

Sn-0.7wt%Cu-Xwt%Re 솔더의 특성에 관한 연구

노보인 · 원성호¹ · 정승부*

성균관대학교 신소재공학부, ¹성균관대학교 마이크로전자패키징 사업단

Study on Characteristics of Sn-0.7wt%Cu-Xwt%Re Solder

Bo-In Noh, Sung-Ho Won¹ and Seung-Boo Jung*

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University Suwon, 440-746, Korea

¹Micro Electronic Packaging Consortium, Sungkyunkwan University Suwon, 440-746, Korea

초 록: 본 연구에서는 시차주사열량법, 젖음성 시험기, 비커스 경도계와 인장 시험기를 이용하여 Sn-0.7wt%Cu-Xwt%Re(X=0.01~1.0) 솔더의 특성에 관하여 평가하였다. 희토류 금속의 함량이 증가함에 따라 솔더의 용융 온도가 약간 상승하는 경향을 나타내었으나 0.01~1.0%의 희토류 금속이 첨가된 범위에서는 233.9~234.7°C의 작은 용융 온도 범위를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 솔더의 젖음성 시험 결과로부터 Sn-0.7Cu-0.1Re 솔더의 젖음성이 다른 솔더보다 우수한 것을 확인할 수 있었으며, Sn-0.7Cu-0.1Re 솔더의 젖음성이 Sn-0.7wt%Cu-0.01wt%P 솔더보다 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한 희토류 금속의 함량이 증가할수록 솔더의 경도와 인장 강도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, the properties of Sn-0.7wt%Cu-Xwt%Re(X=0.01~1.0) solder were investigated by using DSC(differential scanning calorimetry), wetting balance, vickers hardness and tensile testers. The melting temperature of solder was increased with increasing the contents of rare earth element, and the melting temperature range of Sn-0.7Cu-(0.01~1.0)Re solder was 233.9~234.7°C. The wettability with Sn-0.7Cu-0.1Re solder was higher than that of Sn-0.7Cu-0.01Re and Sn-0.7Cu-1.0Re solders, and the wettability of Sn-0.7Cu-0.1Re solder was higher than that of Sn-0.7wt%Cu-0.01wt%P solder. Also, the hardness and tensile strength of solder were increased with increasing the contents of rare earth element.

Key words: Rare earth element, Wettability, Hardness, Tensile strength

1. 서 론

솔더(solder)는 칩과 기판을 연결시켜 전류를 통하게 하며 기계적인 결합 역할을 하는 중간 매개체이다. 현재까지 전자부품실장에 사용되고 있는 Sn-Pb계 솔더는 취급의 용이성, 낮은 가격 및 솔더 재료로서의 우수한 특성(기계적 및 전기적 특성, 접합성 등) 때문에 전기전자 업계에서 가장 널리 이용되어 왔다. 그러나 Pb의 인체에 대한 유해성과 환경보존적인 관점에서 Pb의 사용을 제한하는

분위기가 범세계적으로 일어나고 있다.^{1,2)} 이러한 추세에 따라 미국의 경우, 산업체, 대학, 국립연구기관 등이 참여한 무연 솔더 국가 프로젝트를 수행하였고 EU의 경우, WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)에서 2006년부터 전자제품에 납의 사용을 전면적으로 규제한다고 발표하였으며, 가까운 일본의 경우도 각 전자제품업체(Hitachi, Panasonic, Toshiba, Fujitsu, Sony 등)마다 제품에 있어서 무연화를 추진해가고 있는 실정이다.³⁾ 2000년에는 미국의 NEMI (The National

*Corresponding author
E-mail: sbjung@skku.ac.kr

Electronics Manufacturing Initiative)에서 Sn-Pb 솔더 대신 리플로어 솔더링에 적합한 솔더로 Sn-Ag-Cu계 솔더를, 웨이브 솔더링에는 Sn-Cu계 솔더를 대체하는 것을 제안하였다.^{4,6)}

무연 솔더의 표준적인 합금으로는 거의 Sn-Ag(-Cu)계를 중심으로 보급이 되어 왔고 Bi나 In을 첨가한 Sn-Ag계나 Sn-Zn계에 대해서도 꾸준한 연구 개발이 필요하게 되었다. 또한 솔더 페이스트에 관해서는 젖음성이 향상되어 Sn-Ag-Cu계는 거의 Sn-Pb계 솔더와 동등 수준까지도 도달하였고 Sn-Zn계도 대기중에서 플로우 솔더링이 가능한 상태까지 개선이 되었다.

Sn-Cu계 솔더는 공정점이 Sn-0.75wt%Cu 조성에서 227°C로 비교적 높지만, 비교적 경제적인 면에서 플로우 솔더링용으로 부족함이 없는 합금이다. 회토류 금속은 금속간 화합물의 성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 또한 회토류 금속은 다양한 합금의 미세 조직과 특성을 향상시키는데 사용되어 왔다.^{7,9)}

따라서, 본 연구에서는 Sn-0.7wt%Cu 솔더에 소량의 회토류 금속을 첨가한 새로운 솔더를 제조하고 솔더의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

솔더 합금은 질소 분위기하에서 전기로를 이용하여 700°C 온도에서 1시간을 용융시켰다. 주조된 솔더 합금은 200°C 온도에서 24시간 어닐링을 시킨 후 솔더의 용융점을 확인하기 위해 온도 구간 25°C~300°C, 승온 속도 10°C/min의 조건으로 시차 주사열량법(differential scanning calorimetry, 이하 DSC, Seiko Co.)를 이용하여 측정하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 회토류 금속의 성분비를 나타낸다. 회토류 금속은 세륨(cerium), 란탄(anthanum), 프라세오디움(parseodymium)과 네오디움(neodymium)이 각각 Table 1에 제시된 함유량의 성분비로 구성되어 있다. 이러한 회토류 금속의 첨가량을 0.01~1.0wt%로 변화시키면서 솔더를 제조하였다.

솔더의 젖음성 시험은 MIL-STD-883D 조건에 따라 솔더 젖음성 시험기(Rhesca. Co. Ltd. SAT-5100)을 이용하여 실험을 실시하였다. 시편은 10vol% H_2SO_4 + 90vol% CH_3OH 용액으로 산세처

Table 1. Composition of rare earth element

금속명	함유량 (%)	첨가량 (wt%)
Ce	0.006048	0.01~1.0
La	0.00237	
Pr	0.000404	
Nd	0.001177	

Table 2. Characteristics of flux

종류	비중(25°C)	고형분(%)
플럭스 A	0.818	15
플럭스 B	0.795	3.3

리하여 표면의 산화피막을 제거하였다. Table 2는 젖음성 시험에 사용된 플럭스의 특성을 나타낸다. 젖음성 시험에 사용한 시편은 7.0×30.0×0.2 mm 크기의 Cu 기판이며 침적 속도 10 mm/sec, 침적 시간 10초, 침적 길이 5 mm의 조건으로 실시하였다.

솔더의 경도는 하중 50 gf, 속도 10 mm/sec, 시간 10초의 조건으로 비커스 경도계를 이용하여 측정하였다. 솔더의 인장 강도는 ASTM 규격에 따라 시편을 가공한 후 초당 196 Kgf의 하중에서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

솔더 합금의 주조 후, 솔더의 용융점을 측정한 결과 회토류 금속의 함량이 증가함에 따라 솔더의 용융 온도가 약간 상승하는 경향을 확인할 수 있었으나, 0.01~1.0wt%의 회토류 금속이 함유된 범위에서는 233.9~234.7°C의 작은 용융 온도 범위를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

솔더링 과정을 금속학적으로 보면 용융 솔더와 모재와의 접촉, 솔더와 모재간의 젖음 및 솔더와 모재간의 고상-액상 반응(모재의 용융, 반응층 형성, 솔더 성분의 확산)으로 나눌 수 있다. 젖음성이란 고체 표면 위의 액체가 퍼지는 정도를 나타내는 금속 표면의 성질로 금속의 종류, 플럭스의 종류 및 금속 표면의 오염물이나 표면 거칠기의 상태 등에 의해서 변화한다. 아래 식은 일반적인 용융 솔더와 기판 계면과의 평형 관계를 나타낸다.¹⁾

$$\gamma_{sf} = \gamma_{sf} + \gamma_{lf} \cos \theta$$

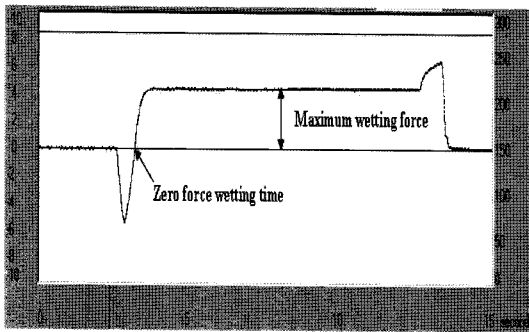


Fig. 1. Schematic of wetting balance test

위 식에서 γ_{sr} 은 기판과 플럭스와와의 표면 장력, γ_{sl} 은 기판과 솔더와의 표면 장력, γ_{lr} 은 솔더와 플럭스와와의 표면 장력을 나타내며 θ 는 젖음각을 나타낸다.

Fig. 1은 솔더 젖음성 시험에서의 젖음력과 젖음 시간에 대한 곡선의 예를 보여준다.

플럭스는 송진이 주성분으로 구성되어 있고 염소, 불소, 브롬 할로겐 활성화제가 소량 함유되어 있다. 플럭스는 모재의 표면 산화막을 제거함으로써 솔더링성을 향상시키고 모재의 표면 장력을 감소시켜 젖음성을 향상시킨다. 또한 플럭스는 모재의 재산화화를 방지하는 역할을 한다. Fig. 2는 Sn-0.7wt%Cu-0.01wt%Re 솔더를 이용하여 플럭스 종류에 따른 젖음력과 젖음력이 0일 때의 젖음 시간을 비교한 결과이다. 일반적으로 젖음성을 평가할 때 젖음력이 높고 젖음 시간이 짧을수록 상대적으로 젖음성이 우수하다고 판단할 수 있다. Fig. 2(a)의 결과로부터 용융 온도 240°C 온도 구간에서는 낮은 젖음력을 나타내나 250°C 이후에 솔더의 젖음력이 크게 향상되는 결과를 확인할 수 있다. 이는 솔더의 용융점이 230°C 부근의 온도 구간을 갖고 있기 때문에 약 10°C 차이내의 용융 온도에서는 낮은 젖음력을 나타내는 것으로 사료된다. Fig. 2(b)로부터 솔더의 용융 온도가 증가할수록 솔더의 젖음 반응에 소요되는 젖음 시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 높은 젖음력을 나타낼수록 젖음 시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 플럭스에 함유된 계면 활성화제나 기타 첨가제가 솔더와 계면의 활성화도에 영향을 미치는 요소이지만, Fig. 2(b)로부터 플럭스에 함유된 고형분의 양이 많을수록 젖음력은 크게 향상되고 젖음 시간은 감

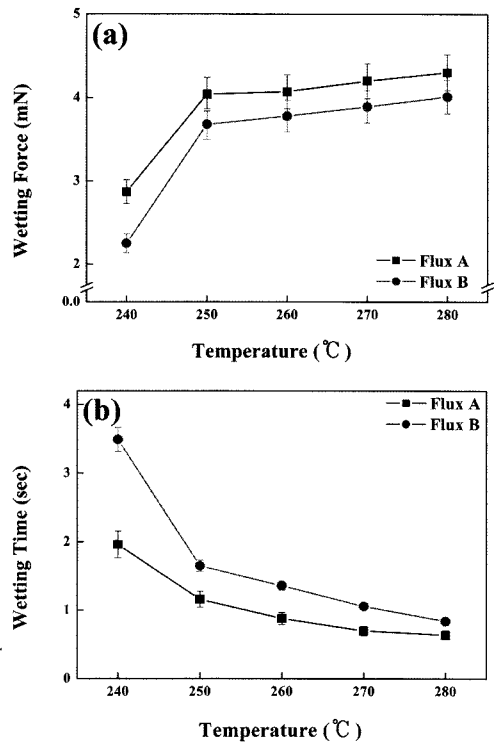


Fig. 2. Result of wettability with Sn-0.7Cu-0.01Re solder: (a) wetting force and (b) zero force wetting time

소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 플럭스에 함유된 고형분이 솔더와 기판 사이의 표면 장력을 감소시키기 때문이라 사료된다. 이러한 높은 솔더의 젖음력은 솔더와 기판 사이의 젖음각을 감소시킬 것으로 예상된다.

Fig. 3은 플럭스 A를 이용하여 각각의 솔더에 대한 젖음력과 젖음 시간을 측정된 결과이다. Sn-0.7Cu-0.1Re 솔더의 경우, 모든 온도 구간에서 Sn-0.7Cu-0.01P 솔더의 젖음력보다 우수한 것을 확인할 수 있다. 다른 두 솔더의 경우도 240°C 온도 구간을 제외하고는 Sn-0.7Cu-0.01P 솔더의 젖음력보다 우수한 것을 확인할 수 있다. 회토류 금속은 큰 크기의 원자를 가지고 있어 벌크에 용해되기 어렵기에, 결정 입계(grain boundary)에 편석되기 쉽다. 이러한 회토류 금속의 편석은 입계 에너지와 표면 장력을 감소시켜 젖음성을 향상시킨다고 보고되어 왔다.⁹⁾ 솔더의 젖음력이 0일 때의 젖음 시간은 Sn-0.7Cu-0.1Re 솔더가 240°C 온도 구간에서 Sn-0.7Cu-0.01P 솔더보다 짧은 것을 제외하고는

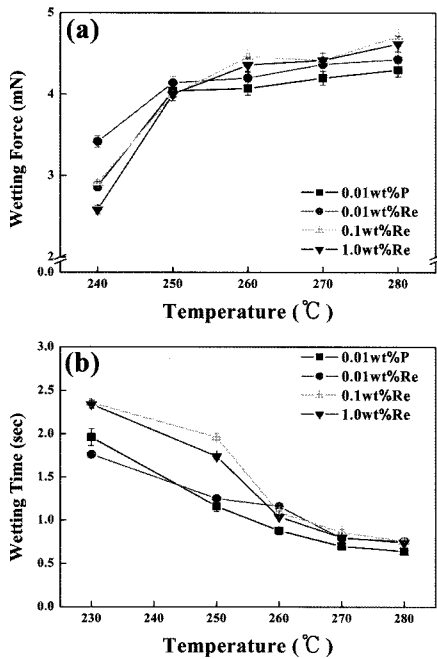


Fig. 3. Result of wettability Sn-0.7Cu-XRe solder with Flux A: (a) wetting force and (b) zero force wetting time

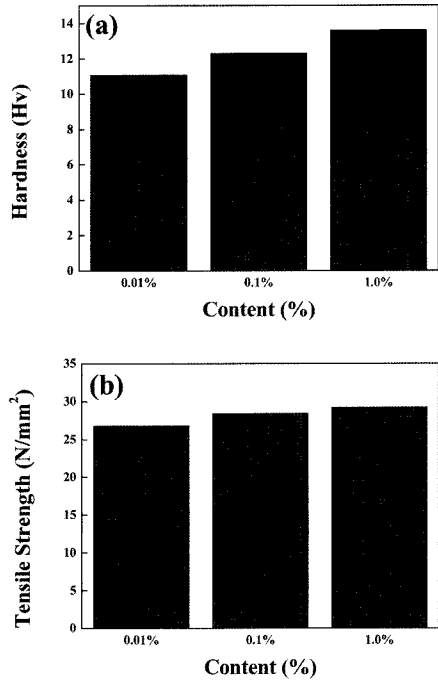


Fig. 4. Result of Sn-0.7Cu-XRe solder: (a) hardness and (b) tensile strength

Sn-0.7Cu-0.01P 솔더보다 젖음 시간이 긴 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 회토류 금속이 증가할수록 용융 솔더 표면에 산화막이 형성되기 유리하기 때문이라고 사료된다. 젖음성 평가를 젖음력 관점에서 판단할 경우 Sn-0.7Cu-0.1Re 솔더의 젖음력이 Sn-0.7Cu-0.01P 솔더의 젖음력보다 높기에 상대적으로 우수한 젖음성을 가지는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 회토류 금속의 함유량에 따른 솔더의 경도와 인장 강도에 대한 실험 결과이다. 회토류 금속의 함유량이 증가할수록 솔더의 경도와 인장 강도가 확연하게 증가하는 것은 아니지만 소량의 회토류 금속을 첨가함으로써 약간의 증가를 확인할 수 있다. 이는 솔더내의 회토류 금속의 분산강화 효과에 의해 솔더의 경도와 인장 강도가 증가하는 것이라 사료된다. 또한 회토류 금속은 조잡한 생성물(coarse compound)의 형성을 감소시킴으로써 회토류 금속이 첨가된 합금의 기계적 특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.⁷⁾

Fig. 5는 젖음성 시험 시편을 이용한 솔더의 용융 온도에 따른 Sn-0.7Cu-0.01Re 솔더와 Cu 기판 사이에 형성된 금속간 화합물의 형상을 보여준다.

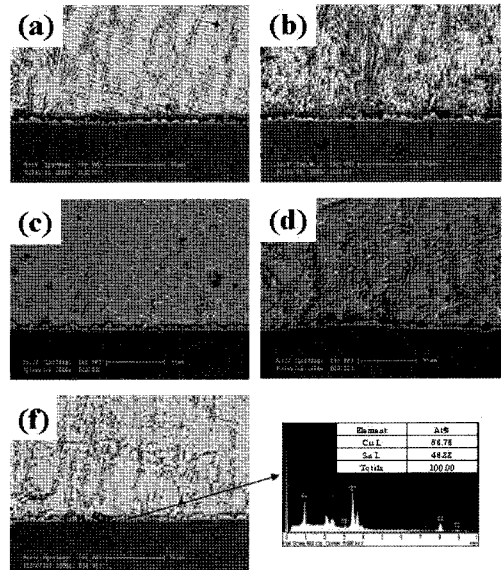


Fig. 5. Cross-sectional SEM image of Sn-0.7Cu-0.01Re solder with Cu substrate: (a) 240°C, (b) 250°C, (c) 260°C, (d) 270°C and (e) 280°C

EDS 분석 결과, Cu 기판과 솔더 계면에 형성된 금속간 화합물은 53.78 at.% Cu와 46.22 at.% Sn으로

형성된 Cu_6Sn_5 임을 확인할 수 있다. 금속간 화합물의 두께는 대략 $1 \mu m$ 로 형성되었으며 솔더의 용융 온도에 따른 금속간 화합물의 성장에 대한 뚜렷한 경향은 확인되지 않았다. 또한 희토류 금속의 첨가량에 따른 금속간 화합물의 두께 변화가 거의 없는 것으로 판단되며, 희토류 금속을 첨가함으로써 금속간 화합물의 성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

현재 희토류 금속은 특수 합금 분야, 희토류 금속 화합물은 촉매의 분야, 희토류 금속 산화물은 무기 재료와 형광체 분야에서 주로 이용되고 있다. 금속이나 화합물로 쓰일 때에는 희토류 원소가 서로 유사한 화학적, 금속적 성질을 가지고 있으므로 혼합물로 쓰이는 경향이 있지만, 무기 재료 분야에서는 희토류의 원소 내지는 특정 화합물이 지니고 있는 전자적 특성, 광학적 특성, 핵적 특성 등의 특징이 있는 물리 특성이 이용되므로 고순도의 재료가 쓰이는 경우가 많다. 그러나 현재 희토류 금속이 첨가된 솔더에 대한 연구는 미미한 상황이다. 이에 본 연구에서는 Sn-0.7Cu 솔더에 희토류 금속(Ce, La, Pr, Nd)을 첨가하여 솔더의 특성을 평가하였다. 솔더의 젖음성의 경우, 0.1%의 희토류 금속을 첨가한 솔더의 젖음성이 Sn-0.7Cu-0.01P 솔더의 젖음성보다 우수한 것을 확인할 수 있다. 희토류 금속의 분산강화 효과에 의해 희토류 금속의 함량이 증가할수록 솔더의 경도와 인장 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 희토류 금속의 첨가로 인해 솔더와 기판 사이에 형성된 금속간 화합물의 성장을 억제하는 것을 확인할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부 부품소재기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Abtew and G. elvaduray, "Lead-free Solders in Microelectronics, Mater. Sci. Eng., 27, 95-141 (2000)
2. K. Zeng, K. N. Tu, "Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology, Mater. Sci. Eng. R, 38, 55-105 (2002)
3. KMJA, Lead free soldering, SAMSUNG BOOKS, (2004).
4. C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law and L. Wang, "Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions, Mat. Sci. Eng. R, 44, 1-44 (2004)
5. D. Q. Yu, J. Zhao and L. Wang, "Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements" J. Alloy. Compd., 376, 170-175 (2004)
6. D. Q. Yu, H. P. Xie and L. Wang, "Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn-Zn-Cu solders with Cu substrate, J. Alloy. Compd., 385, 119-125 (2004)
7. L. Meng and X. L. Zheng, "Overview of the effects of impurities and rare earth elements in Al-Li alloys" Mater. Sci. Eng. A 237, 109-118 (1997)
8. R. M. Wang, Y. G. Song and Y. G. Han, "Effect of rare earth on the microstructures and properties of a low expansion superalloy" J. Alloy. Compd. 311, 60-64 (2000)
9. L. Wang, D. Q. Yu, J. Zhao and M. L. Huang, "Improvement of wettability and tensile property in Sn-Ag-RE lead-free solder alloy" Mater. Lett. 56, 1039-1042 (2002)