

P의 함량에 따른 Sn-Ag-Cu 및 Sn-Cu 무연솔더의 특성평가

Characterization of the Sn-Ag-Cu and Sn-Cu Lead-free Solder by adding P

신영의*, 황성진
(Young-Eui Shin* and Sung-Jin Hwang)

Abstract

The purpose of this paper is to investigate the solder properties by the change of P mass percentage. 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. Adding P in the solder alloys resulted in improvement of tensile strength, reduction of intermetallic compound growth, reduction of oxidization in fusible solders under wave soldering. After comparing solder alloy containing P with tin-lead eutectic solder alloy, P contained solders alloys showed much better solder properties than eutectic solder alloy. Furthermore, this solder alloy presented remarkable properties than any other lead-free solder alloy.

Key Words : Lead-free Solder, Solderability, Wetting balance test, Intermetllic compound(IMC)

1. 서론

솔더(solder)란 용점이 450℃ 이하의 금속[1]으로 용점이 낮고, 용융솔더의 표면장력, 점성, 유동성이 적절하여 모재와 잘 젖어야 한다. 또한 솔더링 후에는 접합부의 강도나 전기전도도 등이 사용목적에 부합하여야 한다. 솔더는 Sn을 주성분으로 하는 연납이 주종을 이루며, Sn계 이외에 Pb, Au, In을 주성분으로 하는 솔더도 있으나, 그간 (60~63mass%)Sn-(40~37mass%)Pb 성분 범위의 합금인 유연솔더가 주로 사용되어왔다. Sn-Pb계 솔더는 전기, 전자기기, 일반공작용 등으로 가장 폭 넓게 사용되어왔으나, Pb가 환경오염 물질이기 때문에 최근 규제대상이 되고있다. 이로 인하여 무연솔더(lead-free solder)에 관한 관심과 적용이 급속히

증대되고 있다[2,3].

본 연구는 P의 함량 증가에 따른 솔더의 특성 변화 및 솔더 접합부의 특성규명에 주안점을 두었다. 이를 위해 네 가지 종류의 무연솔더 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 인장 시험, 웨팅 밸런스 시험, 퍼짐 시험, 등온시효 후 금속간 화합물 분석 등을 행하였다.

2. 실험방법 및 내용

2.1 인장 시험(Tensile Test)

인장 시험은 각 조성 당 3개의 시편을 제작하였으며 상온에서 시험하였다. 시편의 규격은 ASTM의 인장 시험 시편규격[4]에 따라 제작하였으며, 시험장비의 속도는 3 mm/min로 고정하여 일정한 조건으로 인장 시험을 실시하였다. 그림 1에 인장 시험에 사용한 시편을 나타내었다.

* : 중앙대학교 기계공학부
(서울시 동작구 흑석동 221,
Fax: 02-820-5315
Corresponding Author : shinyoun@cau.ac.kr)
2002년 10월 25일 접수, 2002년 1월 20일 1차 심사완료,
2002년 3월 20일 2차 심사완료, 2002년 4월 7일 최종 심사완료

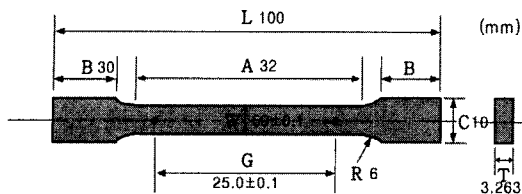


그림 1. 인장 시험 시편.
Fig. 1. Test specimen of tensile strength.

2.2 DSC(Differential Scanning Calorimetry)

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

2.3 무전해 도금(Electroless plating)

본 시험에 사용된 패드(pad)는 총 세 가지로서 bare Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu 이다. bare Cu는 99.99% 이상의 순도를 사용하였다. Ni는 Cu패드 표면에 붙은 산화물과 오염물을 제거하기 위해 H₂SO₄:CH₃OH 비율이 10:1인 용액에 담귀 산세처리하고, 아세톤으로 세척한 후 무전해 도금하였다. Au는 무전해 도금된 Ni위에 다시 무전해 도금[5,6] 하였으며 도금조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. 패드의 도금조건.

Table 1. Plating conditions of pad.

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

2.4 퍼짐 시험(Spreading test)

솔더와 패드와의 반응정도를 퍼짐 시험으로 평가하였다. 먼저 솔더를 disk형태의 시편(두께: 2mm, 지름: 6mm)으로 가공하고, 패드는 30×30×0.2mm로 가공하였다. 솔더sheet와 패드는 시험 전에 에탄올에 담귀 초음파로 3분간 세척하였다. bare Cu, 무전해 Ni/Cu, 무전해 Au/무전해 Ni/Cu 패드 위에 각각 솔더sheet를 올려놓고, 플럭스(flux)를 분사한 후 솔더의 용융온도보다 40°C 높은 온도의 hot plate위에서 30초 동안 예열 한 후 1분간 reflow하여 퍼진면적(spread area)과 접촉각(contact angle)을 측정하고 솔더별로 비교하였다.

접촉각은 퍼진솔더와 패드의 각을 말하고, Mei[7]가 제시한 방법에 따라 측정하였으며 동일한 조건에서 8개의 시편을 제작하여 그 평균값을 취하였다. 그림 2에 계산식과 모식도를 나타내었다.

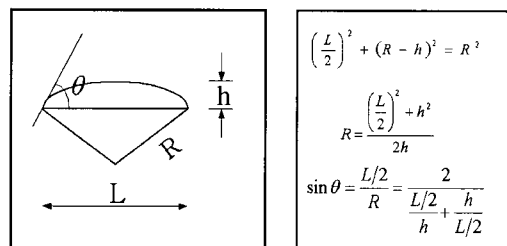


그림 2. 접촉각 측정 계산식과 모식도.
Fig. 2. Equation of calculating contact angle and schematic illustration.

2.5 웨팅 밸런스 시험(Wetting balance test)

솔더와 패드의 초기반응정도를 알아보기 위해 웨팅 밸런스 시험을 실시하였다. 웨팅 밸런스 시험은 IPC-TM-650 규격에 기초하여 시험하였으며, 젖음성 시험기(wetting balance tester; Rhescac Co.Ltd.,SAT-5100)를 사용하였다. 시편은 7×30×0.2mm 크기로 가공하고 가공된 시편은 산세처리하여 표면의 산화막을 제거하였다. 도금층이 젖음성(wettability)에 미치는 영향을 알아보기 위해서 표면이 서로 다른 3종류의 패드(Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu)를 사용하였고, 시험 전에 각 시편을 플럭스에 침적하였다. 또한 용융솔더의 온도를 240°C 부터 290°C까지 변화시켜 결과를 비교하였다. 표 2에 시험조건을 나타내었으며, 시험에 사용한 세 가지 종류의 플럭스의 물성을 표 3에 나타내었다.

표 2. 웨팅 밸런스 시험 조건.

Table 2. Conditions of wetting balance test.

Specimen size (mm)	7 * 30 * 0.2 (plate)
Atmosphere	Air
Immersion time (sec)	10
Immersion depth (mm)	5
Immersion speed (mm/sec)	10
Sensor (mN)	20

표 3. 플럭스의 물성.

Table 3. Properties of the fluxes.

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 등온 시효 시험(Aging test)

등온 시효는 온도의 균일도가 ±1℃ 이하인 oven에서 실시하였다. 시편은 퍼짐 시험과 동일한 방법으로 제작하였으며, 사용된 시효온도는 120, 150, 170 ℃이며, 시효시간은 200, 400, 600hr이다.

2.7 미세조직 관찰 및 금속간 화합물(IMC) 두께 측정

각 열처리 단계에서의 미세조직 관찰 및 금속간 화합물의 두께 측정을 위해 시효가 끝난 후, 시편을 클립에 끼워 세우고 에폭시(epoxy)로 마운팅한 다음 계면관찰을 위하여 #100, #200, #400, #800, #1000, #1200, #1500, #2000의 emery paper에 순서대로 그라인딩(grinding)하고, alumina powder 1μm 와 0.3μm를 사용하여 폴리싱(polishing)을 하였다. 계면반응동안 금속간 화합물의 성장거동을 조사하기 위하여 모든 시편의 단면을 FE-SEM(주사전자현미경, Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하고, EDS(Energy Dispersive Spectrometer)분석하여 조성을 확인하였다. 각각의 시편에서 Cu패드와 솔더의 계면을 따라 형성된 금속간 화합물 층의 두께는 1000배에서 4000배까지의 다양한 배율로 촬영한 후 서로 다른 몇몇 지역에서 미세조직의 평균두께를 구하고, Image analysis software를 사용하여 금속간 화합물 층이 차지하는 면적을 전체 길이로 나누어 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인장 시험 결과

그림 3은 Solder 1~4의 인장강도, 인장하중, 항복강도, 항복하중 및 연신율을 P의 함량을 변화(0.005, 0.01, 0.02 mass%)에 따라 비교한 것이다.

인장 시험 결과 P의 함량이 늘어날수록 인장강도가 증가하였다. 연신율은 solder 1, 2, 3가 약 30% 정도로 비슷한 값을 나타내었고 solder 4의 경우 가장 큰 연신율(46.5%)을 보였다. solder 4와 solder 1~3의 인장강도를 비교해보면 solder 1~3이 높은 인장강도를 나타낸다.

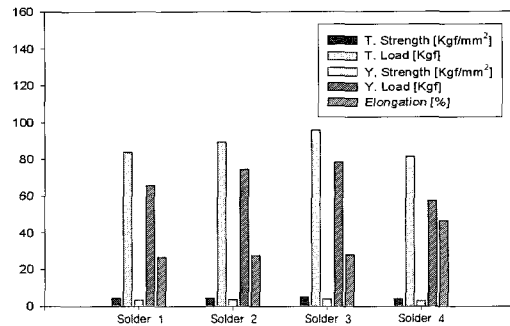


그림 3. 각 솔더의 인장강도와 인장하중, 항복강도와 항복하중 및 연신율.

Fig. 3. Tensile strength, tensile load, yield strength, yield load, and elongation of various solders.

3.2 DSC분석 결과

DSC분석 결과 solder 1, 2, 3의 용융점은 220℃에서 221℃ 사이로 나타났으며, solder 4의 용융점은 230℃임을 확인할 수 있었다.

3.3 무전해 도금시편의 표면관찰

그림 4에 무전해 도금된 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 조직사진을 나타내었다. 그림 4에서 알 수 있듯이 Ni패드 위에 Au도금된 표면(그림 4 b)에서는 매우 작은 입자의 요철을 확인할 수 있다. 즉, Ni패드(그림 4 a)에 비하여 Au패드가 단위면적당 표면적이 넓고, 이것은 솔더와 패드와의 계면장력(interfacial tension)과 직접적인 관련이 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 접촉각, 젖음력(wetting force) 등 젖음성(wettability)을 평가하는 여러 인자에 영향을 미친다.

3.4 퍼짐 시험 결과

솔더와 패드사이의 젖음의 정도를 알아보기 위해 접촉각과 퍼진면적을 측정하였다. 이 때 온도는 용융점+40℃로서 solder 1, 2, 3은 260℃, solder 4는 270℃로 하였다. 또한 플럭스는 RMA type의

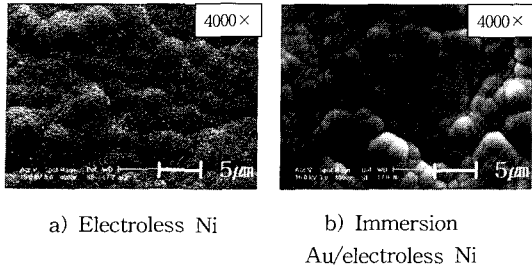


그림 4. 무전해 도금된 시편의 표면상태 (SEM).
Fig. 4. Surface condition of electroless plated specimen (SEM).

flux A로 고정하였다. 그림 5에 퍼짐 시험 후에 각 솔더에 따라 퍼진면적을 패드의 종류에 따라 나타내었다. solder 1, 2, 3, 4의 퍼진면적을 비교해보면 solder 4가 가장 넓은 면적으로 퍼졌으며, P함량이 0.02mass%인 solder 3이 미세한 차이지만 퍼진면적이 가장 좁았다. 패드의 종류에 따라서는 네 종류의 솔더 모두 Au도금시편에서 가장 잘 퍼졌으며, Ni도금시편이 반대결과를 나타내었다.

솔더와 패드가 이루는 접촉각을 패드의 종류에 따라 구분하여 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 볼 수 있는 바와 같이 solder 4의 접촉각이 가장 작았고, P의 함량에 따른 변화를 예측할 수 있는 solder 1, 2, 3에서는 미세한 차이지만 solder 1의 접촉각이 가장 작았다. 패드종류에 따른 접촉각의 측정결과는 Au/Ni/Cu가 도금된 패드가 가장 작은 접촉각을 나타내었으며 Ni/Cu가 도금된 패드가 가장 큰 접촉각을 나타내었다.

접촉각이 Ni/Cu, Cu, Au/Ni/Cu패드 순으로 감소하는 이유는, Au가 Cu나 Ni에 비하여 솔더와의 젖음성이 높으므로 Young's equation에서 상대적으로 패드와 솔더의 계면장력이 작아져서 접촉각이 줄어들게 되고, Ni/Cu패드의 경우 Ni와 솔더의 반응성이 낮기 때문에 패드와 솔더의 계면장력이 커져서 큰 접촉각을 가지게되어 젖음성이 떨어지게 된다[8].

각각의 패드와 P의 함량에 따른 솔더의 퍼진면적과 접촉각을 비교해보면 P함량이 증가할수록 퍼진면적은 감소하고 접촉각은 커짐을 알 수 있다. 이는 P함량증가가 젖음성을 저해하는 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

3.5 웨팅 밸런스 시험 결과

전체적으로 가열온도가 증가할수록 젖음력은

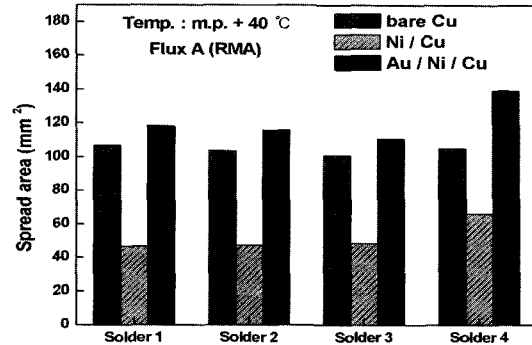


그림 5. 패드의 종류에 따른 각 솔더의 퍼진면적.
Fig. 5. Spreading areas of solder alloys on the different kinds of pad.

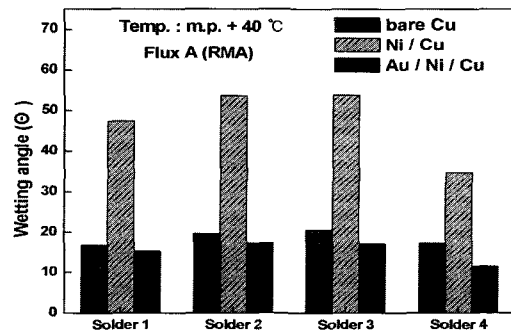


그림 6. 패드의 종류에 따른 각 솔더의 접촉각.
Fig. 6. Wetting angles of solder alloys on the different kinds of pad.

증가하였으며 솔더의 용융온도에 따른 변화보다 플럭스의 종류에 따른 변화가 더욱 크게 나타났다. solder 1, 2, 3, 4의 젖음시간은 가열온도가 증가할수록 감소하였다. P의 조성에 따른 젖음시간을 비교할 수 있는 solder 1, 2, 3의 경우 P의 함량이 적을수록 짧은 젖음시간을 나타내었다. 표 4는 flux A를 사용했을 때의 솔더와 온도에 따른 젖음시간을 나타낸 것이다. flux A를 사용하였을 때 Sn-37Pb와 solder 1, 2, 3, 4의 용융점+40°C에서의 젖음시간을 비교해보면 Sn-37Pb보다 solder 1, 2, 3, 4의 젖음시간이 짧다. 그림 7은 flux A를 사용하였을 때 solder 1, 2, 3, 4의 젖음시간을 도금층의 종류와 함께 나타낸 것이다. 젖음시간은 P함량이 많은 solder 3이 비교적 긴 젖음시간을 나타내며, solder 1이 가장 짧은 젖음시간을 나타내었다.

표 4. 온도 변화에 따른 각 솔더의 젖음시간. (플럭스 A)

Table 4. Wetting time of solder alloys with different temperatures. (Flux A)

	240℃	250℃	260℃	270℃	280℃
Solder 1	1.10s	0.83s	0.66s	0.62s	0.60s
Solder 2	0.96s	0.82s	0.71s	0.62s	0.60s
Solder 3	1.39s	1.11s	0.74s	0.65s	0.55s
Solder 4		1.14s	0.86s	0.66s	0.62s

	220℃	230℃	240℃	250℃	260℃
Sn-37Pb	0.75s	0.68s	0.59s	0.58s	0.39s

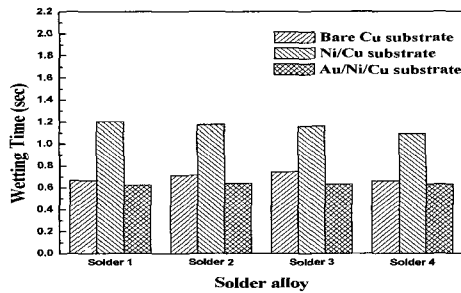


그림 7. 패드의 종류에 따른 각 솔더의 젖음시간. (플럭스 A)

Fig. 7. Wetting time of solder alloys on the different kinds of pad. (Flux A)

3.6 등온시효에 따른 미세 조직변화 및 금속간 화합물 관찰

그림 8은 시효시간 증가에 따른 금속계면에서의 IMC성장거동을 SEM을 이용하여 나타낸 것이다. 다른 변수의 영향을 최소화하고 시효온도만의 영향을 확인하기 위해서 Solder 1의 계면만을 나타내었고, 시효온도는 170℃로 고정하여 비교하였다. 그림 8의 c)와 d)에서 시효시간이 증가함에 따라 금속간 화합물 층의 두께가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있고, 200hr부터는 Cu₃Sn의 성장이 이루어졌으며, Cu₆Sn₅ 금속간 화합물이 시효시간이 증가함에 따라 떨어져나가게 되는 것을 확인할 수 있었다[9].

3.7 IMC 두께 측정

그림 9에 Solder 1, 2, 3, 4에 대하여 시효시간에 따른 IMC성장을 시효온도와 함께 나타내었다. IMC두께는 Cu₃Sn과 Cu₆Sn₅의 두께를 합한 값으로 측정하였다. IMC는 P함량이 가장 작은 solder 1에서 가장 많이 성장하였음을 알 수 있다.

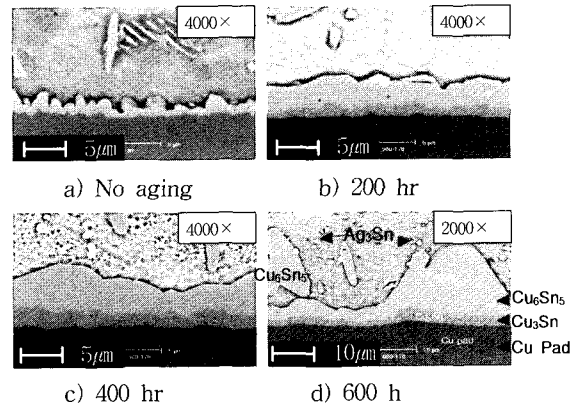
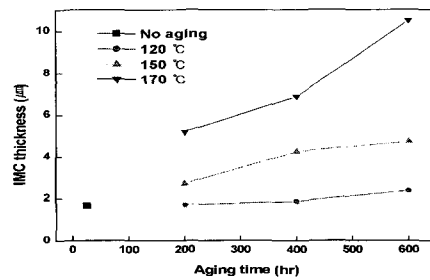
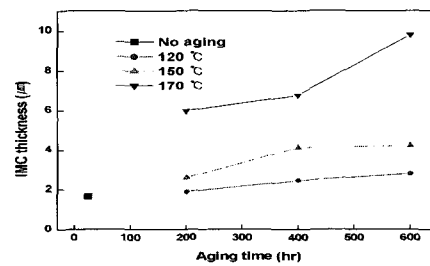


그림 8. 시효시간 증가에 따른 Solder 1의 금속간 화합물 성장거동. (170℃)

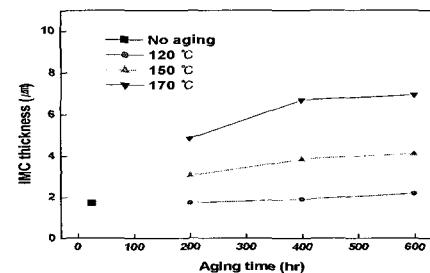
Fig. 8. Phases of IMC by increasing of aging time with Solder 1. (170℃)



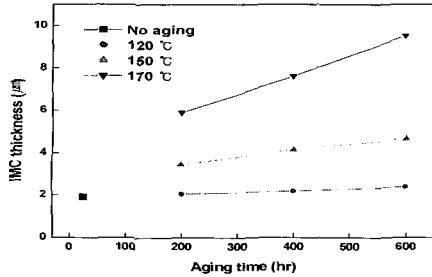
a) Solder 1



b) Solder 2



c) Solder 3



d) Solder 4

그림 9. 각 솔더의 시효온도에 따른 금속간 화합물 성장. (120, 150, 170°C)

Fig. 9. Phases of IMC with different temperatures. (120, 150, 170°C)

이는 P가 IMC성장을 억제하는 역할을 하기 때문으로 사료된다.

4. 결론

Sn-2.5Ag-0.7Cu에 P의 함량이 0.005mass%, 0.01mass%, 0.02mass%인 솔더와 Sn-0.7Cu에 0.05mass%의 P를 첨가한 솔더를 사용하여 인장 시험을 실시하고 240°C~290°C범위에서 플럭스(A: 고형분15%, B: 고형분12%, C: 고형분3.3%) 및 패드(Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu)의 종류에 따라 웨딩 밸런스 시험 및 시효 시험 후 결과를 비교 검토 함으로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sn-2.5Ag-0.7Cu는 P의 함량이 0.005, 0.01, 0.02mass%P로 증가함에 따라 인장강도가 42.14, 44.79, 48.12MPa로 증가하였다. Sn-0.7Cu에 0.005mass%P를 첨가한 솔더 또한 Sn-0.7Cu에 비해 10MPa정도 인장강도가 증가하였다. 따라서 미량의 P첨가로 인장강도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.
2. P의 함량이 증가할수록 피진면적과 젖음력은 감소하였고 젖음시간과 접촉각이 커짐을 알 수 있었다.
3. solder 1, 2, 3, 4 모두 온도가 높아질수록 젖음력은 증가하고, 접촉각과 젖음시간은 감소하였다. surface finish에 따라서는 Au도금을 하였을 경우 가장 양호한 젖음성을 나타내었으며, 고형분이 높은 플럭스를 사용할 경우 고형분이 낮은 플럭스에 비해 상대적으로 피진면적과 젖음력은 증가하고 젖음시간과 접촉각은 감소하였다. 따라서 기판에 Au도금을 하고 고형분이 높은 플

럭스를 사용함으로써 젖음성을 향상시킬 수 있음을 실험을 통하여 확인하였다.

4. 미량의 P함량증가에 따른 솔더의 용융점의 변화는 없었으며, 미량의 P첨가로 IMC성장을 억제할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2002학년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의한 것이며, 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] Gilles Humpston and David M. Jacobson, "Principles of Soldering and Brazing", ASM international, p. 3, 1993.
- [2] J. Glazer, "Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly", International Materials Reviews, p. 78, 1995.
- [3] J. A. Kern, M. W. Weiser, C. A. Drewien, F. J. Yost, and S. Sackinger, "Sandia Report, SAND96-1431", Sandia Nat. Lab., p. 3, 1996.
- [4] American Society For Testing and Materials, "Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials", ASTM E8-98, 1998.
- [5] 신영의, 임민빈, 김경섭, Shuji Nakata, "전자 부품의 접합재료로서의 Sn도금막 형성 조건 및 도금막 특성에 관한 연구", 전기전자재료 학회논문지, 6권, 6호, p. 506, 1993.
- [6] 박수길, 정승준, 김재용, "무전해 니켈/금도금에서의 내부 금속층의 결합에 대한 연구", 전기전자재료학회 99 춘계학술대회논문집, p. 709, 1999.
- [7] Z. Mei and J. W. Morris, "Characterization of eutectic Sn-Bi solder joint", J. Electron Mater, p. 599, 1992.
- [8] Chang-Bae Lee, Seung-Boo Jung, Young-Eui Shin, and Chang-Chae Shur, "The effect of Bi concentration on wettability of Cu substrate by Sn-Bi solder", Materials Transaction, Vol. 42, p. 751, 2001.
- [9] 이인영, 이창배, 정승부, 서창재, "등온시효에 따른 Sn-3.5Ag 솔더 접합부의 금속간 화합물 성장에 관한 연구", 대한용접학회지, Vol. 2, No. 1, p. 97, 2002.