

P(인)의 첨가에 따른 Sn-Ag-Cu계 및 Sn-Cu계 솔더의 특성에 관한 연구

(A Study on Characterization of Sn-Ag-Cu and Sn-Cu Lead-free Solders by Adding of P)

김경대* · 김택관* · 황성진 · 신영의 · 김종민
*주식회사 서울합금, 중앙대학교 기계공학부

Abstract

This paper was investigated the lead free solder characteristics by P mass percentage change. Tension test, wetting balance test, spread test, and analysis of intermetallic compound after isothermal aging of Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.005P, Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.01P, Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.02P, Sn-0.7Cu-0.005P were performed for estimation. By adding P on the solder alloys, it was showed improvement of tensile strength, reduction of intermetallic compound growth and reduction of oxidization of fusible solder under wave soldering processes. After comparing solder alloy containing P with tin lead eutectic solder alloy, P containing solder alloys showed much better solderability than eutectic solder alloys.

1. Introduction

솔더(Solder)란 일반적으로 용점이 450°C 이하의 금속으로, 용융솔더의 표면장력, 점성, 유동성이 적절하여 모재와 잘 젖어야 하며 솔더링 후에는 접합부의 강도나 전기전도도 등이 사용목적에 부합하여야 한다. 솔더는 주석(Sn)을 주성분으로 하는 연납이 주종을 이루며, Sn계 이외에 Pb, Au, In을 주성분으로 하는 솔더도 있으나, 그간 (60~63mass%)Sn-(37~40mass%)Pb 성분 범위의 합금인 유연솔더가 주로 사용되어 왔다. Sn-Pb계 솔더는 전기, 전자기기, 일반 공작용 등으로 가장 폭 넓게 사용되어 왔으나, Pb가 환경오염 물질이기 때문에 최근 규제 대상이 되고 있다. 이로 인하여 무연솔더(lead-free solder)에 관한 관심과 적용이 급속히 증대되고 있다.

본 연구는 P(인)의 함량 증가에 따른 솔더의 특성변화를 관찰 및 규명하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 네 가지 종류의 무연솔더, 즉 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.005P (이하 Solder 1), Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.01P (이하 Solder 2), Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.02P (이하 Solder 3), Sn-0.7Cu-0.005P (이하 Solder 4)를 사용하여 솔더접합부의 특성을 평가할 수 있는 인장시험, 웨팅밸런스시험, 퍼짐시험, 등온시효후 금속간 화합물 분석 등을 행하였다.

2. Experimental

2.1 인장시험(Tensile Test)

시편의 규격은 ASTM의 인장시험 시편규격에 따라 제작하였으며, 시험편의 두께는 ISO 6892 규격에 의해 결정하였다. 인장시험장비의 속도는 3mm/min로 고정하여 일정한 조건으로 인장시험을 실시하였다. 인장시험에 사용한 시편의 모양은 Fig.2.1에 나타내었으며, 시험편의 수치는 Table 2-1에 나타내었다.

2.2 DSC(Differential Scanning Calorimetry)

솔더의 정확한 용융점(melting point)을 측정하기 위해 DSC 분석을 실시하였다.

2.3 무전해 도금(Electroless plating)

본 실험에 사용된 기판(substrate)은 총 세 가지로서 bare Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu 이다. bare Cu는 99.99% 이상의 순도를 사용하였으며 대략적인 도금조건은 Table 2-2에 나타내었다.

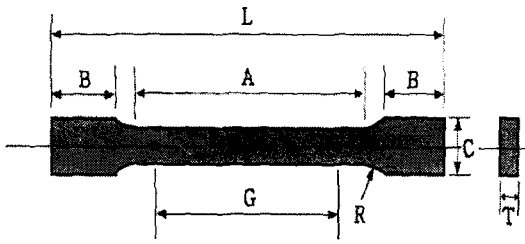


Fig.2.1 Shape of specimen

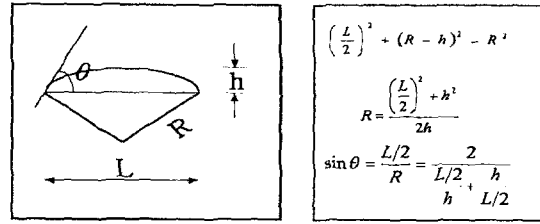


Fig.2.2 Evaluation of contact angle

2.4 퍼짐 시험(Spreading test)

솔더를 disk 형태의 시편(두께: 2mm, 지름: 6mm)으로 가공하고, 기판은 30×30×0.2mm로 가공하였으며 솔더sheet와 기판은 실험 전에 에탄올에 담궈 초음파 세척하였다. bare Cu, 무전해 Ni/Cu, 무전해 Au/무전해 Ni/Cu 기판 위에 각각 솔더sheet를 올려놓고, 플럭스(flux)를 분사한 후 솔더의 용융온도보다 40℃ 높은 온도(±3℃)의 hot plate 위에서 가열하여 실험을 실시하고, 실험 후 퍼진 면적(spread area)과 접촉각(contact angle)을 측정하여 솔더별로 비교하였다. 접촉각은 Mei가 제시한 방법에 따라 측정하였으며 동일한 조건에서 8개의 시편을 제작하여 그 평균값을 취하였다. Fig.2.2에 계산식과 모식도를 나타내었다.

2.5 웨팅밸런스 시험(Wetting balance test)

웨팅밸런스 시험은 IPC-TM-650 규격에 기초하여 실험하였으며 시편의 크기는 7×30×0.2mm 로 가공하였다. 가공된 시편은 산세처리하여 표면의 산화막을 제거하였고, 도금층이 젖음성(Wettability)에 미치는 영향을 알아보기 위해 3종류의 기판(Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu)을 사용하여 실험하였으며 용융솔더의 온도를 240℃부터 290℃까지 변화시켜 결과를 비교하였다. 또한 세 가지 종류의 플럭스를 사용하여 실험을 하였는데 Table 2-3에 플럭스의 간단한 물성치를 나타내었다.

Table 2-1 Dimensions of specimen

Subsize	Dimension(mm)
G (Gage length)	25.0±0.1
W (Width)	6.0±0.1
T (Thickness)	3.263
R (Radius of fillet)	6
L (Overall length)	100
A (Length of reduced section)	32
B (Length of grip section)	30
C (Width of grip section)	10

Table 2-2 Conditions of plating

Surface finish	Method	Thickness (μm)	pH	Temp (°C)	Time (min)
Ni	electroless	5~7	4.3~4.8	88±2	25
Au	electroless	0.14~0.16	5.6~6.2	89±2	30

Table 2-3 Characteristics of flux used in the experiment

Type	Specific gravity (25℃)	Solid content (%)	Cleaning method
Flux A(RMA)	0.818	15	Solvent/Aqueous
Flux B(R)	0.836	12	Non-clean
Flux C(R)	0.795	3.3	Non-clean

2.6 등은 시효 실험(Aging test)

등은 시효에 따른 금속간 화합물의 성장은 일정한 온도로 유지된 oven($\pm 1^\circ\text{C}$)에서 실시하였으며 시편은 퍼짐 시험과 동일한 방법으로 제작하였다. 본 실험에 사용된 시효온도는 120, 150, 170 $^\circ\text{C}$ 이고, 시효시간은 200, 400, 600 hr이다.

2.7 미세조직 관찰 및 금속간 화합물(IMC) 두께 측정

계면반응동안 금속간 화합물(IMC)의 성장거동을 조사하기 위하여 모든 시편의 단면을 FE-SEM (주사전자현미경)으로 관찰하였다. 각각의 시편에서 형성된 금속간 화합물 층의 측정은 서로 다른 몇몇 지역에서 미세조직 사진을 얻어 평균두께로 구하였다. 금속간 화합물 층의 두께측정에는 Image analysis software가 사용되었고 전체 금속간 화합물 층이 차지하는 면적을 전체 길이로 나누어 구하였다.

3. Results and Discussion

3.1 인장시험(Tensile test) 결과

Fig.3.1은 Solder 1~4의 인장강도와 항복강도, 연신율을 비교한 것이다. 인장시험 결과 P의 함량이 늘어날수록 인장강도가 증가하였다. Solder 1, 2, 3의 연신율은 약 30%정도로 비슷한 값을 나타내었고 Solder 4가 가장 큰 연신율(46.5%)을 보였다. Fig.3.2는 Solder 1~4와 Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-37Pb의 인장강도를 비교한 그림이다. Solder 1, 2, 3, 4의 인장강도는 Sn-37Pb보다는 다소 작지만 Sn-3.5Ag-0.7Cu와 Sn-0.7Cu보다는 큰 인장강도를 보이고 있다.

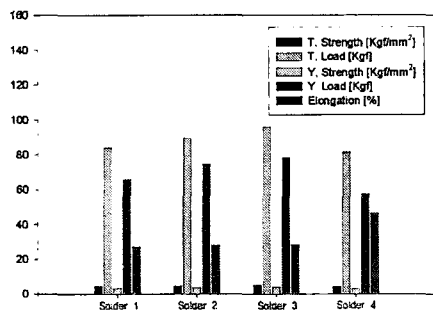


Fig.3.1 Mechanical properties of solder alloys

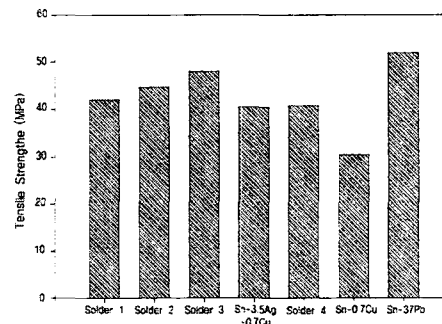


Fig.3.2 Tensile strengths of several lead-free solders

3.2 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석결과

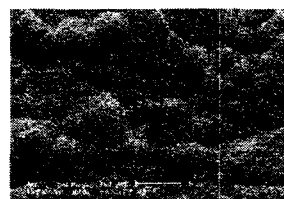
DSC 분석 결과 Solder 1, 2, 3의 용융점은 220 $^\circ\text{C}$ 에서 221 $^\circ\text{C}$ 사이로 나타났으며, Solder 4의 용융점은 230 $^\circ\text{C}$ 임을 확인할 수 있었다.

3.3 무전해 도금(Electroless plating)시편의 표면관찰

Fig.3.3에 무전해 도금한 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 조직사진을 나타내었다. Ni 기판 위에 Au 도금된 Fig.3.3 b)는 표면에 매우 작은 입자의 요철을 확인할 수 있는데 이것은 솔더와 기판과의 계면장력(interfacial tension)과 직접적인 관련이 있게 되어 접촉각, 젖음력(wetting force) 등 젖음성(wettability)을 평가하는 여러 인자에 영향을 미친다고 할 수 있다.



a) Electroless Ni



b) Au / electroless Ni

Fig.3.3 SEM micrographs of surface finish substrates

3.4 퍼짐 시험(Spreading test) 결과

시험온도는 용융점 + 40°C(Solder 1~3: 260°C, Solder 4: 270°C)로 하였다. 또한 플럭스는 RMA type의 Flux A로 고정하였다. Fig.3.4에 각 솔더에 따른 퍼진면적을 도금층의 종류에 따라 나타내었다. Solder 1, 2, 3, 4 중에 Solder 4가 가장 넓은 면적으로 퍼졌으며, P함량이 0.02mass%인 Solder 3이 미세한 차이지만 퍼진면적이 가장 좁았다. 기판의 종류에 따라서는 네 종류 솔더 모두 Au 도금 시편에서 가장 잘 퍼졌으며, Ni 도금 시편이 반대결과를 나타내었다. 퍼짐 시험 후 솔더와 기판이 이루는 접촉각을 기판의 종류에 따라 구분하여 Fig.3.4에 나타내었다. Fig.3.4에서 볼 수 있는 바와 같이 Solder 4의 접촉각이 가장 작았고, P의 함량에 따른 변화를 예측할 수 있는 Solder 1, 2, 3 에서는 미세한 차이지만 Solder 1의 접촉각이 가장 작았다. 기판종류에 따른 접촉각의 실험결과는 Au/Ni/Cu가 도금된 기판의 경우가 가장 작은 접촉각을 나타내었으며, Ni/Cu가 도금된 기판의 경우가 가장 큰 접촉각을 나타내었다.

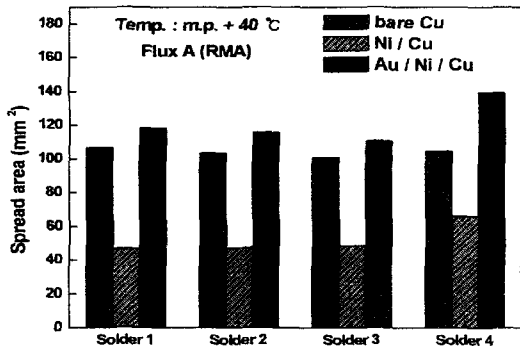


Fig.3.3 Spread areas of solder alloys

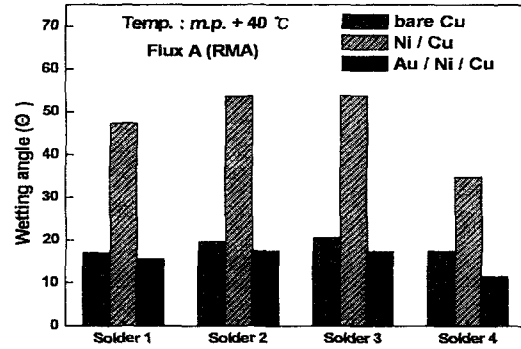


Fig.3.4 Wetting angles of solder alloys

3.5 웨팅밸런스 시험(Wetting balance test) 결과

웨팅밸런스 시험온도는 용융점 + 40°C로 고정하였고, 플럭스는 RMA type의 Flux A로 실험을 실시하였다. Fig.3.5는 Solder 1, 2, 3, 4의 젖음력을 기판의 종류에 따라 비교한 그래프이다. 솔더별로는 공통적으로 Au 기판, Cu 기판, Ni 기판 순서로 젖음력이 작았다. bare Cu기판을 사용하였을 경우 Solder 1, 2, 3, 4의 젖음력은 각각 4.068, 4.053, 3.863, 3.946mN 이었으며, Au/Ni/Cu 기판을 사용하였을 경우 4.73, 4.7, 4.62, 4.635mN으로 젖음력이 bare Cu 기판보다 Au/Ni/Cu 기판을 사용한 경우 젖음력이 각각 16.3, 15, 19.6, 17.5% 증가하였다. 특히, Ni/Cu 기판에 비해 Au/Ni/Cu 기판을 사용하였을 경우 젖음력이 49.8, 42.1, 42.3, 44.9% 향상되었다. Fig.3.5에 Solder 1, 2, 3, 4의 젖음시간을 도금층의 종류와 함께 나타내었다. 젖음시간은 P함량이 많은 Solder 3이 비교적 긴 젖음시간을 나타내었고, Solder 1이 가장 짧은 젖음시간을 나타내었다.

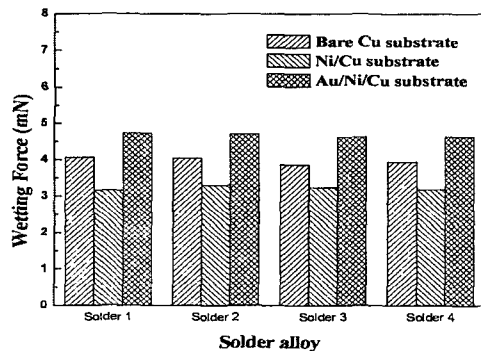


Fig.3.5 Wetting force of solder alloys showing the effect of plating

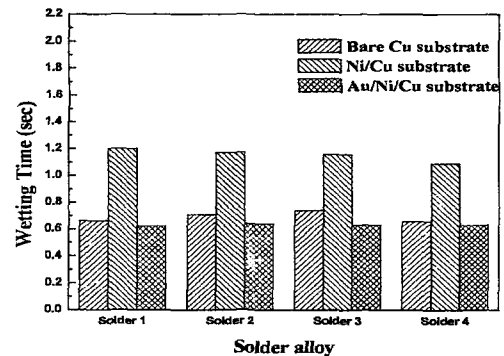


Fig.3.6 Wetting time of solder alloys showing the effect of plating

3.6 IMC(Intermetallic Compounds) 두께 측정

Fig.3.7에 Solder 1, 2, 3, 4에 대하여 aging 시간에 따른 IMC 성장을 aging 온도와 함께 나타내었다. IMC 두께는 Cu_3Sn 과 Cu_6Sn_5 의 두께를 합한 값으로 측정하였고, 떨어져 나간 Cu_6Sn_5 는 포함시키지 않았다. IMC층의 두께는 P의 함량이 가장 작장은 Solder 1에서 가장 많이 성장하였음을 알 수 있다. 이는 P가 IMC의 성장을 억제하는 역할을 하기 때문으로 사료된다.

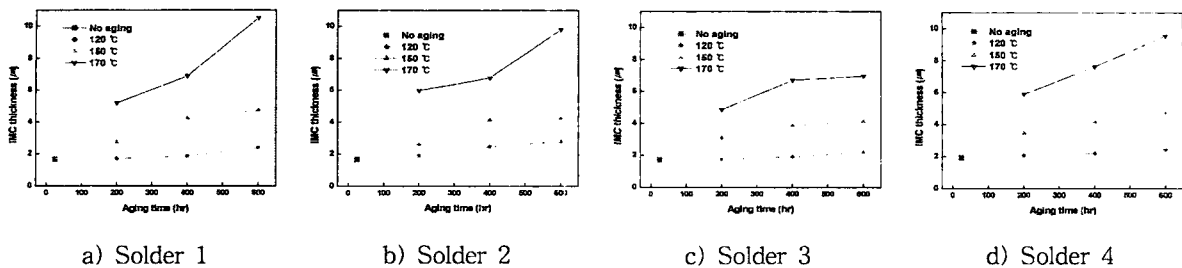


Fig.3.7 Relationship between aging time and IMC thickness

4. Conclusion

- (1) Solder 1, 2, 3 의 인장강도 측정결과 P의 함량이 0.005, 0.01, 0.02mass%P로 증가함에 따라 인장강도가 증가하였다. Sn-0.7Cu에 0.005mass%P를 첨가한 Solder 4 또한 Sn-0.7Cu에 비해 인장강도가 증가하였다. 따라서 P의 함량증가에 따라 인장강도가 커짐을 알 수 있다.
- (2) Solder 1, 2, 3의 젖음성 실험결과 P의 함량이 감소함에 따라 퍼진면적과 젖음력은 증가하였고 접촉각과 젖음시간이 감소하였다.
- (3) 솔더에 P를 첨가함으로써 인장강도의 향상, 급속간 화합물(IMC) 성장억제, 웨이브 솔더링 시 용융솔더의 산화량 감소 등의 효과를 얻을 수 있었으며, P의 첨가량이 증가할수록 젖음성은 다소 떨어진다는 것을 확인 할 수 있었다.
- (4) 본 연구에서 실험한 Solder 1, 2, 3를 Sn-37Pb와 비교해 본 결과, Solder 1, 2 는 Sn-3.7Pb보다 젖음성이 좋았으며 Solder 3또한 양호한 젖음성을 나타내었다.
- (5) Solder 4(Sn-0.7Cu-0.05P)의 실험결과를 분석해보면 Solder 1, 2, 3에 비해 인장강도는 약간 떨어지지만 연신율은 상대적으로 좋았다. 또한 젖음성은 실험한 솔더 중 가장 우수한 특성을 나타내었다.

Acknowledgment

이 논문은 (주) 서울합금의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

Reference

- [1] Effect of Strain Rate, Hole Time and Third Element on the Fatigue Damage of Sn-3.5mass%Ag alloy : Yoshihara KARIYA, Hirihide KAGAWA, Masahisa OTSUKA, 4th symposium on MATE januar, 1998 Page(s) : 259-264
- [2] High Reliable Pb Free Solder Paste of Sn/Zn Alloy System : HitoshiAMITA, yoshinori SHIBUYA, 5th symposium on MATE January, 1999 Page(s) : 319-324
- [3] Trial on Improvement fo Mechanical Properties of Sn-Ag-5Bi Lead-free Solders : Tadashi TAKEMOTO, Masahiro TAKAHASHI, Ryuji NINOMIYA, Yuunosuke NAKAHARA , 5th symposium on MATE januar, 1999 Page(s) : 347-352
- [4] Characteristics Evaluation of Pb-free Solder Alloys(1) : Hisaaki TAKAo, Yoshihiko SUGIMOTO, 3rd symposium on MATE januar, 1997 Page(s) : 71-76