

Sn-Cu-Ni계를 이용한 Pb-free Wave Soldering의 공정 적용 및 신뢰성에 관한 연구

유충식 · 정종만 · 김진수 · 김미진 · 이종연
삼성전기(주) 종합연구소 재료연구(Pb-Free Soldering)

A Study on the Implementation of Wave Soldering Process and the Solder Joint Reliability Using Sn-Cu-Ni Lead-free Solder

Choong Sik Yoo, Jong Man Jung, Jin Su Kim, Mi Jin Kim and Jong Yeon Lee
Material Research Lab., (Pb-Free Soldering), R&D Center, Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.

초 록: Sn-Cu-Ni계 솔더를 이용한 AC Adapter의 Pb-Free Wave 솔더링 공정을 Six Sigma기법으로 개발하였다. 솔더 접합부의 외관, 미세조직, Lift-off 현상 및 Crack 발생 유·무를 관찰하여 접합기구를 규명하고자 하였으며 열 충격시험을 통하여 신뢰성평가를 수행하였다. 솔더 접합부의 Sn-Cu-Ni계 솔더와 Cu Land 사이에는 약 5 μm 두께의 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 형태의 금속간화합물이 발견되었고 열 충격후 750사이클까지는 Crack이 발견되지 않았다. 본 연구로 개발된 제품은 기존의 Sn-Pb 솔더를 사용한 제품에 비해서 양산성 및 신뢰성 측면에서 우수한 특성을 나타내었다.

Abstract: Pb-free wave soldering process of AC Adapter was implemented by six sigma method using Sn-Cu-Ni type solder. The solder joint appearance, microstructural change, a lift-off phenomenon and reliability were evaluated through thermal shock test. $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ -type intermetallic compound of which thickness is about 5 μm was found at solder joint between Sn-Cu-Ni solder and copper land. After applying the thermal shock test of as-soldered product up to 750 cycles, no crack was found at the solder joint. The newly developed product was superior to conventional one in terms of productivity and reliability.

Key Words: Sn-Cu-Ni solder, AC adapter, Solder joint reliability, Wave soldering, Intermetallic compound, Lift-off

1. 서 론

'90년대 초부터 지구환경문제로 납(Pb)의 환경오염에 관한 문제와 이에 대한 인식이 확대되면서¹⁻³⁾ 전자제품을 폐기할 때 탑재되어 있는 솔더의 납 성분에 의한 토양 오염과 이에 대한 환경문제가 대두되어 Pb-Free 솔더의 개발이 시작되게 되었다. 납의 유해성에 대한 법적 규제는 일본의 경우 TV, 냉장고, 세탁기 및 에어컨을 대표로 하는 가전 리사이클법을 1998년에 제정하여 2001.4월부터 시행에 들어가 전자제조업체가 자발적으로 증고 제품의 회수를 의무화하여 납의 사용을 규제하고 있으며, EU의 경우는 전기·전자제품의 폐기에 관한 지침

(WEEE Directive)을 2006년 1월에 시행하여 규제할 예정이며, 미국의 경우는 2004년부터 납을 규제할 움직임을 보이고 있다. 이와 같은 법규를 근거로 솔더중의 납을 사용하지 않는 대체 소재인 무연(이하 Pb-Free)솔더와 Pb-Free 솔더링 공정 개발이 특히 일본을 중심으로 활발하게 전개되어 왔는데, 1998년 10월에 Matsushita가 세계 최초로 SnAgBiIn계 합금을 이용한 Mini Disk Player에 Pb-Free를 구현한 제품⁴⁾의 출시를 시작으로 일본업체가 2003년까지 완료를 목표로 전자부품 및 Set 제품에 Pb-Free를 추진한다는 Road map을 공표하였고, 구미에서도 산·학·연이 연계된 개발 Project를 수행하여 Pb-Free화의 개발, 생산 및 판매의 경쟁체제에 돌입함

으로써 국내외에 미치는 경제적, 기술적인 영향은 막대 하리라 예상된다.

본 연구는 기존 Sn-Pb 솔더를 사용하여 Wave 솔더링 하는 대표적인 제품중의 하나인 AC Adapter를 Pb-Free 솔더링 공정 적용을 통하여 양산공정을 개발하고자 하였다. 제품 특성이나 가격적인 면에서 유리하여 적용이 증가하고 있는 Sn-Cu-Ni계 솔더를 사용하여 솔더의 물리적 특성을 조사하였고, 양산조건을 설계하기 위해 Six Sigma기법을 활용하여 실험방법을 통계학에 입각한 DOE와 회귀분석을 통하여 최적조건을 구현하였다.

기존 Sn-Pb계 완제품과 함께 신뢰성시험을 하여 제품의 솔더 접합부의 외관, 미세조직, Lift-off 및 Crack발생 유·무를 관찰하여 접합기구를 규명하고자 하였으며 이를 통해 바람직한 PCB의 설계방안을 제시하였다.

2. 실험방법

기존 Sn-40Pb(융점; 190°C, 고상선 온도 183°C) 솔더를 사용하여 Wave 솔더링공정을 사용하여 제조하는 제품인 AC Adapter(모델명: AD-3612, 출력36W, 12V)를 Pb-Free 솔더로 용접(M.P)이 227°C인 Sn-Cu-Ni계 합금을 사용하였고, 솔더링 장비와 Flux(RMA Type)는 기존 공정과 변경 없이 사용하여 양산공정을 개발하였다. PCB는 CEM3재질의 단면기판(113L×131W×1.6T(mm))의 Cu Land가 노출되어 있으며, 부품의 종류는 Sn-10Pb도금된 Chip부품(Chip저항, MLCC등)과 삽입부품[Transformer (리드재질:Cu), Diode, 전해콘덴서 등] 및 Sn-Pb 도금된 IC(SOP Type)를 사용하였다.

실장방법은 Chip부품 및 IC등의 SMD부품은 PCB하부에 Chip 본딩한 후, 삽입부품의 리드를 절단하여 Land에 삽입 후 Wave 솔더링 장비를 이용하여 솔더링하였다.

(1) Pb-Free Sn-Cu-Ni계 Solder의 젖음성(Solderability) 평가

Solder의 주요 특성인 젖음성 측정은 Solderability Tester:(SWET-2100, Tarutin-Kester사)의 설비를 사용하여 측정하였다. 시험온도는 245°C이었고 비교대상인 Sn-37Pb는 235°C에서 실험하였다.

(2) AC Adapter의 양산공정 개발

Six Sigma기법인 DMAIC(Define, Measure, Analyze, Improve 및 Control) 방법을 적용하여, Sn-Pb공정의 불량현황과 문제점을 정의하고 각종 Tool을 사용하여 공정의 주요 불량원인을 추출·분석한 후 Pb-Free Soldering을 위한 최적조건을 실험계획법에 의한 실험과 회귀분석을 통하여 구현하였다. 이를 재현성 실험을 거쳐 확

인한 후 양산조건을 설계와 작업표준을 설정하였다.

(3) 신뢰성 시험

Wave 솔더링후 솔더 접합부의 접합신뢰성을 평가하였다. 기존 Sn-Pb제품도 동시에 시험하여 비교·평가하였다. 신뢰성 시험은 열 충격시험 방법을 사용하였으며 솔더 접합부의 외관과 미세조직 관찰을 통하여 평가하였다.

열 충격시험은 -35°C~105°C 조건에서 각각 15분을 유지하여 1,250 cycle 까지 시행하였고, 솔더 접합부의 외관은 Digital Camera로, 미세조직은 광학현미경 및 SEM/EDS로 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

1. Sn-Cu-Ni Solder의 젖음성(Solderability)

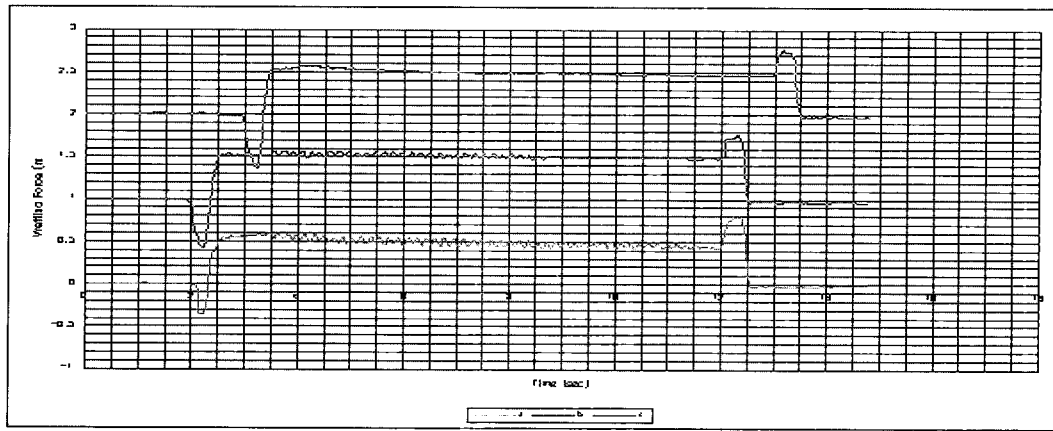
Fig. 1은 젖음성 Data로 Sn-0.5Cu-0.1Ni의 경우 245°C에서 ZCT(Zero Crossing Time)는 평균 1.4초로 Sn-37Pb(235°C, 0.45초)보다도 느린 결과를 얻었으나 실제 Soldering공정온도에서는 3초 이내로 양호한 특성을 나타낼 수 있다.

Sn-0.5Cu-0.1Ni의 융점이 비교적 고온(227°C)인데 반해 이처럼 우수한 젖음성을 나타내는 것은 Sn-Cu계 합금에 Ni이 미량(0.1 wt%)첨가 될 경우 Ni과 Cu는 금속열역학적으로 전용고용체를 이뤄 솔더 Joint에 Sn과 Cu간의 금속간화합물의 형성이 억제되어 유동성이 개선되며 Wave 솔더링시 bridge발생이 억제된다고 보고되고 있다⁵⁾.

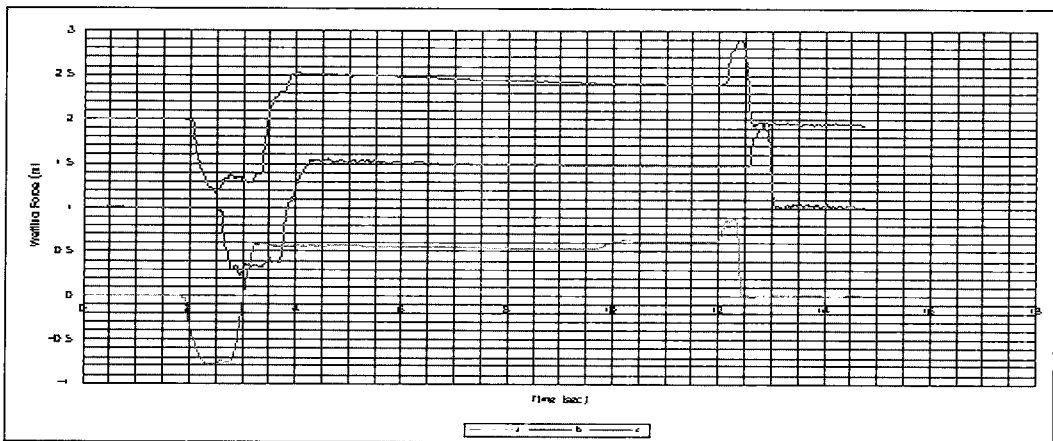
2. Sn-Pb의 솔더링 공정 불량유형 및 DOE에 의한 실험결과

Pareto Chart분석결과(Fig. 2), Sn-Pb의 솔더링 공정불량의 86.3%가 Transformer Wire/리드의 냉납 및 IC 리드부의 Bridge불량임을 알 수 있다. 공정분석을 통하여 불량에 미치는 가능한 모든 인자는 솔더, Flux, PCB재질, 예열온도, Center Guide, Conveyor각도, Conveyor속도, 솔더조 온도 및 2차 솔더조 토출 압력으로 추정되었고 그 중에서도 솔더조 온도, 2차 솔더조 토출압력, Conveyor속도가 주된 원인임을 알 수 있었고, Full Factorial DOE를 통해 회귀분석 결과 최적조건은 솔더조 온도= 255°C, Conveyor 속도=1.0 m/min, 2차 솔더조 토출압력=987 rpm 임을 알 수 있다(Fig. 3).

Fig. 4는 개발된 제품의 솔더링불량 현황이다. 기존 Sn-Pb공정의 경우 불량은 Transformer Wire/리드 등의 냉납과 IC의 Bridge등이 주요 불량발생 장소이나 Pb-Free공정에서는 Transformer Wire의 냉납의 1곳만이 발생하였



(a) Sn-37Pb (235 °C ZCT = 0.45 초)



(b) Sn-Cu-Ni(245 °C ZCT = 1.4 초)

Fig. 1. Solderability test.

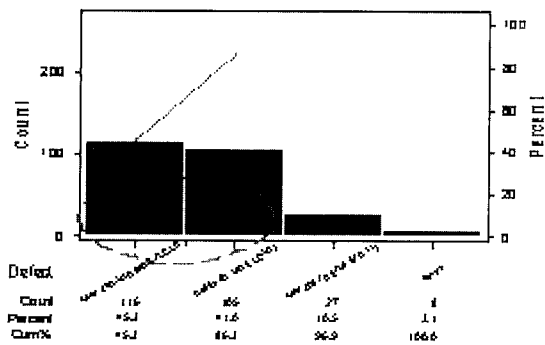


Fig. 2. Sn-37Pb의 불량원인(PARETO도).

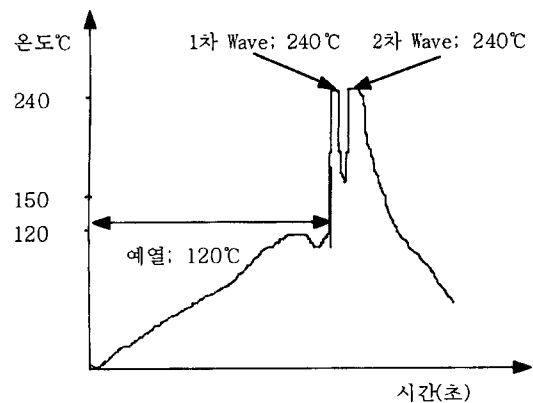


Fig. 3. Pb-Free Wave Soldering Profile(Set: 255°C, 실제 온도: 240°C).

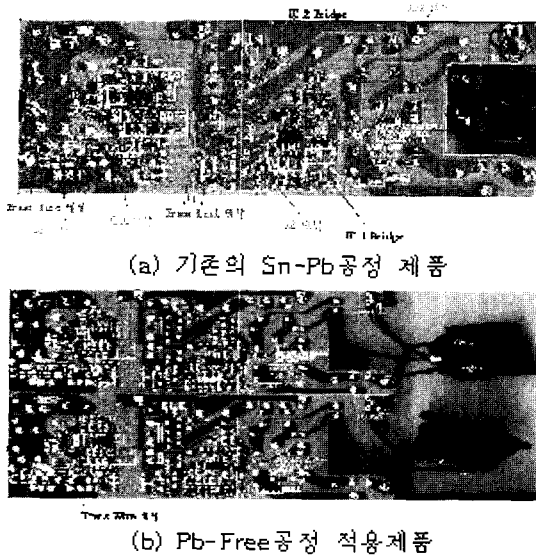


Fig. 4. Pb-Free공정개발 전·후의 불량 발생장소.

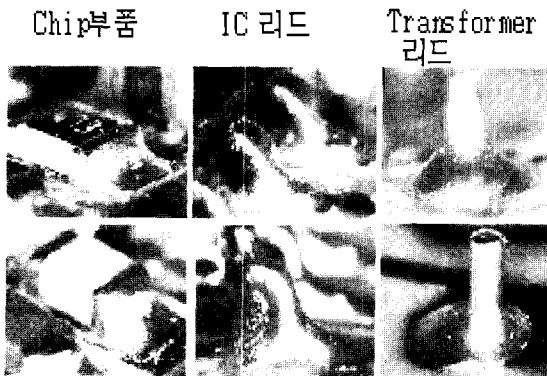


Fig. 5. Sn-Cu-Ni계 Solder Joint외관(초기)

고 불량률도 당초 목표를 훨씬 상회하는 DPMO= 395 ppm로 현저하게(1/20) 감소됨을 알 수 있다.

3. 열 충격에 따른 솔더 접합부의 신뢰성 평가 결과

(1) Sn-Cu-Ni의 초기 솔더 접합부의 외관 및 미세조직

Fig. 5는 Sn-Cu-Ni계 Wave 솔더링한 솔더 접합부의 외관 사진이며 약간 광택을 띠는 것을 알 수 있었다. Chip 부품, IC 리드 및 Transformer리드부의 Fillet 형상이 매우 양호함을 알 수 있고, Fillet박리나 Land 박리는 발생하지 않았다(Fig. 6).

Fig. 7은 Sn-Cu-Ni계(a)와 Sn-40Pb(b) 솔더와 Chip부품(저항,콘덴서), IC 및 Transformer등의 솔더 접합부의 미세 조직이다. Sn-Cu-Ni계 솔더와 각종 부품간의 접합

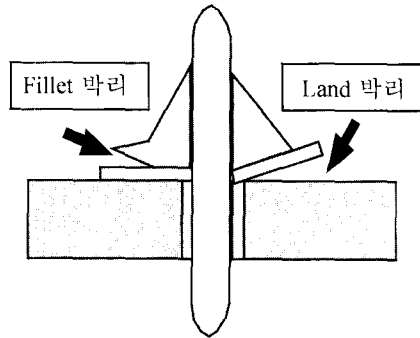


Fig. 6. Lift-off(fillet박리, Lan박리).

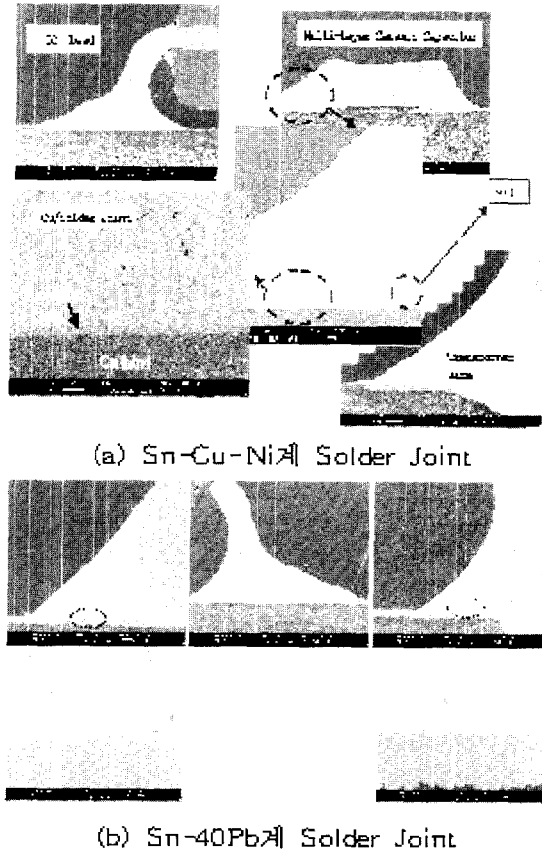


Fig. 7. Sn-Cu-계 및 Sn-40Pb계의 Solder/부품(저항, 콘덴서, IC 및 Transformer)간의 Solder Joint의 미세조직(초기).

상태는 매우 양호 하였으며, Chip부품의 경우에만 솔더 내부에 Void가 존재하였으나 접합에는 문제가 없었다.

한편 Fig. 7-(a)의 Cu/솔더 접합부를 SEM/ EDS로 분석한 결과(Table 1), 기지상은 β -Sn상과 미세한 Cu_6Sn_5 형태의 금속간화합물이 미세 석출된 조직으로 구성되리

Table 1. Cu/Sn-Cu-Ni계 Solder Joint의 EDS분석 결과

	Element	Atom %	Wt%
지지상	Sn	98.26	99.06
	Cu	1.74	0.94
경계상	Sn	48.71	64.13
	Cu	46.09	32.48
	Ni	5.20	3.39

라 예상 되었으나(공정조성: Sn-0.7 wt%Cu), SEM으로는 Cu_6Sn_5 -형태의 상이 관찰되지 않았고, Cu는 0.9 wt%(목표조성: 0.6 wt%)가량 검출되었고 Ni는 검출되지 않았다(목표조성:0.1 wt%).

Cu-Sn의 합금상태도에서 알 수 있듯이 Sn은 상온에서 Cu를 고용하지 않으므로 Cu는 미세한 Cu_6Sn_5 -형태의 석출물 형태로 존재하고 있다고 생각된다. Ni은 Cu와 전 용고용체를 형성하기 때문에 기지상에서는 Ni이 검출되지 않으나 Ni이 너무 극소량 첨가되어 EDS분석의 한계 때문에 관찰되지 않았다고 생각된다.

경계상을 분석한 결과 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 의 조성을 갖는 금속간화합물이 약 5 μm 의 두께를 가지고 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 Sn-Pb와 마찬가지로 솔더중의 Sn과 Cu가 솔더링온도에서 반응하여 Cu_3Sn -형태와 Cu_6Sn_5 -형태의 금속간화합물을 형성할 것이라 예상되며 Ni과 Cu가 상온까지도 전용고용을 하기 때문에 Cu원자 자리에 Ni이 쉽게 치환되어 $(Cu, Ni)_3Sn$ 과 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 의 금속간화합물이 형성되리라 예측할 수 있다. 그러나 $(Cu, Ni)_3Sn$ 의 경우는 발견할 수 없었는데 이는 두께가 1 μm 내외로 관찰이 어렵기 때문이라고 생각된다. Sn-40Pb (Fig. 15-b)의 경우는 전형적인 $Cu/Cu_3Sn/Cu_6Sn_5$ (~5 μm)/Sn-Pb공정 조적을 이루고 있음을 알 수 있다.

(2) 열 충격후의 Sn-Cu-Ni의 미세조직

250 cycle의 열 충격후 Sn-Cu-Ni계 솔더의 솔더 접합부는 Crack 발생이나 Land박리는 일어나지 않았으며 금속간화합물의 두께는 초기보다 크게 증가하지 않았으며, 단지 Transformer 리드부의 금속간화합물이 솔더내부로 성장해 가는 것을 관찰 할 수 있다.

반면에 Sn-40Pb의 경우는 열 충격후 Sn-Pb 공정조적은 Cu Land와 인접한 접합부에서 결정입자의 조대화과 금속간화합물의 두께(~10 μm)가 증가함을 알 수 있다. 또한 Transformer리드부의 Fillet시작 위치에서 금속간화합물 층과 솔더계면을 따라 crack이 발생하여 전파되는 것을 알 수 있는데 Crack의 전파경로는 금속간화합물층/솔더 계면 및 솔더내의 입계를 따라 진행되고 있는 것

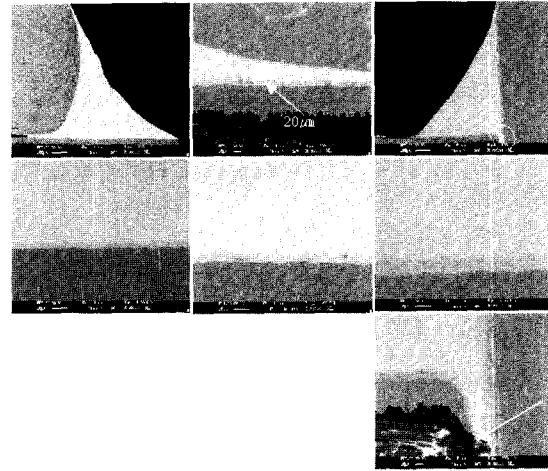


Fig. 8. Sn-Cu-Ni계의 Solder/부품(저항, 콘덴서, IC 및 Transformer)의 열 충격후(1250 cycle)의 Solder Joint.

을 알 수 있다. 750 cycle의 열 충격후 Sn-Cu-Ni계 솔더의 솔더 접합부는 Crack 발생이나 Land박리는 일어나지 않았으며 열 충격 사이클수가 증가하여도 금속간화합물의 두께는 5 μm 이내로 크게 증가하지 않았으나, IC 리드의 하단부에 Cu Land와 인접한 기지상 Sn의 결정입자가 크게 성장(최대 50 μm)한 것을 알 수 있다(상단에는 발생하지 않음). 이 조대한 입자는 입계를 따라 Crack의 발생과 전파경로가 될 가능성이 있다.

한편, Sn-40Pb의 경우는 열 충격후 Sn-Pb 공정조적은 Pb-rich상과 금속간화합물이 매우 조대화했으며, 칩부품의 경우 Cu land/금속간 화합물의 계면에서, 그리고 Transformer리드부에서는 Fillet끝부분에서 Cu Land/솔더계면에서 Crack이 진행됨을 알 수 있다.

이는 열 충격 시험시 Cu Land와 Sn-40Pb의 열팽창계수의 차가 주 발생원인으로 판단되며 조대한 Pb-rich상 또는 금속간화합물이 열 충격시 Crack의 발생장소로 작용했을 것으로 생각된다.

Fig. 8은 1250 cycle 열 충격후의 Sn-Cu-Ni계 솔더의 솔더 접합부이다.

역시 Land박리는 일어나지 않았으며 Chip부품과 IC 리드의 솔더 접합부에서 금속간 화합물의 두께는 5 μm 이내로 크게 증가하지 않았으나, Transformer리드부의 경우 금속간화합물의 두께가 다른 부품 보다도 두 배 정도 성장한 것이 관찰되었다.

Transformer리드부에서는 Crack 발생의 초기 단계를 보이고 있으며 IC리드 하단부의 경우 역시 인접한 솔더내의 조대한 결정입자가 성장하였고 이들 입계를 따라 Crack이 발생할 가능성이 관찰되었다.

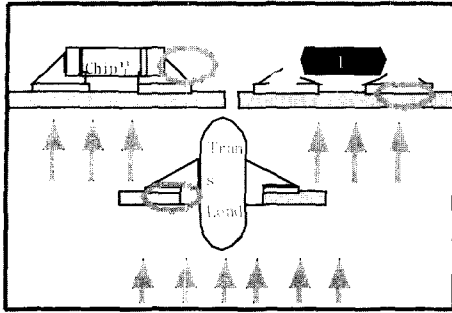


Fig. 9. Sn-0.5Cu-0.1Ni Soldering시 부품의 결정립 조대화 기구.

(3) Sn-0.5Cu-0.1Ni (wt%) 솔더가 높은 신뢰성을 보이는 원인

앞서 언급한 바와 같이 Sn-40Pb계가 열 충격의 사이클의 증가에 따라서 Pb 결정립 및 금속간화합물의 조대화에 기인하여 Crack 발생과 전파에 따라서 취약해지는 반면, Sn-0.5Cu-0.1Ni계는 Sn-0.7Cu계에 Ni이 소량 첨가되면서 Ni과 Cu와 사이에는 상온까지 전용고용을 이루게 된다. 이와 같은 Ni의 존재는 열 충격의 고온상태에서 솔더 접합부에 형성된 Cu-Sn간의 금속간화합물층의 Cu를 기지상으로 확산·용해시키는 구동력으로 작용하게 되어 금속간화합물의 두께성장의 억제 효과가 발생하게 되며, 결과적으로 열 충격의 사이클이 증가하더라도 금속간화합물 주변의 Crack의 발생할 수 있는 기회가 감소하게 되어 높은 신뢰성을 확보하게 된다고 생각된다.

(4) IC 리드 하단부의 결정립 조대화 기구

Fig. 9에서 나타낸 것과 같이 열충격시 고온(125°C)에 노출될 경우 Chip부품의 경우 Cu와 세라믹의 사이에 놓이는 Sn-Cu-Ni 솔더 주변의 열용량(열전도도차=1.0⁻² order, Table 2)이 커지게 되어 승온이 어렵게 되어 결정립 조대화가 일어나지 않게 된다. 반면에 IC 리드(재질: Cu)의 경우에는 Cu land와 인접한 부분에서의 솔더는 Cu land와 Cu 리드사이에 아주 짧은 거리에 놓이게 되어 열전도도가 높은 Cu사이에서 솔더의 승온이 상대적으로 쉬워져서(열전도도차=1.0 order) 고온 가열시 기지상인 Sn의 재결정온도(≈0.5T_m(113.5°C))에 쉽게 접근하게 되어 조대화(~750 cycle)가 발생한다고 생각된다. 열 충격사이클수가 증가하면서(~1250 cycle) Transformer의 리드도 이와 같은 영향을 받게 되어 조대화가 일어나게 된다. IC 리드의 결정립 조대화를 방지하기 위해서는 리드재질의 변경, Cu land의 길이를 길게 해주거나 인쇄

높이를 증가시켜서 열 전달을 억제하는 방법으로 해결하여야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 비교적 저가의 Sn-Cu-Ni계 솔더를 이용하여 AC Adapter의 Pb-Free Wave 솔더링 공정을 Six Sigma기법으로 개발한 결과, 기존 Sn-40Pb공정에서의 고질적인 IC의 Bridge 불량률 제거하였고 솔더링 불량 관리의 재현성을 확보하였으며 원자재부품의 내열성 및 전기적 특성에 문제없는 안정된 품질을 확보하여 SIGMA 수준 = 4.85를 달성하였다.

2. Sn-Cu-Ni계 솔더/Cu의 접합부에는 (Cu, Ni)₆Sn₅의 형태의 금속간화합물이 약 5 μm 두께로 형성되었으며 열 충격(-35°C~105°C)시험 1,000 cycle까지는 두께 변화가 거의 없었으며 Sn-40Pb의 경우에는 250 cycle에서 Crack이 발생한 반면, Sn-Cu-Ni계의 경우 솔더와 chip부품의 경우 1,250 cycle까지 안정된 반면, IC는 750 cycle에서 리드 하단부에 최대 50 μm의 크기를 갖는 기지상 Sn의 결정립이 조대화가 발생하였으나 Crack발생은 없었다. Transformer의 경우는 1,250 cycle에서 Crack이 발생하였다.

3. CEM3의 단면PCB에 Sn-Cu-Ni계 Solder를 적용한 경우 리드 부품인 IC 나 Transformer의 리드부에 Fillet박리나 Land박리 등의 Lift-off 현상은 발견할 수 없었다.

4. Sn-0.5Cu-0.1Ni(wt%) Solder이 높은 신뢰성을 보이는 원인은 Ni의 소량(0.1wt%) 첨가에 의해 Sn과 Cu간의 금속간화합물의 형성 억제효과가 발생하여 금속간화합물의 두께성장이 일어나기 어렵게 되어, Crack발생의 기회가 감소하게 된 데 기인한다고 생각된다.

5. IC리드 하단부의 결정립의 조대화는 Cu land와 IC리드(Cu)의 높은 고유 열전도도 성질에 기인하여 Sn의 재결정온도 이상으로 가열되기 때문이라고 생각된다.

참고문헌

1. "Lead-Free Solder", Papers for the 9th Circuit Mounting Science Conference, 75-88 (1994).
2. "Development of Lead-Free solder For New Laws in the US". 622, 17-18 (1994).
3. "Japanese Efforts to Gain ISO Certification", Environmental Management, 31(10), 7-16 (1995).
4. Matsushita Technical Journal, 45(3), 75-81 (1999).
5. US PAT. No.6180055 B1 (2001).