



도금공정의 액 분석에 따른 Solderability 개선 연구

이준호

삼성전기 MLCC사업부

The Study of Solderability according to Chemical Analysis in Plating Process

Jun - Ho Lee

Department of MLCC Plating Process, Samsung Electro-Mechanics co. Ltd.,
 314, Maetan - 3Dong, Paldal - Gu, Suwon, Kyunggi - Do, Korea, 442 - 743

(Received 10 December 2002 ; accepted 20 February 2003)

Abstract

The purpose of solder plating on chip external electrode is to provide a proper solderability to chips on PCB's. The quantitative or qualitative analysis of solderability has been performed by destructive methods, reflow or flow. Evidently, the solderability tends to depend on the grain structure which is varied with additives. Research on the feasibility of employing electrochemical techniques to characterize the solderability of electroplated tin-lead, with respect to the additives, was non destructively performed. The deposit morphology and the polarization behavior of electrolytes containing proprietary additives were evaluated to investigate the soldering degradation. The plated panels from synthetic electrolyte were analyzed according to % Sn, plating thickness, deposit appearance, grain structure, solderability and cyclic voltammetry.

Keywords : MLCC, Sn/Pb도금, 액분석, CVS, Solderability

1. 서 론

칩부품이란 세라믹 본체와 금속의 전극을 기본으로 하여 제작된 소형의 전자부품을 일컫는 것으로 MLCC (Multi Layer Ceramic chip Capacitor), Resistor, Inductor 및 유전체 필터 등이 이에 속한다. 이러한 칩부품은 컴퓨터, 이동 통신용 기기 및 가전제품과 같은 전자기기의 핵심부품으로 칩의 외부전극에 납땀을 하여 PCB 기판에 장착하게 된다. 이때 칩의 외부전극에는 납땀을 위하여 최종적으로 Sn-Pb 합금 도금을 하게 되는데 Sn-Pb 합금도금은 주석도금이나 납도금보다 입자가 미세하고 내식성 및 납땀성 (solderability)이 뛰어나

나 전자 공업분야에 널리 이용되고 있다¹⁻³⁾. 따라서 납땀성의 평가는 전자부품의 불량여부를 결정짓는 중요한 요소라 할 수 있는데 일반적으로 기존의 칩부은 reflow나 flow 등을 이용한 파괴적인 실험으로 납땀성을 결정지어 왔다.

본 연구에서는 상용되고 있는 S사의 Sn-Pb 도금 용액 속의 첨가제인 'Primary'와 'Secondary'의 농도변화가 도금층의 합금비율 및 구조에 미치는 영향과 그에 따른 납땀성과의 연관성을 연구함으로써 도금액 분석에 의한 비파괴적인 방법으로 납땀성을 예측하여 시간과 비용의 절감효과를 얻고자 하였다.

* Corresponding author. E-mail : junho4459.lee@samsung.com

2. 실험 방법

2.1 도금액의 첨가제 농도

Sn-Pb 도금액 및 첨가제는 당사에서 사용되고 있는 S사 제품을 사용하였으며 Table 1은 두 가지 첨가제에 대한 농도변화와 그 조합을 matrix화 한 것이다. 표 1의 32번은 S사에서 제시하는 첨가제의 최적농도조건이며 이 최적농도를 기준으로 4개의 영역으로 나누어 실험하였다. 1사분면은 Primary의 양은 기준보다 많고 Secondary의 양은 기준보다 적은 부분, 2사분면은 Primary와 Secondary의 양이 모두 적은 부분이며 3사분면은 Primary는 기준보다 적고 Secondary의 양은 기준보다 많은 부분이고 4사분면은 Primary와 Secondary 모두 기준보다 많은 양이 첨가된 부분이다.

2.2 Hull cell test

Hull cell조에서 황동판을 이용하여 0.5A로 10분간 Sn-Pb 도금을 하였으며 도금된 hull cell panel로 전류밀도 범위, 도금상태 등을 분석하였다.

2.3 CVS (Cyclic Voltametric System) 측정⁴⁻¹⁰⁾

CVS를 이용하여 도금액에 임의의 전류를 가했을 때 발생하는 용액 내의 전위차를 분석하였다. CVS분석 조건은 reference electrode로 포화 칼로멜 전극(Saturated Calomel Electrode, KCl), counter electrode로 탄소전극, working electrode로 1cm²면적의 동판을 사용하였고 상온에서 -1000mV에서 1000mV까지 scan rate 100mV/sec로 작업하였다. 이때 도금액은 magnetic bar를 이용하여 500rpm/min의 속도로 교반하였다.

2.4 SEM (Scanning Electron Microscope)

SEM을 이용하여 첨가제 변화에 따른 도금층의 grain size와 grain structure의 변화와 그 영향성을 관찰하였다.

2.5 ZCT (Zero Cross Time) 측정¹¹⁻¹⁷⁾

ZCT 측정은 납땜성을 평가하는 일반적인 방법 중의 하나로 그 원리는 다음과 같다.

평형법에 의한 젖음곡선에서는 Fig. 1과 같이 측정 시료의 젖음력이 영(zero)에 도달하는 시간 t_1 과 최대 젖음력의 2/3에 도달하는 시간 t_2 에 의해 젖음성이 평가 된다. 즉, t_0 (시작점)에서 t_1 까지의 Zero-Crossing Time(영평형시간, T_0)을 산출하고 t_1 에서 t_2 까지의 시간 T_1 을 산출하여 측정 시료의 젖음성을 정량화 할 수 있는데 이때, t_0 에서 t_2 까지의 시간, 즉 T_0 에 T_1 을 합한 시간은 Total Wetting Time(T_2)이라 한다. Zero-Crossing Time을 산출할 때 solder paste를 이용한 경우는 solder bath에 바로 dipping하는 경우와는 다르게 flux 자체의 wetting force가 작용하는 영역을 고려해야 한다. 따라서 실제 Zero-Crossing

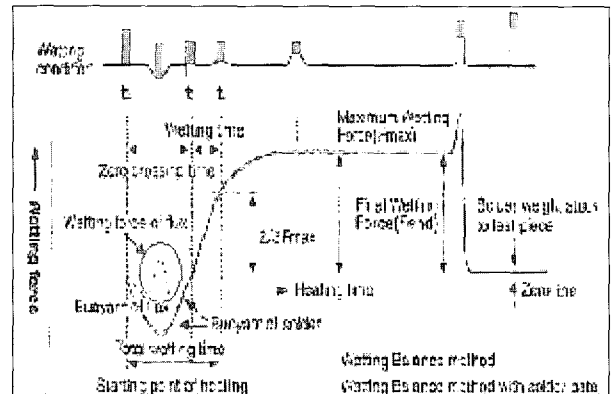


Fig. 1. 젖음력의 시간적 변화 곡선.

Table 1. Concentrations of Primary & Secondary ('S' company)

Additives (ml/l)	Primary						
	0	25	50	75	100	125	150
Secondary	0	25	50	75	100	125	150
0	No.49	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
2.5	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13
5	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
7.5	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27
10	No.28	No.29	No.30	No.31	No.32	No.33	No.34
12.5	No.35	No.36	No.37	No.38	No.39	No.40	No.41
15	No.42	No.43	No.44	No.45	No.46	No.47	No.48

Time은 solder가 용융되어 젖음력이 작용하는 두 번째 영평형점을 지나는 점에서 산출한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Hull cell test 결과

3.1.1 Secondary농도 변화에 따른 hull cell test 결과

그림 2는 Primary 100ml/l로 최적농도일 때 Secondary농도 변화에 따른 결과이다. Secondary 10ml/l 이상에서 저전류 부위의 반광택 부분이 줄어들었고 matt도금 부위가 다소 어두운 색을 띄었으나 전체적으로 큰 차이를 보이지는 않았다.

3.1.2 Primary농도 변화에 따른 hull cell test

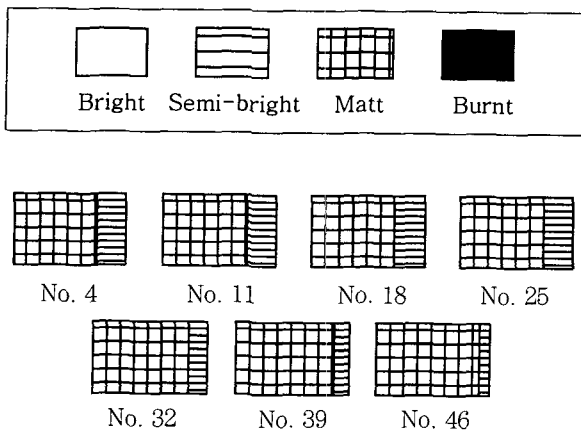


Fig. 2. Hull cell panel with Secondary concentrations (No. in Table 1),

결과

그림 3은 Secondary 10ml/l로 최적농도일 때 Primary 농도 변화에 따른 결과이다. Primary의 양이 증가할수록 고전류 부위의 타는 현상이 사라지고 matt 도금부위가 넓어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 Primary가 고전류 부위에서는 금속의 석출을 억제하고 저전류 부위에서는 석출을 촉진하여 작업 전류 밀도 범위를 넓히고 전체적으로 균일한 도금이 되게 하는 것으로 생각된다.

3.2 도금층의 표면 조직

그림 4는 S사의 첨가제인 Primary와 Secondary의 첨가량에 따른 조직을 SEM으로 관찰한 것이다. (a)는 첨가제가 없는 것으로 조직이 porous하여 치밀하지 못하며 도금층 자체도 매우 취약하였

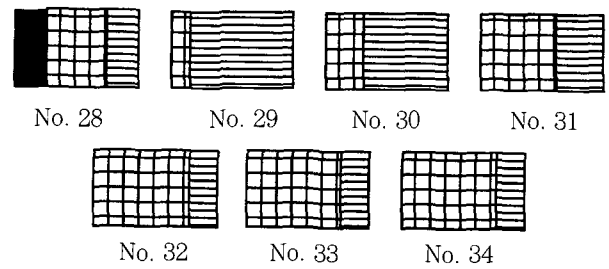


Fig. 3. Hull cell panel with Primary concentrations.

다. (b)는 Primary에 대한 영향을 알 수 있는 결과로 (a)에 비해 매우 치밀한 도금이 되었다. 이는 Primary가 도금층을 치밀화시키는 기능이 있는 것으로 판단된다. 또한 (c)의 경우, (b)에 비해 치밀하지는 않지만 grain이 둥글고 독립적으로 미세해지는 것을 관찰할 수 있었는데 Secondary는 grain refiner의 역할을 하는 것으로 생각된다. (d)는 S사에서 제시하는 최적조건인 상태로 grain이 둥글고 치밀하게 성장하였음을 보여주고 있다. (e)는 Primary와 Secondary가 기준보다 과량 첨가되었을 때의 도금막 상태로 최적조건인 (d)와 큰 차이를 보이지 않으므로 기준량 이상 첨가할 필요는 없을 것으로 생각된다.

3.3 도금액의 CVS 측정결과

그림 5는 첨가제의 영향을 비교하기 위한 CVS 곡선으로 "+" current쪽의 그래프는 산화반응의 정도를 나타내고 "-" current쪽의 그래프는 도금되는 정도를 나타낸다. 또한 "+" current peak의 이동은 도금된 금속의 산화반응이 얼마나 활성화되었는가를 보이는 것으로 (a)에서 blank액으로부터 얻어진 그래프는 산화반응이 활성화되어 있어 "+" current peak 값이 약 30mA/cm²로 매우 높으나 (b)~(e)와 같이 Primary나 Secondary를 첨가할수록 peak가 낮아지고 (f)의 최적조건 이후에서는 cross over가 사라짐을 관찰할 수 있다. 이것은 그림 4의 첨가제 차이에 의한 grain구조 변화와 함께 고려될 수 있는데 그림 4의 (a) blank는 도금조직이 porous하여 그림 5의 a) blank와 같이 산화반응 peak가 증가하며 그림 5의 (b)와 (c)는 Primary의 농도가 증가할수록 그림 4의 (b)에서처럼 치밀화된 도금구조가 passive층을 형성하므로 산화반응을 억제하여 peak값이 떨어지는 것으로 생각된다. 또한 그림 5의 (d)와

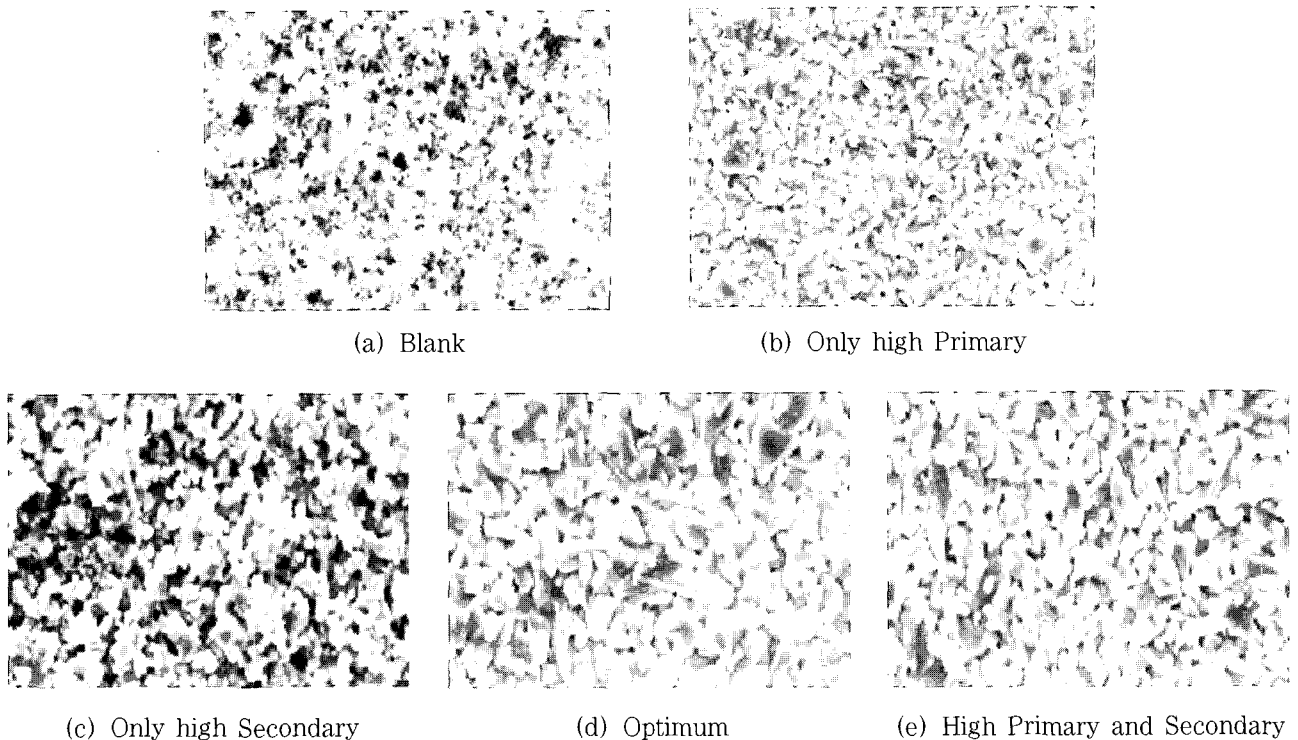


Fig. 4. SEM micrographs for Sn-Pb plated layer as variations of Primary & Secondary (a)No.49, (b)No.6, (c)No.42, (d)No.32, (e)No.48 in Table 1.

(e)의 Secondary는 그림 4의 (c)와 같이 도금조직을 미세하게 만들어 도금효율을 저하시키고 얇은 도금층 형성으로 산화반응을 저하시키는 것으로 보인다. 이러한 CVS 곡선거동은 첨가제가 입자 형상에 영향을 미치고 있음을 잘 뒷받침한다.

표 2는 CVS 값을 나타낸 표로 Primary와 Secondary 양을 증가시킬수록 산화반응 값이 감소하다가 각각 100ml와 10ml이상에서 그 값이 반동함을 관찰할 수 있는데 이는 Primary와 Secondary 각각의 농도 변화 시 과량 첨가부분에서 depolarized되는 현상으로 인해 산화반응이 촉진되기 때문이다. 이것으로 두 첨가제가 과량으로 첨가될 때는 서로 복합적 효과를 보임을 알 수 있다.

3. 4 도금층의 ZCT 측정

표 3에서 최적조건인 32번을 기준으로 4개의 영역으로 나뉘었을 때 제4사분면에서 납땀성이 가장 양호하였으며 제3사분면인 low Primary와 high Secondary에서 납땀성이 가장 나쁜 것으로 관찰되었다.

3. 5 Primary와 Secondary에 따른 Sn-Pb 합금비

표 4는 Primary와 Secondary 함량에 따른 Sn과 Pb의 합금비를 나타낸 것이다. 첨가제의 첨가량에 따라 합금비가 변화하므로 첨가제의 변화로 원하는 합금비를 얻을 수 있으며 최적조건 이상에서 90/10의 Sn/Pb 합금을 얻을 수 있었다. 이는 double layer에서 첨가제가 polarization 효과를 최적으로 발생시켜 Sn과 Pb의 환원이 적정하게 이루어지도록 도움을 주는 것으로 볼 수 있다.

3. 6 실제 도금액 분석에 의한 납땀성 고찰

이제까지의 결과를 토대로 실제 도금액에 적용해보고자 다음과 같은 실험을 하였다. 납땀검사 시 2/20개의 불량률 일으켰던 도금액을 가지고 CVS곡선과 SEM 사진을 측정하였으며 그 결과는 다음과 같다.

그림 6은 그림 5에서 보여지는 여러 형태의 CVS 곡선 중 Primary나 Secondary의 첨가량이 최적농도를 벗어났을 경우의 곡선 그래프와 비슷하여 "+"current방향의 peak값이 높아지고 cross over가 나타나며 또한 그림 7과 같이 이 sample의 도금조직은 최적상태와 비교하여 부분적으로 ag-

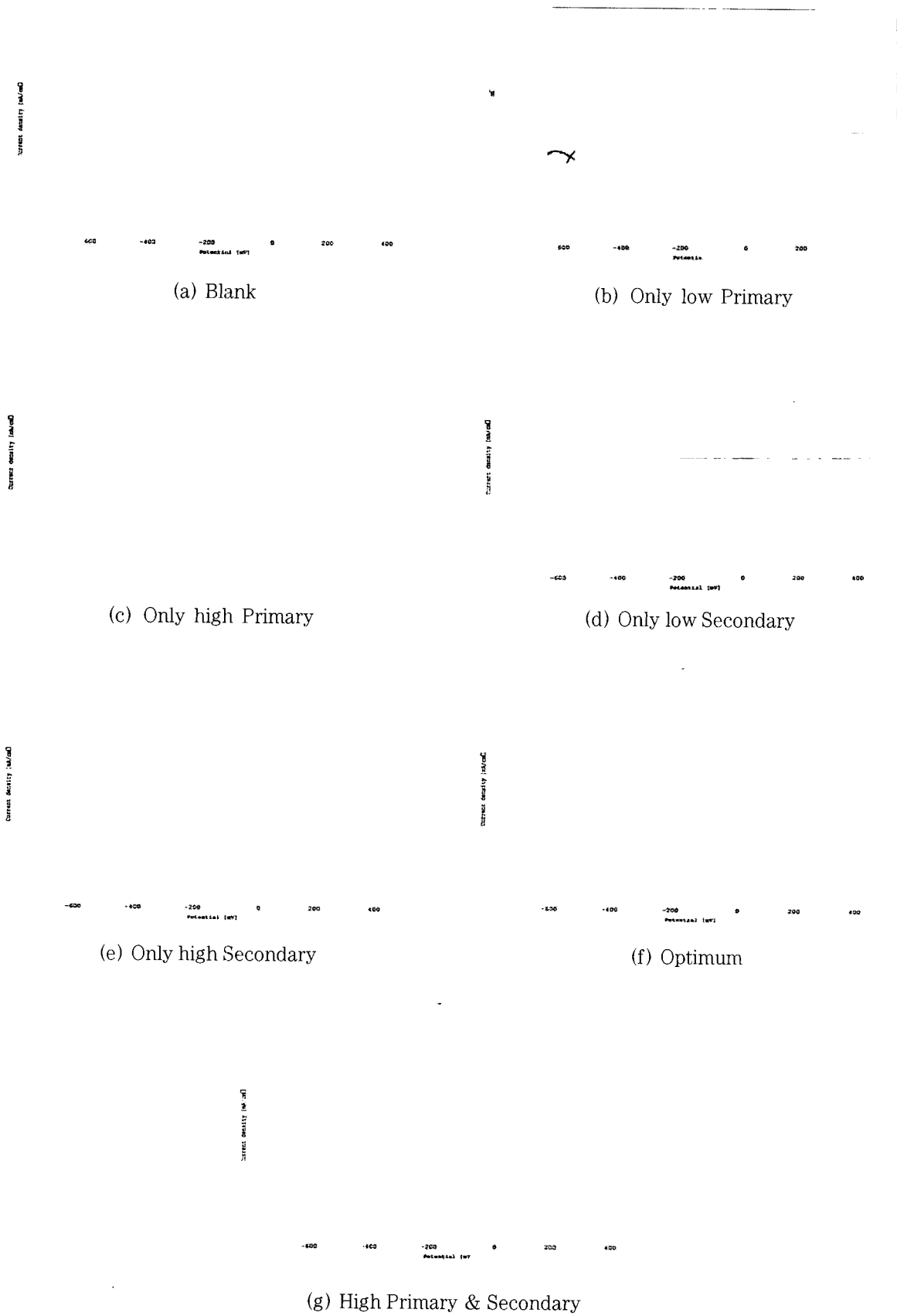


Fig. 5. CVS curves as Primary & Secondary concentrations, (a) No.49, (b) No.1, (d) No.7, (e) No.42, (f) No.32, (g) No.48 in Table 1.

Table 2. CVS results

Primary Secondary	CVS	0	25	50	75	100	125	150
0	C	30	10.2	8.3	5.5	5.2	5.6	11.8
	C/O	-	-2.3	-2	-	-	-	-2.3
	A	-20	-9	-6.1	-3.1	-2.7	-3	-10.7
2.5	C	12.5	8.5	9.7	9.2	5.2	4.6	4.1
	4.1C/O	-2.1	-2.3	-2.6	-2.3	-1.5	-1.6	-
	A	-12	-6.8	-8.2	-7.3	-2.9	-2.5	-2.6
5	C	9.4	9.3	9.6	5.3	4.4	6.6	4.2
	C/O	-2.2	-3.6	-2.6	-1.6	-1.8	-1.8	-
	A	-7.8	-7.3	-8.3	-3.1	-2.8	-4.4	-2.7
7.5	C	11.1	1	11.9	5.5	4.4	4.5	4.1
	C/O	-2.2	-3.2	-2.8	-1.5	-1.4	-1.4	-
	A	-10.7	-8.6	-10.9	-3.1	-2.7	-2.7	-2.7
10	C	12.1	11.1	9.4	6.2	4.1	5	4.1
	C/O	-2.1	-3.4	-2.4	-1.6	-	-1.4	-
	A	-10.2	-9.2	-7.7	-3.7	-2.7	-2.8	-2.6
12.5	C	9/5	9.5	9.5	6.3	4.3	4.7	4.3
	C/O	-2	-2.8	-2.4	-1.9	-	-1.3	-
	A	-7.7	-7	-8.2	-5.3	-2.6	-2.6	-2.7
15	C	10	9.9	8.3	5.6	4.3	4.4	4.4
	C/O	-2.1	-2.7	-2.2	-1.5	-	-	-
	A	-1.8	-8.2	-6.8	-3	-2.6	-2.7	-2.7

C : Cathodic current, C/D : Cross Over, A : Anodic current

Table 3. ZCT results as Primary & Secondary concentrations

Additives (ml/l)	Primary						
	0	25	50	75	100	125	150
Secondary	0	25	50	75	100	125	150
0	49	1	2	3	4	5	6
2.5	7	8	9	10	11	12	13
5	14	15	16	17	18	19	20
7.5	21	22	23	24	25	26	27
10	28	29	30	31	32	33	34
12.5	35	36	37	38	39	40	41
15	42	43	44	45	46	47	48

□ : ZCT > 0.59sec □ : ZCT < 0.59sec

glomerated되어있으며 입자가 크고 porous한 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 이것은 도금층이 porous하여 산화반응이 활발히 일어났으며 그로 인해 납땀성 저하가 발생됨을 충분히 예측할 수 있다.

이에 납땀성 불량발생의 원인은 첨가제의 부족인 것으로 판단하여 Primary와 Secondary를 적정량 첨가하였더니 정상으로 회복된 납땀성 측정 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결론

1) 도금액 내에 여러 화학약품이 공존하여 복잡성을 유지하는 것은 과연 도금액에 어떤 영향을 주며 납땀성이란 결과와 어떤 연관성이 있는가 하는 문제가 관건이었다. 이에 본 연구는 도금액과 도금구조와 납땀성간의 상관관계가 있음을 밝힘으로써 도금액 분석을 통한 납땀성 평가를 가능하게 하였다.

Table 4. Sn/Pb ratio

Primary Secondary	0	25	55	75	100	125	150
0	/	85/15	85/15	85/15	88/12	89/11	92/8
2.5	75/25	86/14	86/14	87/13	89/11	87/13	91/9
5	77/23	84/16	87/13	88/12	88/12	86/14	91/9
7.5	73/27	85/15	85/15	86/14	90/10	92/8	91/9
10	75/25	83/17	86/14	89/11	89/11	91/9	92/8
12.5	76/23	87/13	86/14	88/12	92/8	91/9	93/7
15	76/23	83/17	88/12	90/10	89/11	92/8	92/8

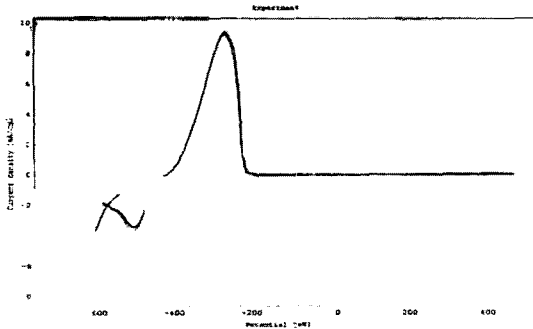


Fig. 6. CVS curves.

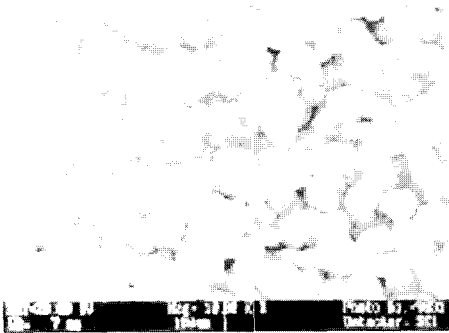


Fig. 7. SEM micrograph.

2) 실제로 전기화학적 방법에 의해 액을 분석하여 납땀성에 미치는 영향을 관찰한 결과 도금층이 구형 및 조밀화된 구조일 때 납땀성이 양호한 것으로 나타났다. 따라서 CVS분석을 통해 원하는 그래프 형태(산화반응)를 갖도록 도금액을 유지 관리 함으로써 양호한 납땀성을 얻을 수 있었으며 시간을 절약할 수 있었다.

3) 도금 후 납땀성 검사는 flow나 reflow와 같이 파괴적인 방법에 의존하여 시간과 비용면에서 많은 손실을 유발하였다. 이에 도금액 내의 첨가제 거동이 납땀성에 미치는 영향을 연구함으로써 도금액의 전기화학적 분석과 같은 비파괴적인 방법으로 납땀성을 평가하여 비용을 절감하였다.

5. 참고문헌

1. K. Kulojarvi et. al., *MicroelectronicsInternationals*, 152 (1998) 20-24.
2. M. G. Fontana, N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2nd ed., McGrawHill, (1978) 297-346.
3. H. H. Uhlig, R. W. Revie, *Corrosion, Corrosion Control*, 3th ed., John & Son Inc., NY., (1985) 44.
4. Standard Method for Making Potentiostatic, Potentiodynamic Anodic Measurement, Standard Method G5-82, Annual Book of ASTM Standards.
5. E. R. Brown, J. R. Sandifier, *Physical Methods of Chemistry*, Vol II, Methods, B. W. Rossiter, J. F. Hamilton Editor, John Wiley & Inc., (1986).
6. N. Sato, G. Okamoto, in: *Comprehensive Treatises of Electrochemistry*, Vol. 4, Press, NY., (1981) 194.
7. S. K. Coburn, Y-W. Kim, *Metal Handbook*, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM Metals Park, OH., (1987) 515.
8. G. W. Graff, *Ceramics: Primed for a Broader Industrial Role*, Chem. Eng., (1983) 14.
9. D. A. Jones, *Principles, Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing NY., (1992) 85.
10. H. Wroblowa, V. Brusic, J. O'M Bockris, *J. Phys. Chem.* 75, (1971) 2823.
11. P. G Harris et. al., *Soldering & Surface Mount Tech.*, 10, 3 (1908) 38-52.
12. K. Wassink, *Soldering in electronics*, 2nd ed.,

- (1989) 149-159.
13. F. G. Yost, F. M. Hosking, D. R. Frear, *The Mechanics of Solder Alloy, Wetting, Spreading*, NY, Van Nostrand, (1993).
 14. D. R. Frear, W. B. Jones, K. R. Kinsman, *Solder Mechanics*, TMS, (1991).
 15. J. Y. Park, C. S. Kang, J. P. Jung, *J. Electron. Mater.*, 28 (1999) 1256.
 16. I. Artaki, A. M. Jackson, P. T. Vianco, *J. Electron. Mater.*, 23 (1994) 757.
 17. C. Lea, *A Scientific Guide to Surface Mount Technology*, Electrochemical Publications, (1988).