamber 안에 잔류 산소량은 비교대상이 되지 않고 단지 실험 조성이 동일하지 않으므로 각각의 실험 조성에 작용되는 산화도의 차이를 비교함으로써 고려할 수 있을 것으로 판단된다. 즉 Sn, Ag, Zn 각각의 표준 산화물 형성 에너지 ( $\Delta G_f^0$ ; standard free energy of oxides)를 비교해본 결과 솔더 합금에서 Zn oxide가 Sn oxide와 비교해서 산화되려는 경향이 높은 것을 알 수 있었다<sup>32)</sup>. 그러므로 본 실험에서 3원계 합금에서 구형도의 저하는 Zn첨가에 의한 산화 효과인 것으로 판단된다

따라서 본 실험에서 Sn, Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.6Zn 합금의 구형도는 떨어지는 거리가 멀어짐에 따라 구형도가 저하되는데 이것은 Sn과 Sn-3.5Ag 합금의 droplet의 표면에 Sn Oxide가 형성되고, Sn-3.8Ag-0.6Zn 합금의 droplet의 표면에는 Zn Oxide가 형성되어 떨어지는 거리가 멀어질수록 산화 유지 시간이 길어지기 때문에 구형도가 저하된다. 그리고 Sn과 Sn-3.5Ag와 비교해서 Sn-3.8Ag-0.6Zn 합금의 구형도가 현저하게 저하되는데 이것은 Sn Oxide와 Zn Oxide의 산화물 형성 자유에너지를 비교해본 결과 Zn Oxide가 산화될려는 경향이 높기 때문에 구형도가 더욱 더 저하된다고 판단된다.

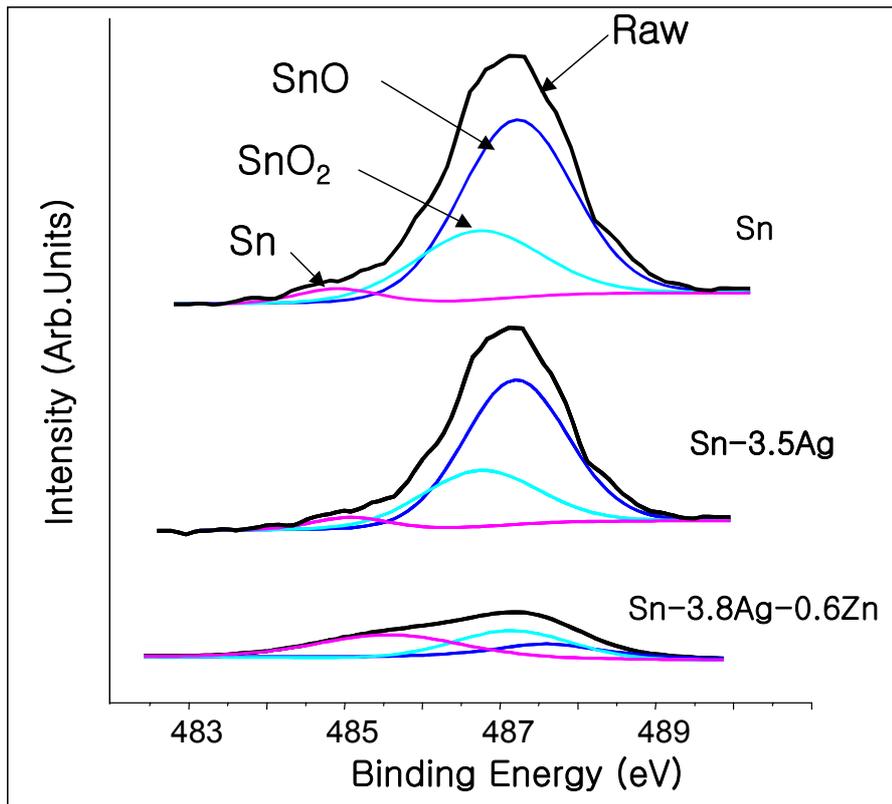


Fig. 4.7 The Sn 3d core level spectra of the droplet surface

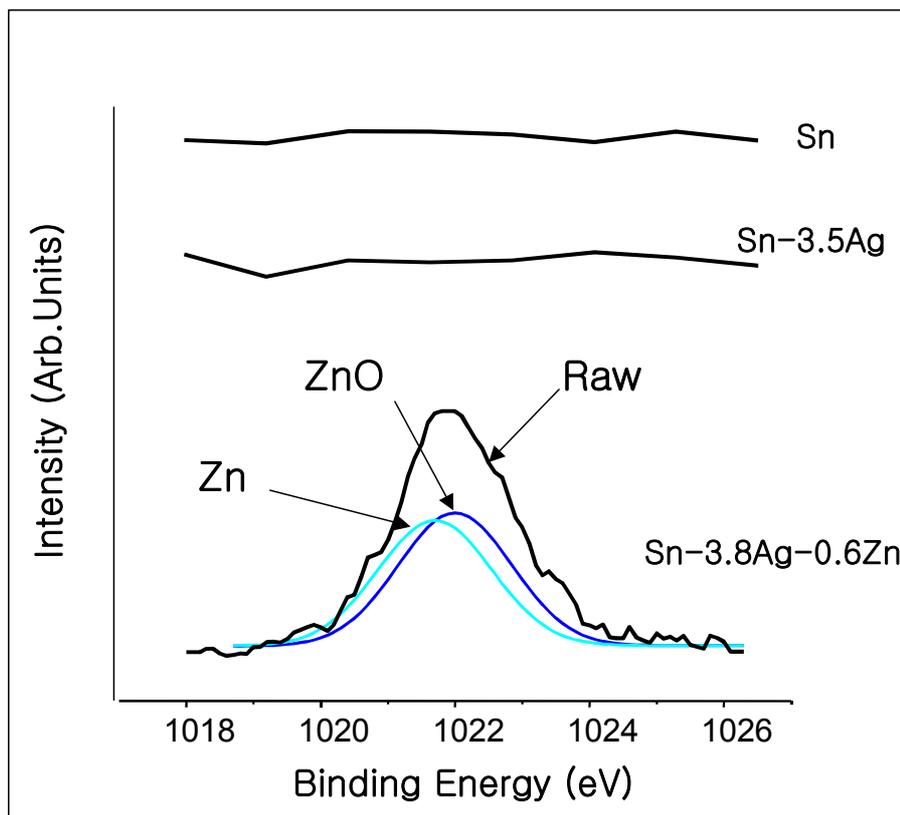
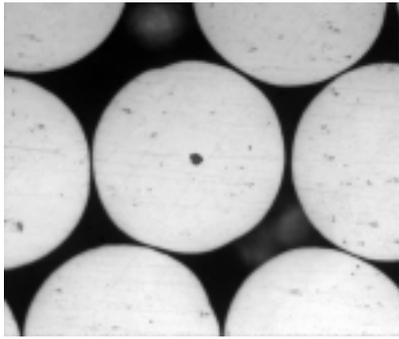


Fig. 4.8 The Zn 2p core level spectra of the droplet surface

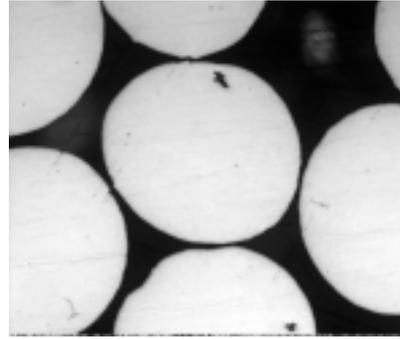
## 4.1.2 응고 수축

Droplet의 구형도 저하의 또 다른 하나의 원인으로서는 응고 수축에 의한 수축공의 형성이다. Fig. 4.9는 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn의 서로 다른 떨어지는 거리에서의 수축공의 형상이다. 오리피스로부터 0.15m에서는 수축공이 중심에 위치하고 있고 수축공의 크기도 작게 형성되어 있다. 하지만 오리피스로부터 거리가 멀어짐에 따라 점차 중심부에 위치하고 있던 수축공이 외곽으로 이동하기 시작하고 그 크기 역시 점점 크게 형성된다. 특히, 0.50m에서부터 수축공의 크기가 커지고, 가장자리에서 수축공이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 오리피스로부터 가까운 거리에서는 냉각속도가 빠르기 때문에 외곽의 고상 부분이 두꺼워짐에 따라 남아 있는 액상의 양이 줄어들어 응고가 완전히 끝났을 때 중심부에 수축공이 형성되고 그 크기도 미세하다. 하지만 오리피스로부터 거리가 멀어짐에 따라 냉각속도가 상대적으로 느리기 때문에 중심부에 수축공은 생기지 않고 대신 수지상 생성시의 수축분을 보충하기 위해 액상이 아래로 흘러내리게 되어 중심부의 액상 영역이 점점 아래로 내려가면서 그 크기도 점점 커지게 된다<sup>25)</sup>.

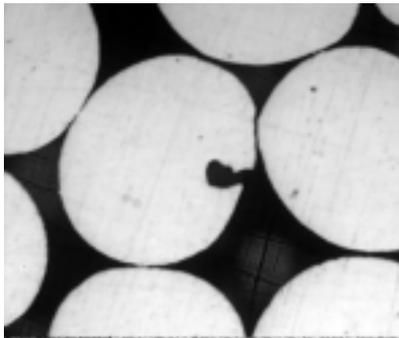
이와 같이 냉각속도에 따른 수축공의 형성은 droplet의 구형도에 영향을 미치는데 수축공의 크기가 작고 중심부에 위치하게 되면 구형도가 양호하고 수축공의 크기가 커지고 외곽으로 이동하면서 droplet의 구형도는 저하된다.



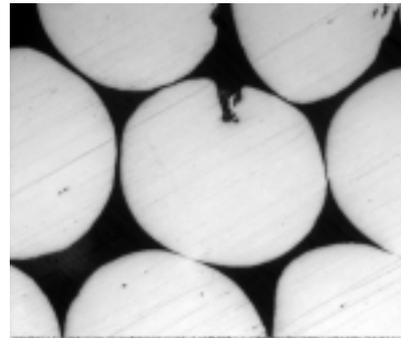
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4.9 Morphology of shrinkage at different levels of flight distance  
(Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn)

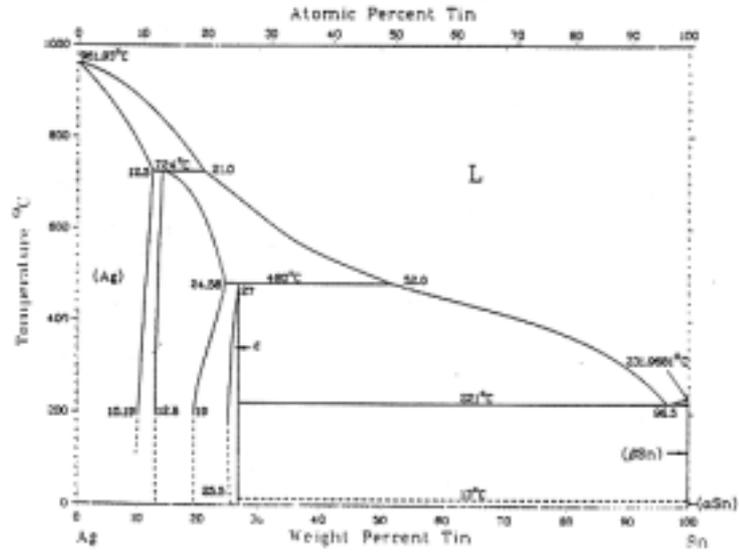
(a) flight distance : 0.15m      (b) flight distance : 0.30m

(c) flight distance : 0.50m      (d) flight distance : 0.65m

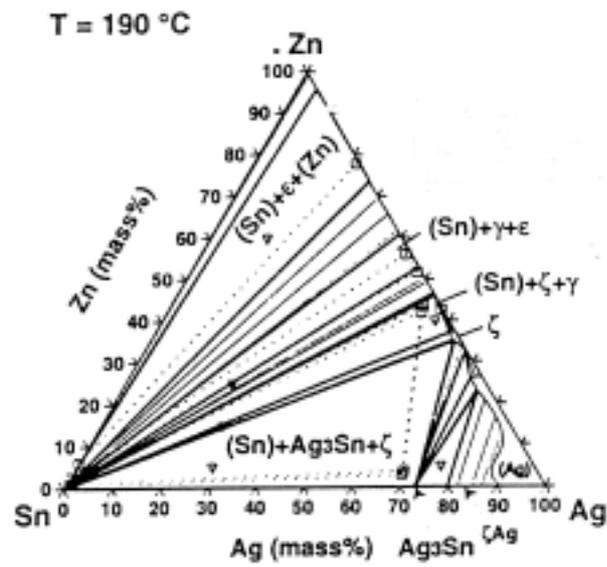
## 4.2 Droplet의 미세조직

Fig. 4.10의 (a)는 Sn-3.5wt%Ag, (b)는 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn의 상태도를 보여주고 있다. Sn-3.5wt%Ag의 공정조성에서 나타나는 상의 종류는  $\beta$ -Sn 과  $Ag_3Sn$  이고 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn의 공정조성에서 나타나는 상의 종류는  $\beta$ -Sn 과  $Ag_3Sn$  그리고 SnAg 이다.

Fig. 4.11의 (a)는 Sn-3.5wt%Ag, (b)는 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn 모합금의 광학현미경 관찰을 통한 미세 조직사진이다. (a)에서 검은 부분은  $\beta$ -Sn 과  $Ag_3Sn$ 의 라멜라 구조를 보여주며, 밝은 부분은 초정  $\beta$ -Sn의 수지상을 나타낸다. 그리고 (b)에서 흰색의  $\alpha$ 상이 수지상 형태로 관찰되었으며, 검은색은 전형적인 3상 공정 조직을 나타내고 있다. 이 (a)와 (b) 모두 비교적 낮은 냉각속도에 의해서 조대한 조직분포를 보여주고 있다. 2원계와 3원계 모합금에서 3원계의 수지상 조직이 2원계의 수지상 조직과 비교해 보면 수지상의 영역이 작은 것을 볼 수 있다. 이와 같은 이유는 다음절에서 고찰하겠지만, 2원계 합금에 Zn의 첨가에 의해서 수지상의 영역이 감소하기 때문이다.

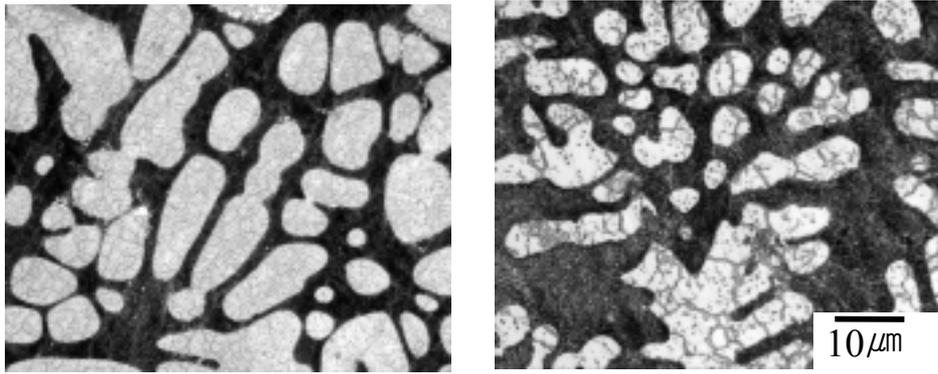


( a )



(b)

Fig. 4.10 (a) The phase diagram of Sn-3.5wt%Ag  
 (b) The phase diagram of Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn



(a)

(b)

Fig. 4.11 Microstructure of master alloy

(a) Sn-3.5wt%Ag

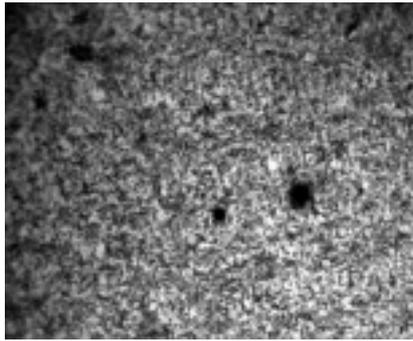
(b) Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn

## 4.2.1 Sn-3.5wt%Ag

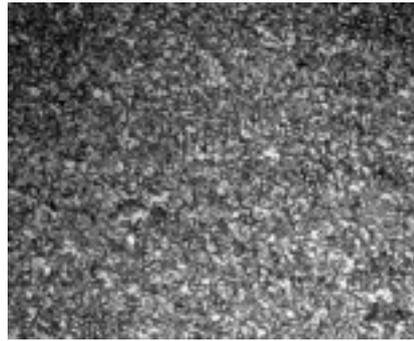
Fig. 4.12에서 4.14는 오리피스 직경을  $100\mu\text{m}$ ,  $150\mu\text{m}$ ,  $200\mu\text{m}$ 에서 떨어지는 거리를 각각 0.15m, 0.30, 0.50m, 0.65m의 거리에서 채취한 Sn-3.5wt%Ag droplet의 광학 현미경사진이다. 전체적인 미세조직은 오리피스로부터 거리가 멀어질수록 조대한 미세조직을 가진다. 즉 오리피스로부터 0.15m와 0.30m 거리에서 채취한 droplet은 미세한 조직을 가지지만 오리피스로부터 거리가 0.50m와 0.65m 거리에서 채취한 droplet은 조대한 미세조직을 가진다.

Fig. 4.12의 오리피스 직경이  $100\mu\text{m}$ 일때의 Sn-3.5wt%Ag의 미세조직은 전체적으로 미세한 세포상 구조(cell structure)를 가진다. 즉 오리피스로부터 떨어지는 거리가 멀어짐에 따라서 세포상 구조가 점점 조대해지는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4.13과 4.14는 오리피스 직경이  $150\mu\text{m}$ 와  $200\mu\text{m}$  일 때 Sn-3.5wt%Ag의 0.15m와 0.30m에서 채취한 droplet의 미세조직이 0.50m와 0.65m에서 채취한 droplet의 미세조직과 비교해서 전체적으로 미세한 조직을 가진다. 특히 0.50m 부터는 조대한 수지상 조직으로 관찰된다.

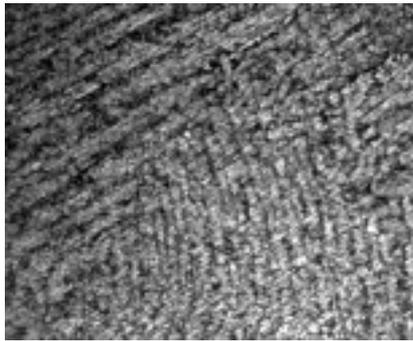
이것은 급속 응고시 국부적으로 응고 조건의 차이가 심하기 때문에 넓은 범위의 결정립 크기를 갖지만, 응고조직의 결정립은 액상에서의 핵 생성 속도와 생성된 핵의 성장속도에 의해서 결정되는 것으로 결정립이 미세하기 위해서는 핵 생성 속도가 크고 성장속도가 작아야 한다. 급속 응고시에는 액상의 과냉각으로 인해 핵 생성속도가 크고 냉각속도가 크기 때문에 성장할 시간적 여유가 없어 결정립이 미세한 것으로 여겨진다. 따라서 본 실험에서는 오리피스로부터 나오는 droplet이 시편채취대의 거리에 도달하기 전 까지 높은 온도에서 유지하는 시간이 길어짐에 따라 핵생성 속도는 낮고 핵의 성장이 이루어지기 때문에 조대한 미세조직으로 나타난다.



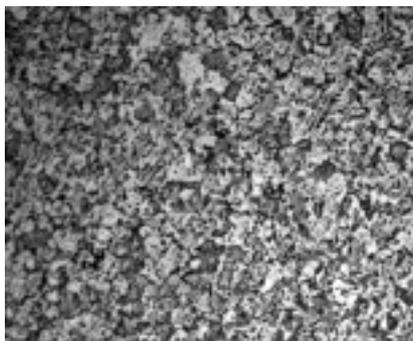
(a)



(b)



(c)



(d)

10  $\mu\text{m}$

Fig. 4.12 Microstructure of Sn-3.5wt%Ag droplets at different levels of flight distance with  $100\mu\text{m}$  of orifice diameter  
(a) flight distance : 0.15m (b) flight distance : 0.30m  
(b) flight distance : 0.50m (d) flight distance : 0.65m

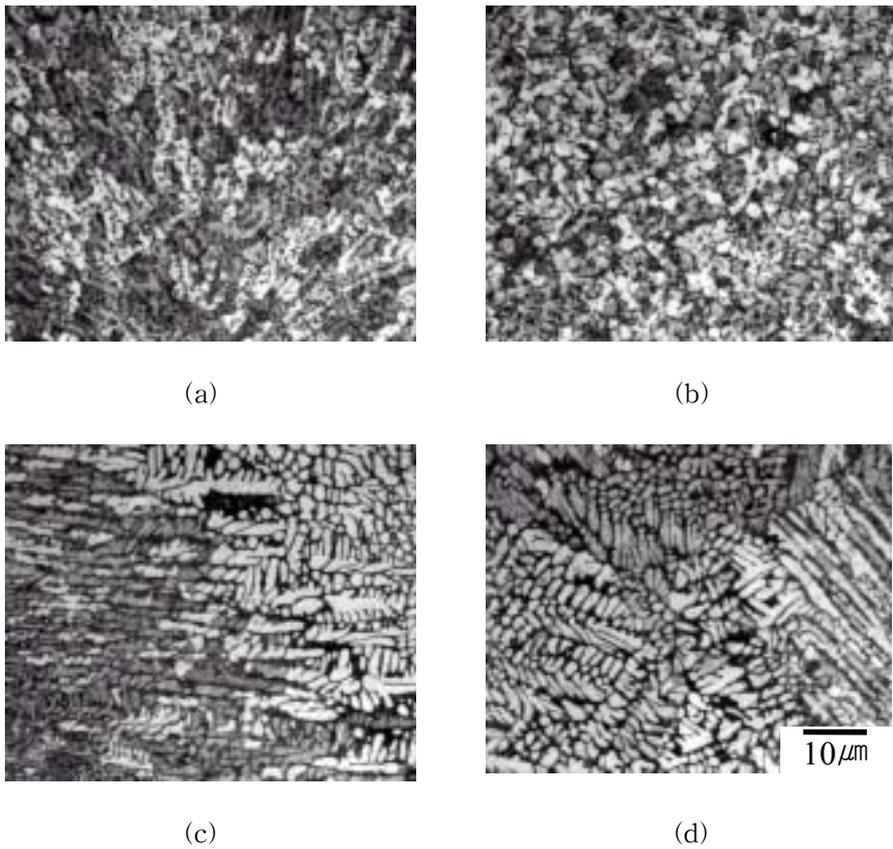


Fig. 4.13 Microstructure of Sn-3.5wt%Ag droplets at different levels of

flight distance with  $150\mu\text{m}$  of orifice diameter

(a) flight distance : 0.15m (b) flight distance : 0.30m

(c) flight distance : 0.50m (d) flight distance : 0.65m

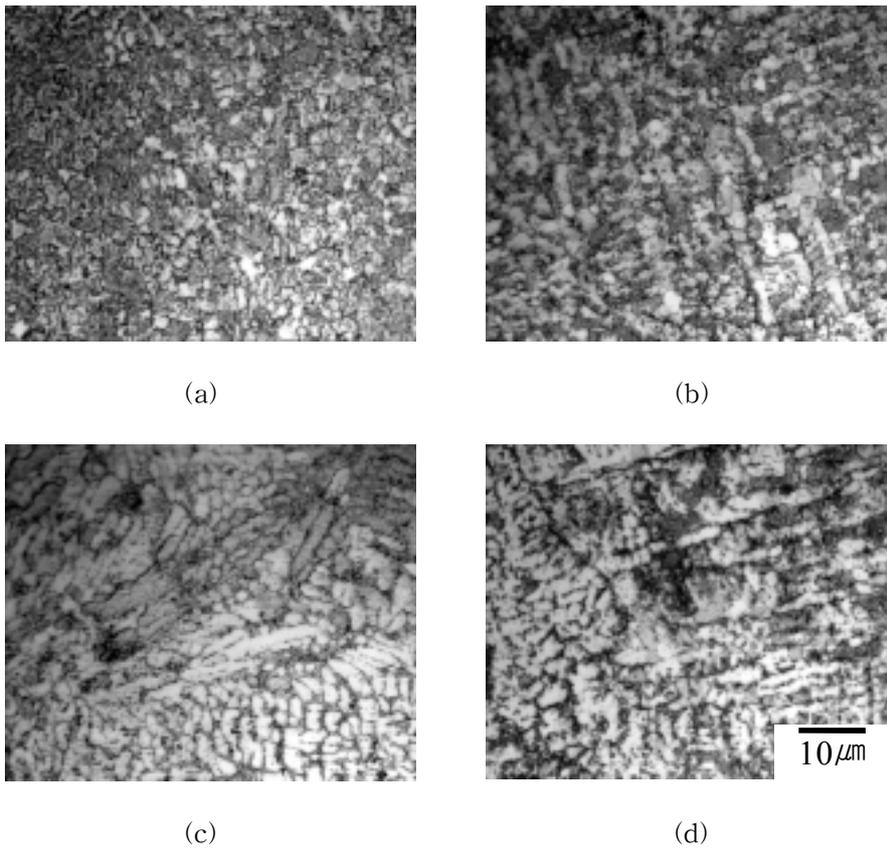


Fig. 4.14 Microstructure of Sn-3.5wt%Ag droplets at different levels of

flight distance with 200 $\mu$ m of orifice diameter

(a) flight distance : 0.15m (b) flight distance : 0.30m

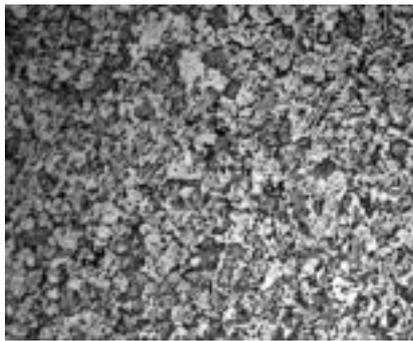
(c) flight distance : 0.50m (d) flight distance : 0.65m

Sn-3.5wt%Ag 합금의 오리피스 직경에 따른 미세조직의 변화를 Fig. 4.15에서 보여주고 있다. 오리피스 직경이 100 $\mu$ m에서는 세포상 구조(cell structure)형태를 보이다가 150 $\mu$ m와 200 $\mu$ m로 가면서 수지상 영역으로 미세조직이 조대해 지고 있다. 이와 같이 세포상으로부터 수지상으로 변하는 이유는 아직까지 완전히 이해되지는 않았다. 그러나 세포 사이에 있는 액상의 조성적 과냉에 의해 계면이 그 직각 방향으로도 불안정해지기 때문에 직각 방향으로 셀이 성장하면서 수지상 형태로 변화한다고 판단된다. 그리고 100 $\mu$ m에서 150 $\mu$ m, 200 $\mu$ m로 변화하면 미세조직이 조대해 지는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 droplet의 직경이 작을수록 응고되는 속도가 빨라지기 때문에 핵이 성장할 시간적인 여유가 없기 때문에 결정립은 미세하게 된다. 그리고 droplet의 직경이 클수록 응고되는 속도가 느려지기 때문에 핵이 성장할 시간적인 여유가 있기 때문에 결정립은 조대해지게 된다.

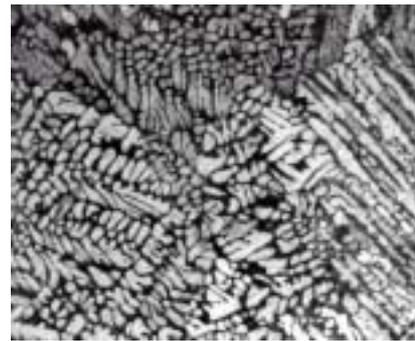
Fig. 4.16는 Sn-3.5wt%Ag 합금의 mapping 분석한 결과를 나타내었다. 오리피스로부터 거리가 0.15m에서 채취한 droplet을 mapping한 결과 Ag 입자의 분포와 오리피스로부터 거리가 0.65m 채취한 droplet을 mapping한 결과 Ag 입자의 분포가 서로 다른 차이가 나타났다. 오리피스로부터 거리가 먼 0.65m에서 Ag입자의 형성이 뚜렷하게 나타난다. 이것은 오리피스로부터 거리가 가까운 0.15m의 경우에는 그 거리에 도달하기 전까지 높은 온도의 유지 시간이 짧기 때문에 Ag입자가 Sn 기지상에 형성될 시간적 여유가 없기 때문에 입계의 경계 부분에 집적된다. 그러나 오리피스로부터 거리가 0.65m 경우에는 그 거리에 도달하기 전까지 높은 온도의 유지 시간이 길어지기 때문에 Ag 입자가 Sn 기지상에 충분히 집적할 시간이 있기 때문에 뚜렷하게 관찰할 수 있다.

이상과 같이 Sn-3.5wt%Ag 합금의 droplet의 미세조직은  $\beta$ -Sn상과  $\beta$ -Sn 기지 안에 Ag<sub>3</sub>Sn이 분산된 수지상 영역으로 구성되고, 오리피스로부터

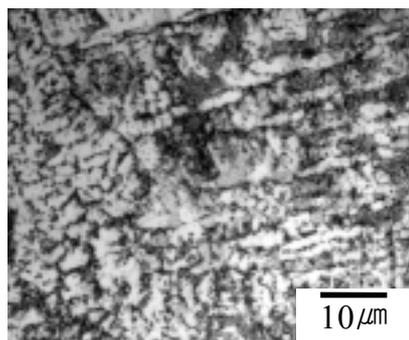
거리가 멀어 짐에 따라 미세조직은 점점 더 조대해 지고, 세포상 구조에서 수지상 구조로 변화하는 것을 관찰할 수 있다.



(a)



(b)

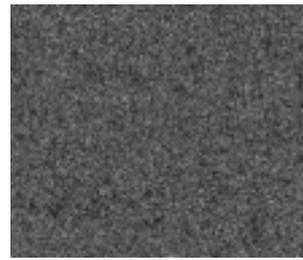
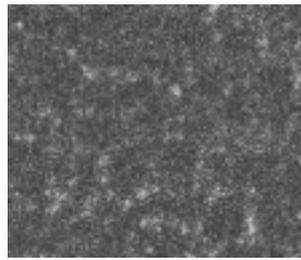
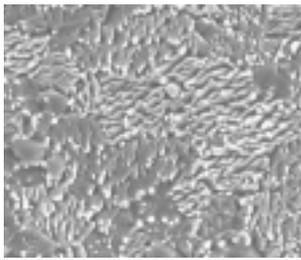


(c)

Fig. 4.15 Microstructure of Sn-3.5wt%Ag droplets with a variation orifice

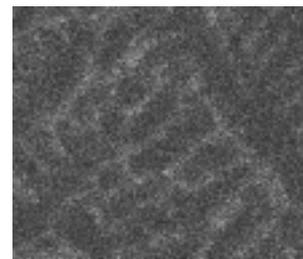
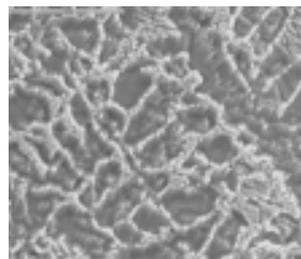
diameter (constant flight distance of 0.65m)

(a) orifice size  $100\mu\text{m}$  (b) orifice size  $150\mu\text{m}$  (a) orifice size  $200\mu\text{m}$



Ag  
(a)

Sn



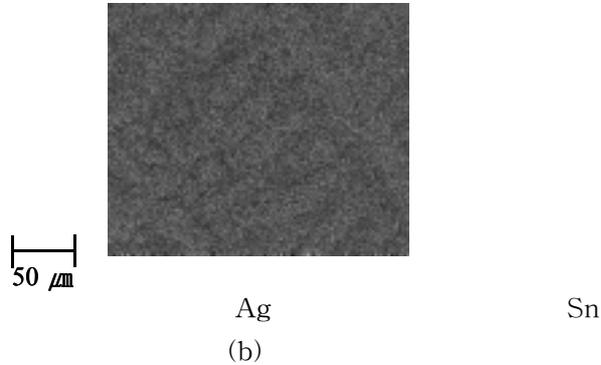


Fig. 4.16 Mapping analysis result of Sn-3.5wt% droplet at different levels of flight distance

(a) flight distance : 0.15m      (b) flight distance : 0.65m

#### 4.2.2 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn

앞 절에서 Zn의 첨가로 산화되려는 경향이 높기 때문에 구형도가 저하되는 것을 관찰하였다. 하지만 Sn-3.5wt%Ag에 소량의 Zn 첨가에 의해 주조직을 미세화 시키고 고온에서 결정립 조대화를 억제하여 인장특성이 크게 향상되고 수지상 조직이 미세해지고  $Ag_3Sn$ 상이 고르게 분산되어 기계적인 성질이 향상된다. 또한 이 입자들이 결정립 성장을 억제함으로써 creep 저항성도 크게 향상시키는 특징도 가지고 있다.

Fig. 4.17에서 4.19은 오리피스 직경을  $100\mu m$ ,  $150\mu m$ ,  $200\mu m$ 에서 각각 0.15m, 0.30, 0.50m, 0.65m의 거리에서 채취한 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn droplet의 광학 현미경사진이다. 여기서 떨어지는 거리가 0.15m일 때  $100\mu m$ ,  $150\mu m$ ,  $200\mu m$  droplet의 결정립은 매우 미세하다. 하지만 떨어지는 거리가 점점 멀어져서 0.50m, 0.65m일 때 droplet의 결정립은 매우 조대해 지고 수지

상 사이의 간격도 증가하게 된다. 이와 같이 전체적인 미세조직은 앞의 Sn-3.5wt%Ag와 비슷한 경향을 보인다. 이 역시 떨어지는 거리가 멀어짐에 따라 그 거리에 도달하기 전까지 높은 온도에서 유지하는 시간이 길어짐으로 핵 생성속도는 낮고, 핵이 성장이 이루어지기 때문이다.

Fig. 4.17는 오리피스 직경이 100 $\mu$ m 일때의 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt% Zn합금의 미세조직은 전체적으로 미세한 세포상 구조(cell structure)을 가진다. 즉 오리피스로부터 떨어지는 거리가 멀어짐에 따라서 세포상 구조가 점점 조대해지는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4.18과 4.19의 오리피스 직경이 150 $\mu$ m와 200 $\mu$ m일 때의 droplet의 미세조직이다. 전체적으로 수지상이 형성되어서 오리피스로부터 거리가 멀어짐에 따라서 수지상의 간격이 점점 더 조대해 지는 경향을 보인다. 즉 오리피스로부터 떨어지는 거리가 0.15m 일때의 수지상 가지의 간격(Dendrite Arm Space : DAS)는 미세해지지만 오리피스로부터 거리가 0.30부터 시작하여 더욱 더 멀어 짐에 따라서 DAS는 점점 조대해 지는 경향을 보인다. 이것은 냉각속도와 DAS 사이의 관계가 반비례 관계에 기초로 한다.

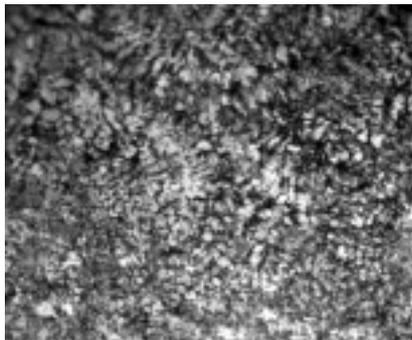
$$DAS = B \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-n}$$

위의 관계에 의해서 떨어지는 거리가 멀어지면 냉각속도가 낮아지게 되어 DAS는 조대해 진다. 따라서 떨어지는 거리가 0.65m에서는 DAS가 조대해 진다. 하지만 Sn-3.5wt%Ag의 미세조직과 비교해 보면 수지상의 크기가 상대적으로 미세한데 이와 같은 이유는 앞에서 설명한 것과 같이 Zn의 첨가에 의해 수지상이 미세해 지기 때문이다.

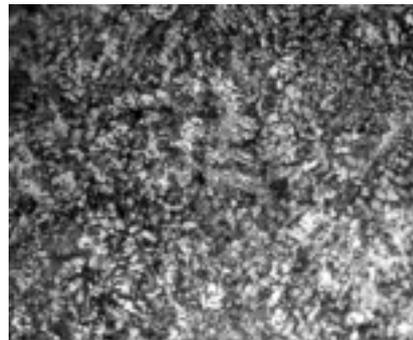
Fig. 4.20은 오리피스 직경의 변화에 따른 Sn-3.8Ag-0.6Zn droplet의 미세조직의 변화를 보여 주고 있다. 이것은 앞에서 Sn-3.5Ag것과 마찬가지로 오리피스의 직경이 증가함에 따라 세포상 형태에서 수지상 형태로 변화한다. 이와 같은 변화는 이유는 아직까지 완전히 이해되지는 않았다. 그리고 100 $\mu$ m에서 150 $\mu$ m, 200 $\mu$ m로 변화하면 미세조직이 조대해 지는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 droplet의 직경이 작을수록 응고되는 속도가 빨라지기 때문에 핵이 성장할 시간적인 여유가 없기 때문에 결정립은 미세하게 된다. 그리고 droplet의 직경이 클수록 응고되는 속도가 느려지기 때문에 핵이 성장할 시간적인 여유가 있기 때문에 결정립은 조대해진다.

이상과 같이 Sn-3.5wt%Ag-0.6wt%Zn 합금의 droplet은 오리피스로부터 거리가 멀어짐에 따라 흰색의 수지상 영역이 조대해 지고, 오리피스의 직경이 증가함에 따라 세포상 구조에서 수지상 구조로 변화하게 된다. 그리고

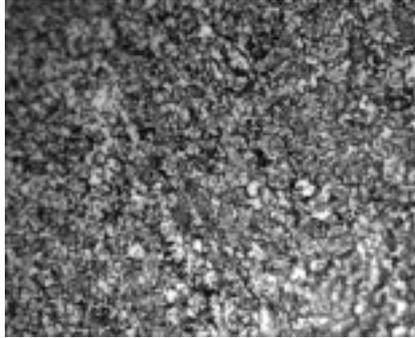
Sn-3.5wt%Ag와 비교해서 수지상 조직이 상대적으로 미세한 것을 관찰할 수 있었다.



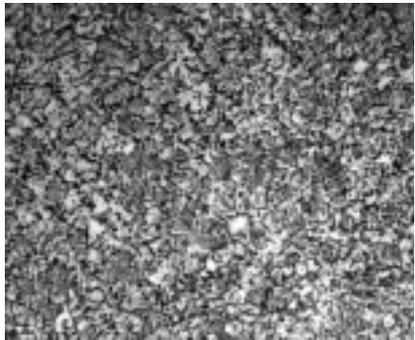
(a)



(b)



$10\mu\text{m}$



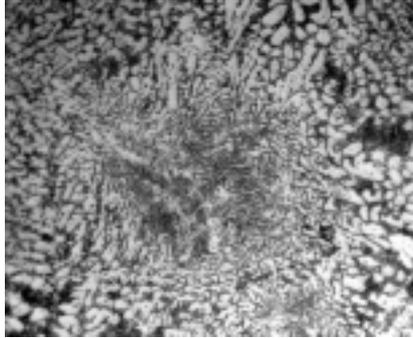
(c)

(d)

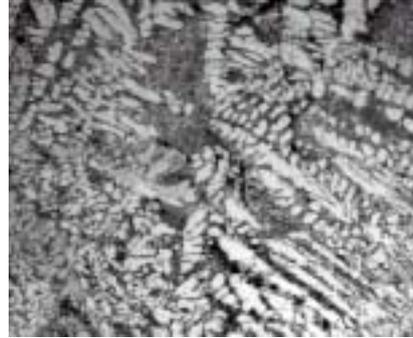
Fig. 4.17 Microstructure of Sn-3.8wt%Ag-0.6Zn droplets at different levels of flight distance with  $100\mu\text{m}$  of orifice diameter

(a) flight distance : 0.15m (b) flight distance : 0.30m

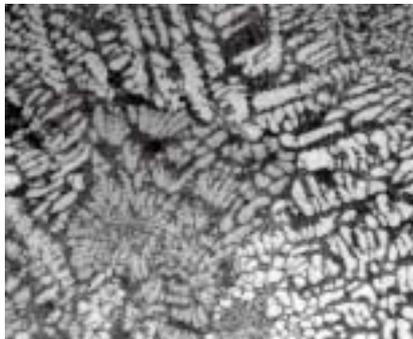
(b) flight distance : 0.50m (d) flight distance : 0.65m



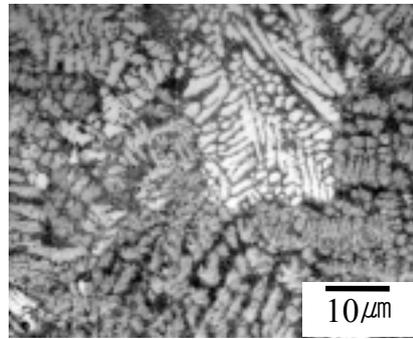
(a)



(b)



(c)

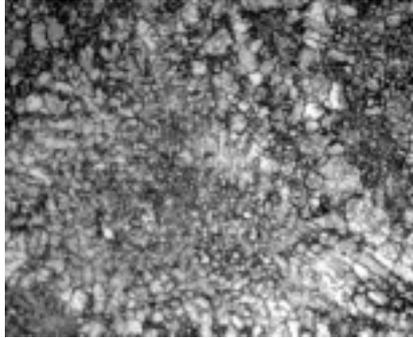


(c)

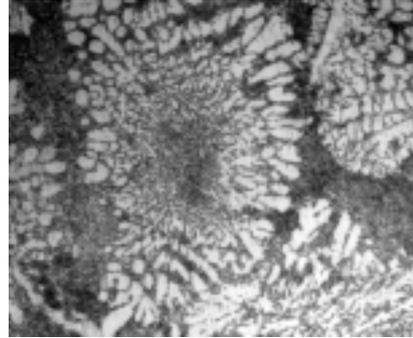
Fig. 4.18 Microstructure of Sn-3.8wt%Ag-0.6Zn droplets at different levels of flight distance with  $150\mu\text{m}$  of orifice diameter

(a) flight distance : 0.15m (b) flight distance : 0.30m

(b) flight distance : 0.50m (d) flight distance : 0.65m



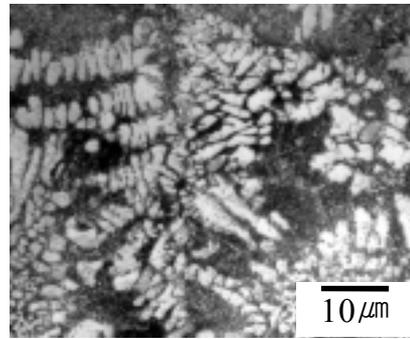
(a)



(b)



(c)

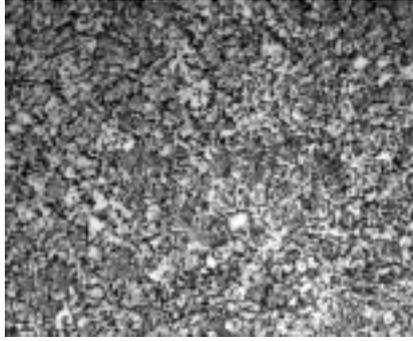


(d)

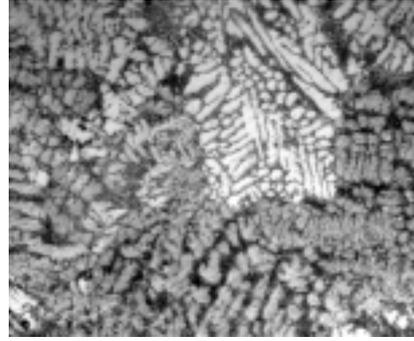
Fig. 4.19 Microstructure of Sn-3.8wt%Ag-0.6Zn droplets at different levels of flight distance with  $200\mu\text{m}$  of orifice diameter

(a) flight distance : 0.15m (b) flight distance : 0.30m

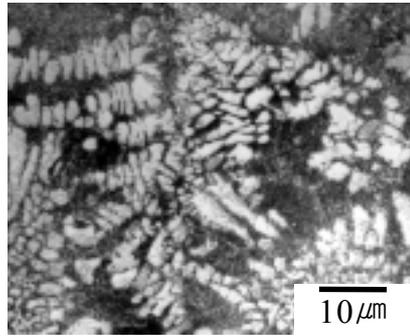
(c) flight distance : 0.50m (d) flight distance : 0.65m



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.20 Microstructure of Sn-3.8wt%Ag-0.6wt% droplets  
with a variation orifice diameter(constant flight distance of 0.65m)  
(a) orifice size 100 $\mu\text{m}$  (b) orifice size 150 $\mu\text{m}$  (c) orifice size 200 $\mu\text{m}$

## 제 5장 결론

본 연구는 DBM 공정을 이용하여 Sn, Sn-3.5wt%Ag, Sn-3.8wtAg-0.6Zn

합금의 droplet을 채취하였다. 이 때 오리피스스의 직경을  $100\mu\text{m}$ ,  $150\mu\text{m}$ ,  $200\mu\text{m}$ 로 변화시키면서 각각 오리피스로부터 거리가 0.15m, 0.30m, 0.50m, 0.65m의 서로 다른 거리에서 시편을 채취하였다.

이 채취된 droplet들의 서로 다른 떨어지는 거리에서의 구형도와 미세조직을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오리피스로부터 떨어지는 거리가 멀어질수록 droplet의 형상의 구형도는 점점 저하되었다. 이것은 챔버 내에 잔류하고 있던 산소의 영향으로 인해서 droplet의 표면에 산화피막의 형성이 가장 큰 원인으로 분석되었다. 특히 Sn과 Sn-3.5Ag 합금과 비교해서 Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn 합금의 경우 구형도가 현저하게 저하되는데 이것은 Zn oxide가 Sn oxide 보다 산화되려는 경향이 크기 때문에 구형도가 상대적으로 저하된다.

2. 오리피스로부터 떨어지는 거리가 멀어질수록 droplet의 미세조직은 조대해 지는 경향을 나타내었다. 이것은 오리피스로부터 떨어지는 거리에 도달하기 전까지 거리가 멀어질수록 높은 온도를 유지하는 시간이 길어지기 때문에 핵 생성속도가 낮고 성장이 이루어져서 미세조직이 조대해진다. 특히 떨어지는 거리가 멀어질수록 수지상 가지의 간격(Dendrite Arm Space :DAS)은 조대해 지는 것은 냉각속도와 수지상 가지의 간격과의 반비례 관계에 기초로 한다.

3. 오리피스스의 직경이  $100\mu\text{m}$ 에서부터  $150\mu\text{m}$ 와  $200\mu\text{m}$ 로 변화함에 따라서 droplet의 미세조직은 세포상 구조(cell structure) 형태에서 수지상 구조 형태로 변화된다. 이것은 droplet의 직경이 작을수록 응고가 빨리 진행되어 미세조직이 미세하고 droplet의 직경이 클수록 응고가 늦게 진행되어 미세조직이 조대해 진다.

## 참고 문헌

- 1) AEIC. Inc., "Mastering & Implementing BGA technology",

- AEIC, (1995)
- 2) Gilles Humpston, David M. Jacobson, "Principles of Soldering and Brazing", Frist Printing, March 1993, ASM International, P. 3.
  - 3) D. Frear, D. Grivas and J. W. Morric jr, J. Electron, Mater. vol. 18, No, 6 (1989)
  - 4) 윤덕용, 이혁모, 이도재, 홍순형 : "솔더의 계면반응 연구", 삼성전기(주) 1차년도 최종보고서, 한국과학기술원. 전남대, (1995).
  - 5) 정보영 : "Sn-Zn-Ag계 Pb-Free 솔더합금의 특성에 관한 연구", 석사학위논문, 부산대학교, (2000)
  - 6) J. N. Hei, J. H. Lee, D. J. Park, S. Y. Kim, D. H. Shin, Y. S. Kim : "Characteristics of composite Solder Balls Prodeded by in-situ Processing, Part 1; Effects of proecssing variables on the microstructures of in-situ Sn-Ag composite solders", J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37(7) (1999) 852 - 856.
  - 7) Christian Henny Passow : "A study of spray Forming Using uniform Droplet sprays", M. S. thesis, MIT, (1992)
  - 8) Scharita Sahu : "Thermal state of Sn-Pb Droplet in the Droplet-Based Manufacturing Process", M. S. thesis, MIT, (1994)
  - 9) Godard Karl Abel : "Characterization of Droplet Flight Path and Mass Flux in Droplet-Based Manufacturing", M. S. thesis, MIT, (1994)
  - 10) Paul J. Acquaviva : "Modeling of Deposit Solidification in Droplet Based Manufacturing", M. S. thesis, MIT, (1995)
  - 11) Pyong won Yim : "The Role of Surface Oxidation in the Break-up of Lqminar Liquid Metal Jets", Pr, D. thesis, MIT, (1996)
  - 12) Juan Carlos Racha Albarez : "Control of the UDS Process for the Production of Solder Balls for BGA Electronics Packaging", M. S. thesis, MIT, (1997)
  - 13) Chen. Ch. A, Acquaviva. P., Chun. J. H., Ando. T. : " Effects of Droplet Thermal State on Deposit Microstructure in Spray Forming", scripta mater, 34(5) (1996) 689 - 696.
  - 14) P. Berthoumieu, H. Carentz, P. Villedieu, G. Lavergne : "Contribution to droplet break-up analysis", Int. J. Heat and Fluid Flow, 20 (1999) 492 - 498.
  - 15) Chun. J. H, Passow. C. H. : "Droplet-based Manufacturing", Annals

- of the CIRP, 42(1) (1993) 492 - 498
- 16) Passow. C. H, Chun. J. H., Ando. T. : "Spray Deposition of a Sn-40wt% Pb Alloy with uniform Droplets", Metallurgical Transaction A, 24A (1993) 1187 - 1193
  - 17) Acqnaviva. P., Chen. Ch. A., Chun. J. H., Ando. T. : "Thermal Modeling of Deposit Solidification in Uniform Droplet Spray Forming", Transactions of the ASME, 119(3),(1997) 332 - 339
  - 18) 정은 : "반도체 패키지용 솔더볼과 솔더 분말 제조 기술", 재료마당, 13(7) (2000)
  - 19) Jean-pei Jeanie Cherng : "Solidification and Cooling Analysis of Aluminum Alloy Droplets with the Uniform Droplet Spray Process", M. S. thesis, MIT,(1997)
  - 20) Mulholland, J, A., Strivastava, R. K, Wendt., J. O. L., "Influence of Droplet spacing on Drag Coefficient in Nonevaporating, Monodisperse Streams." AIAA Journal, Vol.26, No. 10, (1988) 1231 - 1237
  - 21) Abel, G. K, "Characterization of Droplet Flight Path and Mass Flux in Droplet-Based Manufacturing," M. S. thesis, MIT, (1994)
  - 22) Ozisik, N. M ; Heat Transfer : A basic Approach, Mc Graw-Hill Book co.(1985)
  - 23) Mathur, P., Apelian, D. Law ley, A., "Analysis of the Spray Deposition Process," Acta Metall, vol. 37, No. 2, (1989), 429 - 443
  - 24) Kurz, w. Fisher, D. J., "Fundamentals of solidification", Trans Tech. Pubs(1986)
  - 25) David, A. P. , kenneth, E. E., "Phase Transformation in Metals and Alloys", second edition(1992)
  - 26) Lavernia, E. J., Ayers, J. I, Srivatsan. T.S., "Rapid Solidification Processing with Specific Application to Aluminum Alloys.", I. M. R, vol 37, 1-44
  - 27) E. Bachelt, G. Lesoult : Superalloy source Book, Fds. by M. J. Donache Jr, ASM (1984) 307.
  - 28) T. S. Piwonka, M. C. Fleurings : Trans. Metall. Soc. AIME, 2369 (1966) 1157.
  - 29) C. M. Adams, H. F. Taylor, "Fundameutals of riser Behavior.", AFS Transcations,vol 61 (1953) 686 - 693.

- 30) W. D. Walther, C. M. Adams, H. F. Toyor, "Mechanism for pore Formation in Solidifying Metals." AFS Transactions, vol 64 (1956) 658 - 664.
- 31) 이호영 : "무연 솔더합금", 전자부품연구원, (2001).
- 32) M. Abtew, G. Selvadnray : "Lead-Free Solders in Micro electronics." Mater.Sci. Eng.27(2000) 95 - 141.
- 33) L. C. Prasad, Y. Xie, A. Mikula, " Lead Free Solder Materials In-Sn-Zn system", J. Non-Crystalline Solids, 250-252, (1999), 316-320
- 34) S. Ozbilen " Influence of Atomising Gas Pressure on Particle Shape of Al and Mg Powders", Powder Technology, 102(1999), 109-119

## A Study on the Microstructure of Lead-Free Solder Balls Fabricated by

# Droplet-Based Manufacturing Process

Hwan Young Park

Department of Material Engineering,  
Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

## Abstract

The uniform droplets for lead-free solder balls fabricated by using the Droplet-Based Manufacturing (DBM) process. The DBM process generates uniform droplet from molten metal jets by the uniform vibration of the piezoelectric materials, and consists of a crucible, an orifice, a spray chamber system, a gas control system, a melt vibration system, a charging system, and a video monitoring system.

The Sn-Pb eutectic solder balls use make of the most widely in chip-packing technique. However the use of Pb have been restricted due to environment and toxicologic. Therefore lead-free solder alloys to make investigate Sn, Sn-3.5wt%Ag, Sn-3.8wt%Ag-0.6wt%Zn materials.

In order to observe the morphology and microstructure of the droplets, lead-free solder balls were collected at different levels of flight distance of 0.15m, 0.30m, 0.50m, and 0.65m, respectively. The collected solder balls were characterized by use of SEM, OM, AES,

and XPS.

The sphericity of droplets decreased with increasing the flight distance due to oxidation effect of droplet surface. The microstructure of droplets changed from cell structure to dendrite structure with increasing orifice size due to effect of cooling effect. The microstructure of droplets showed that the arm spacing of dendrite increased with increasing the flight distance.

## 감사의 글

지난 2년의 대학원 생활동안 학교와 창원을 다니면서 참으로 많은 것을 보고 배우게 되었습니다. 모든 것이 부족하고 모자라는 저를 위해서 많은 것을 가르쳐 주신 많은 분들에게 이 글을 통해서 감사의 말씀드리고 빠른

시간 안에 찾아 뵙고 인사드리겠습니다.

지난 2년 동안 부족하나마 오늘에 조그만 결실을 맺게 도움을 주시고 많은 것을 가르쳐 주신 최일동 교수님께 진심으로 감사의 말씀 드립니다. 그리고 바쁜 시간 속에서도 이 논문을 위해서 지도와 충고를 주신 한유동 박사님께도 진심으로 감사드립니다. 또 언제나 묵묵히 많은 것을 지도해주신 이성열 교수님께도 정말 감사 말씀드립니다. 그리고 김영식 교수님, 문경만 교수님, 김윤해 교수님, 이병우 교수님께도 머리 숙여 감사드리고 건강하시기를 기원하겠습니다.

한국기계연구원에서 실험적으로 또는 이론적으로 수많은 실행착오를 하는 동안 많은 조언을 해주신 송인혁 박사님, 올해 박사학위 취득하신 것 다시 한번 축하드립니다. 그리고 동문 선배로, 인생의 선배로 많은 조언을 해주신 순곤이 형, 기운이 형, 경태 형, 경식이 형, 태형이 형, 재덕이 형, 창환이 형께도 감사의 인사 드립니다. 참, 이 논문이 나오기까지 많은 도움을 주신 호천이형 감사합니다. 그리고 학교 실험실 후배 향수, 동민, 해중, 경아 그리고 실험실 막내 동민에게도 부족한 선배를 잘 따라준 것 고맙게 여긴다. 그리고 학교 동기로 서로 다른 길을 가고 있지만 때로는 격려하고 힘이 되어준 철홍, 규승, 진태, 상민, 광식, 윤철, 선용, 재중, 기련, 영준, 종민, 근현이 등 친구들아 고맙다. 또 학교 후배인 현기, 석훈, 현득, 해중, 호철, 광열, 주동, 용순, 명신, 보성, 언중, 기섭, 형협, 선영, 지은, 사숙, 진우 등 많은 후배들에게 이 글을 통해서 고맙게 생각한다.

학교에서 지낸 시간보다 기계연구원에서 생활하는 시간이 많다보니 보잘 것 없는 저에게 많은 도움과 격려를 주신분이 많이 있습니다. 같은 방에서 생활한 이상진 박사님, 그리고 수 없이 많이 같이 술을 먹는다고 고생한 동영씨와 병욱씨 그리고 교덕씨, 효동이, 숙영이, 미정이 그리고 옆방에서 맨날 술 먹는다고 도망친 병찬씨, 민성씨, 명원씨, 형진씨에게도 이글을 통해서 감사의 말씀드립니다. 같은 그룹은 아니지만, 때로는 기숙사에서 때로는 연구실에서 함께 지내고 많은 이야기를 한 인상씨, 영준씨, 은아등 너무 고마운 사람들뿐인 것 같습니다.

그리고 고등학교부터 지금까지 친구로 지낸 호철, 흥범, 주환, 은우, 상혁 등 같이 농구한 친구들아 고맙다. 그리고 초등학교 친구인 재민이 등 친구들아 고맙다. 학부때부터 고등학교 동문 선배인 광국이 형, 성철이 형, 주현이 형, 용수 형, 인승이 형 그리고 나의 사랑스런 동문동기인 정휴와 태성 그리고 동문후배인 철호, 원진, 성열, 수중, 호영, 정용, 화용, 문경 등 멋진 동문회가 되기를 기원하고 또 여자 동문인 영도여고 동문에게도 감사의 말씀드립니다

다. 마지막으로 1월 5일 결혼하는 우리 전우 재훈이 축하하고, 나머지 전우 철희, 세민, 영석, 기수, 재홍 등에게 감사의 글을 보낸다.

끝으로 사랑하는 저의 부모님, 철없는 욕심으로 심려를 끼쳐드려서 죄송하다는 말밖에는 할 말이 없는 것 같습니다. 단지 저의 욕심으로 선택한 대학원이지만, 지난 2년의 생활은 저에게 가장 소중한 시간이 된 것 같습니다. 이제부터 가족들에게 잘못된 것이 한 권의 작은 결실로 용서를 구합니다. 그리고 저는 이제부터 시작입니다. 모든 일에 초심으로 돌아가서 성실하게 생활하면서 저의 가족들에게 보답하겠습니다. 감사합니다.