

論 文

Sn-Bi-Ag계 땜납과 Cu기판과의 젖음성, 계면 반응 및 기계적 성질에 관한 연구

서윤종* · 이경구** · 이도재

A Study on Wetting, Interfacial Reaction and Mechanical Properties between Sn-Bi-Ag System Solders and Cu Substrate

Youn-Jong Seo*, Kyung-Ku Lee** and Doh-Jae Lee

Abstract

Solderability, interfacial reaction and mechanical properties of joint between Sn-Bi-Ag base solder and Cu-substrate were studied. Solders were subjected to aging treatments to see the change of mechanical properties for up to 30 days at 100°C, and then also examined the changes of microstructure and morphology of interfacial compound. Sn-Bi-Ag base solder showed about double tensile strength comparing to Pb-Sn eutectic solder. Addition of 0.7wt%Al in the Sn-Bi-Ag alloy increase spread area on Cu substrate under R-flux and helps to reduce the growth of intermetallic compound during heat-treatment. According to the aging experiments of Cu/solder joint, interfacial intermetallic compound layer was exhibited a parabolic growth to aging time. The result of EDS, it is supposed that the soldered interfacial zone was composed of Cu₆Sn₅.

(Received October 30, 1996)

1. 서 론

땜납은 전자 제품의 제조 과정에서 전자 부품의 전기적 접촉을 부여하고 물리적으로 지지하는 역할을 하는 합금이며, 현재 전자 산업에서 가장 널리 사용하고 있는 땜납은 60Sn-40Pb계이다[1]. 60Sn-40Pb계 합금이 땜납으로 널리 사용되는 이유는 Cu기판과의 젖음성(wettability)이 좋고 물리적, 기계적 성질이 좋을 뿐만 아니라 비교적 낮은 융점(183°C)을 지니고 있어 전자 부품의 소자를 패키징(packaging)하는데 이용이 가능하기 때문이다. 그러나 최근 전자 장비의 고기능화, 소형화, 복합화의 추세로 전자 부품의 납땜에 관계되는 많은 문제점이 대두하게 되었으며, 이러한 문제점은 땜납과 기판과의 불충분한 젖음에 기인한 결함 및 사용상의 결함(thermal fatigue & corrosion)과 폐기처분하였을 경우의 납(Pb)에 의한 환경 오염 등으로 크게 대별 할 수 있으며, 장차의 문제로는 납이 포함되지 않은 땜납과 SMT(surface mount technology)기법

과 같이 특수한 목적에 응용할 수 있는 땜납의 개발이 라고 할 수 있다. 지금까지 납이 함유되지 않은 땜납에 대한 개발은 Sn-Bi[2], Sn-Ag[3] 및 Sn-In[4]등의 공정 조성에 제 3원소를 첨가함으로써 땜납의 미세 조직 및 융점, 물성을 개선하는 연구가 주로 행해지고 있으며, 특허권 획득을 위한 합금 조성의 선택에도 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 지금까지 국내외에 발표된 특허의 범위에 들어 있지 않는 삼원계 Sn-Bi-Ag계 땜납 합금을 선택하여 Si, Al, In의 첨가에 따른 땜납의 미세 조직 및 납땜성을 관찰하였다. 제조된 땜납의 납땜 특성은 퍼짐성 측정법(area of spread test)으로 관찰하였고, 인장 시험을 통하여 땜납과 기판과의 기계적 성질을, SEM, EDX분석을 통하여 계면 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

기판으로 사용한 Cu판은 순도 99.7%의 무산소 동

전남대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University)

*광주 · 전남지방 중소기업청(Kwangju Chonnam Regional Small and Medium Business office)

**한려산업대학교 제철금속공학과(Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo Sanup University)

판으로서 $10 \times 10 \times 0.8$ mm(가로 × 세로 × 두께)의 크기로 사용하였으며, 연마를 통하여 표면을 세척하였고 기판 표면의 산화 피막은 $10\% H_2SO_4$ 용액중에서 침지하여 제거하였다. 연마를 하지 않고 Cu판을 세척한 경우에는 H_2O_2 1.6 mol, H_2SO_4 1.7 mol, H_2O 5 mol 용액에 Cu판을 5분간 유지함으로서 제조 과정에서 발생한 Cu판 표면의 압연 결함 및 표면에 부착된 불순물을 제거하였다.

땡납으로 사용될 합금은 90Sn-6.9Bi-3.1Ag(wt%)계 조성으로 국내외의 특허 범위에 들어 있지 않은 조성이며, 땡납의 미세 조직 개선 및 기계적 성질 향상을 위하여 0.1Si, 0.7Al, 2In을 각각 첨가하였다. 납땜용으로 사용할 땡납 합금은 순도가 99.9%이상인 각각의 원소를 적정 무게비로 장입하여 아르곤 분위기 중에

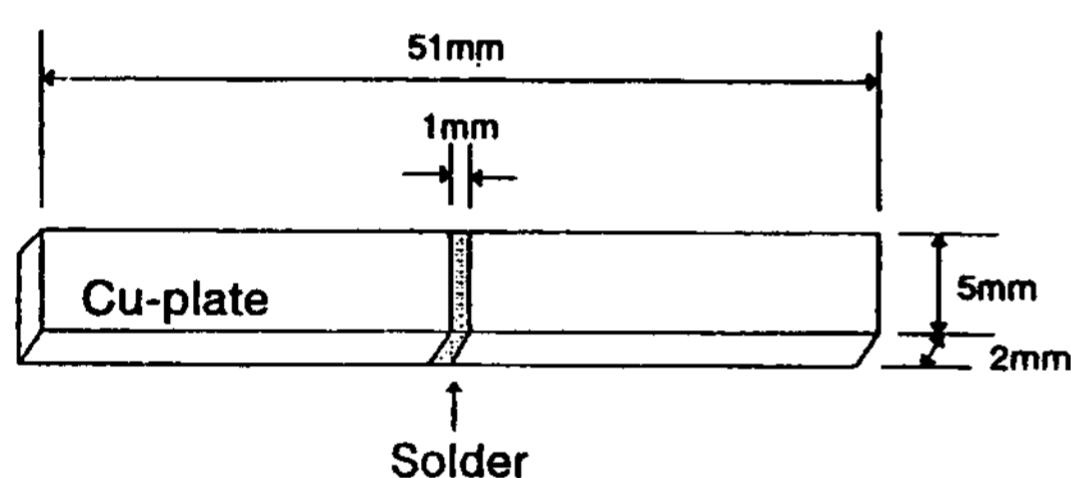


Fig. 1. The shape of tensile specimen for joint strength test.

서 합금화하였다. 이와 같이 제조된 땡납 합금은 DSC분석을 통하여 융점을 확인하였으며 시료의 준비는 Lee[5]의 방법으로 하였다. 납땜성을 평가하기 위한 퍼짐성 측정은 목적 온도로 가열된 가열판에 전처리된 Cu판과 땡납을 올려놓고 입체 현미경을 사용하여 퍼짐이 진행중인 면적을 연속적으로 촬영하였다. 퍼짐 면적의 측정은 구적계를 사용하여 mm^2 까지 측정하였으며, 퍼짐원의 직경을 측정한 후 면적을 계산하고 구적계의 측정 결과와 비교 검토하였다. 제조된 땡납과 Cu기판의 계면에서 일어나는 계면 거동을 검토하기 위해서는 $100^\circ C$ 와 $150^\circ C$ 에서 유지 시간을 달리하여 열처리한 후 시편의 계면 반응층 두께를 분석하여 열처리시 나타나는 계면 반응을 검토하였으며, 계면에서 생성되는 화합물도 분석하였다. 제조된 땡납과 Cu기판과의 납땜에 따른 물성특성은 Fig. 1과 같은 시험편에 맞게 인장 시험편을 제조하여 cross head speed 3×10^{-1} mm/min로 인장하여 측정하였다.

3. 실험 결과

3. 1 DSC 분석

Fig. 2-a는 본 실험에서 제조된 90Sn-6.9Bi-3.1Ag 조성의 DSC분석 결과로 1차 흡열피크는 상태도의 공정

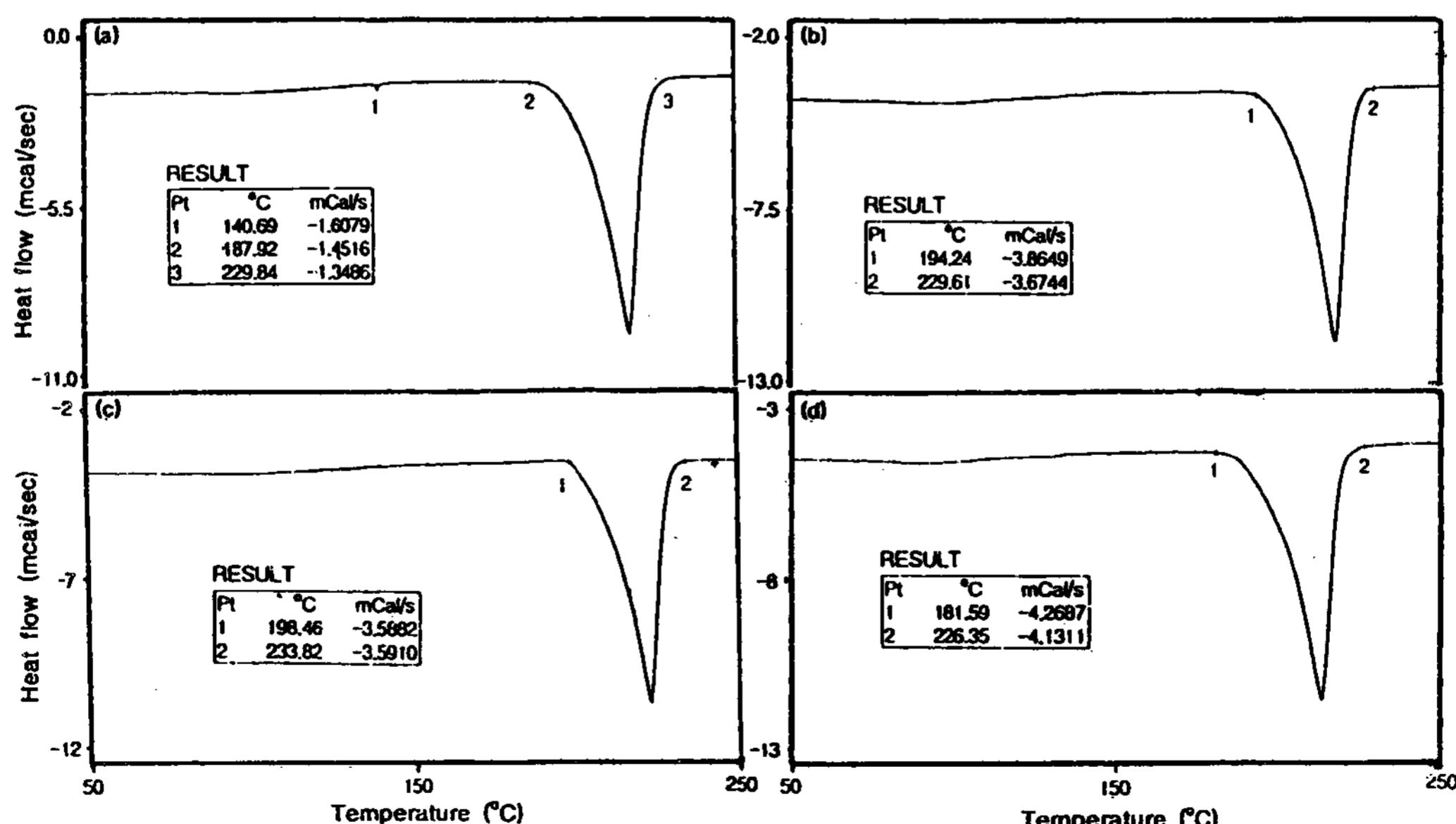


Fig. 2. The DSC result of 90Sn-6.9Bi-3.1Ag(a), 90Sn-6.9Bi-3.0Ag-0.1Si(b), 89.4Sn-6.85Bi-3.05Ag-0.7Al(c) and 88.2Sn-6.77Bi-3.05Ag-1.98In(d) solder.

선 온도 부근인 141°C에서 미약하게 나타남을 알 수 있다. 상기 조성의 합금이 상태도에서 공정상을 갖지 않음에도 불구하고 141°C에서 흡열량의 변화가 나타난 이유는 합금 제조시 불균일하게 합금화된 땜납이 DSC분석시 승온 과정에서 고상 반응이 진행된 것으로 판단되며, 2차 흡열피크는 공정선 온도에서 시작하여 액상선 온도에서 종료하였음을 알 수 있다. Fig. 2-b는 2-a의 조성에 Si가 0.1% 첨가된 경우로, Si가 첨가되면, 용해 범위가 약 6°C 좁아지고, 1차 흡열피크가 약 5°C 정도 상승함을 알 수 있으며, Fig. 2-a에서 나타난 141°C의 흡열피크는 나타나지 않았다. Fig. 2-c는 Al이 0.7% 첨가된 경우로 Al의 첨가에 의해 용해 온도가 약 11°C정도 상승하고, 용해 범위가 약 6°C 좁아지며, In을 2%첨가한 경우에는(2-d) 용해 온도가 하강하고 용해 범위가 넓어짐을 알 수 있다. 공정선과 액상선의 온도 범위가 넓어지면 납땜후 응고가 진행되면서 미세 조직의 조대화를 촉진하여 기계적 성질을 저하시킬 수 있기 때문에 제조된 땜납의 용점이 현재 사용중인 땜납의 온도(183°C)와 비슷하다고 해서 유리한 것은 아니며, 공정선-액상선의 온도 범위(응고 온도 범위)가 적은 땜납의 조성을 선택하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

3.2 납땜 특성 평가

Fig. 3은 제조된 땜납의 납땜 특성 평가를 위해 10% H_2SO_4 용액으로 처리된 Cu판에 땜납을 올려놓고 가열하면서 펴짐성을 평가한 결과로 용제는 R-형(robin flux)을 사용하였으며 납땜 온도는 220°C이다. 그럼에서 펴짐 면적은 시간에 따라 서서히 증가하여 약 30초가 경과한 후에야 평형에 이르렀다. 펴짐 면적이 평형

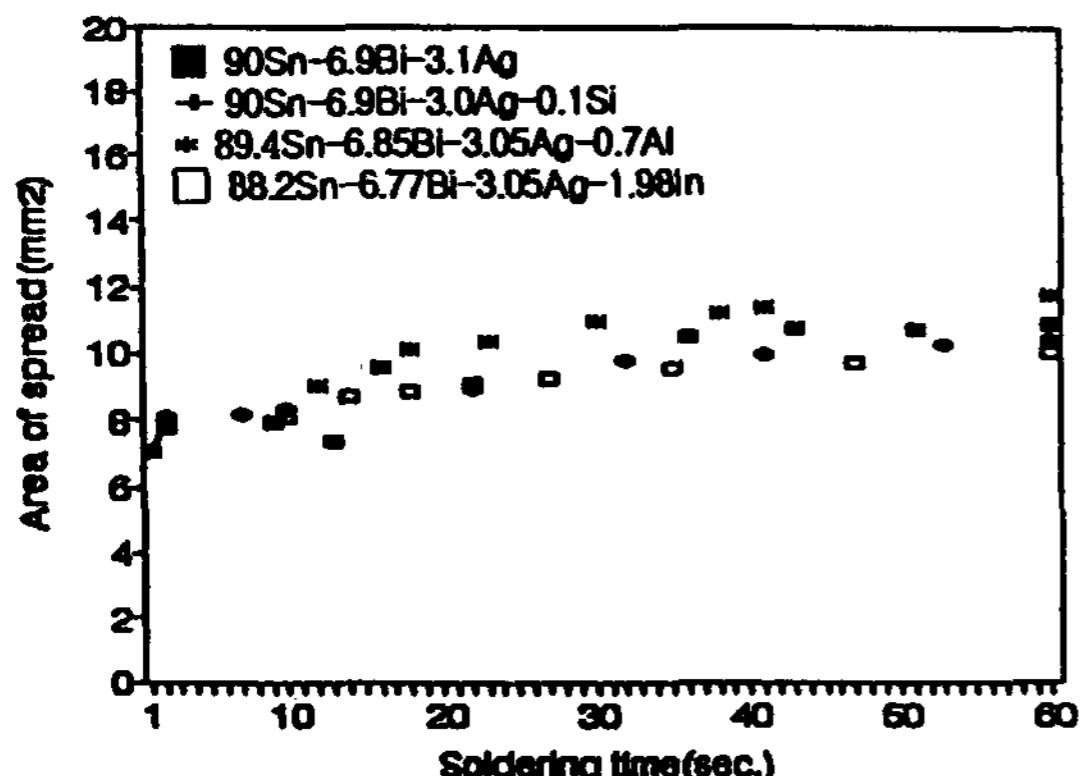


Fig. 3. The solderability expressed as area of spread after 10% H_2SO_4 and R-flux treatment on Cu plate.

에 도달한 후의 납땜 특성을 비교해 보면 90Sn-6.9Bi-3.1Ag조성에 Si(0.1wt%)가 첨가되면 납땜성이 4.5%정도, In(2wt%)의 경우에는 약 9.7% 저하되며, Al(0.7 wt%)의 경우에는 약 5.5%가 개선됨을 알 수 있으며, 첨가 원소에 따라 납땜성은 커다란 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 실험 조건과 모두 동일하며, 용제만을 R형 용제에 0.2%염화물이 함유된 RMA(rosin mild activated flux)형으로 달리하여 실험한 결과로, 90Sn-6.9Bi-3.1Ag 조성에 Si(0.1%)가 첨가되면 펴짐성이 9.7 %, Al(0.7%)의 경우에는 약 10.13%, In(2%)의 경우에는 약 2.4%가 감소하는 것으로 나타났다. 전반적으로 RMA형 용제를 사용한 경우가 R형 용제를 사용한 경우보다 18~28%정도 납땜 특성이 개선되었으며, R형 용제를 사용한 경우 펴짐 면적이 평형에 도달하는데

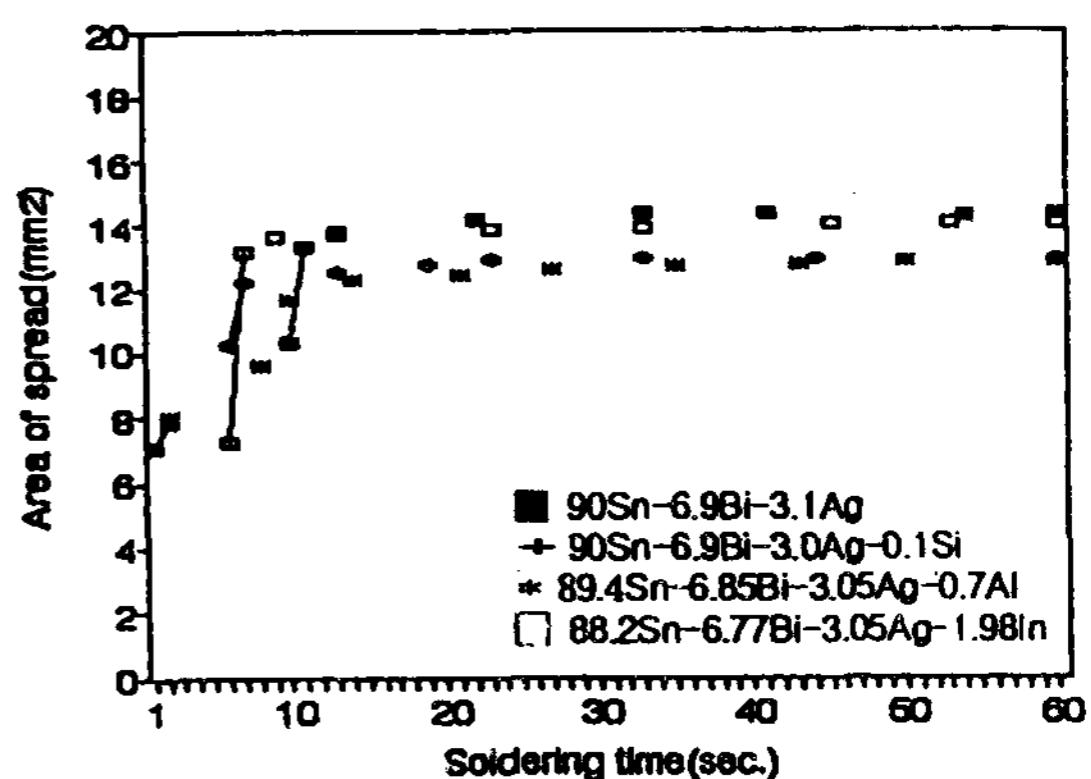


Fig. 4. The solderability expressed as area of spread after 10% H_2SO_4 and RMA-flux treatment on Cu plate.

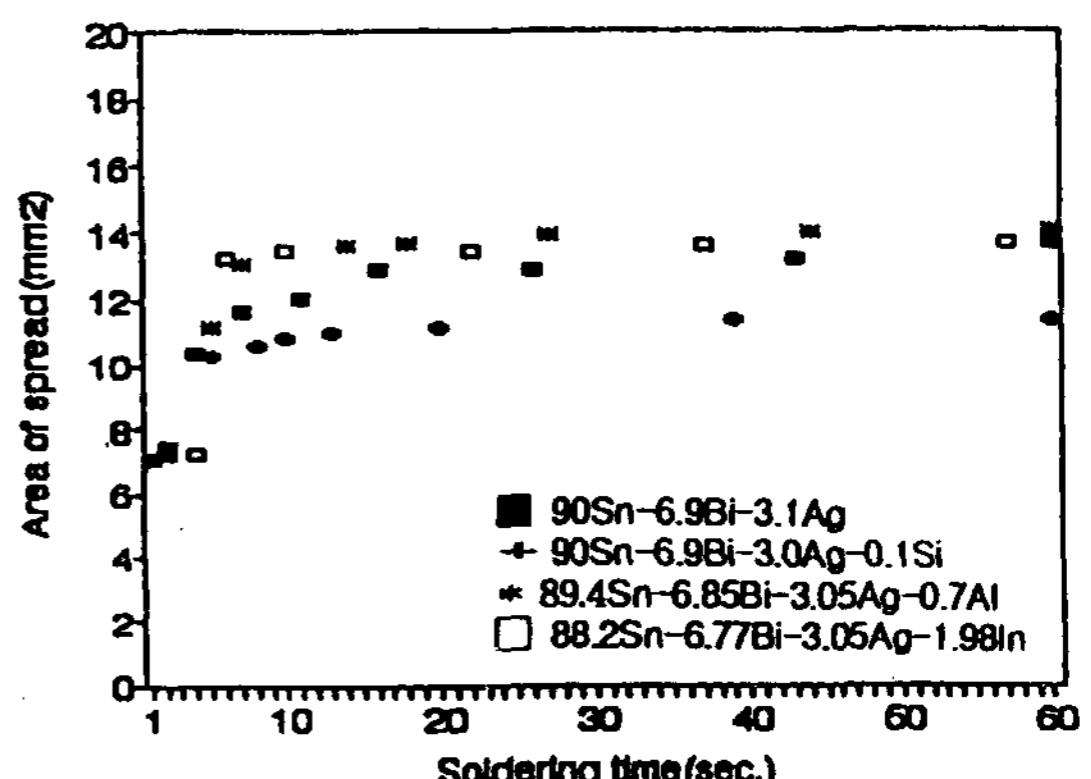


Fig. 5. The solderability expressed as area of spread after etched at H_2O_2 1.6 mol+ H_2SO_4 1.7 mol + H_2O 5 mol solution and R-flux treatment on Cu plate.

30초 소요되었으나 RMA용제를 사용한 경우에는 지체 없이 퍼짐 면적이 평형에 이르는데 이는 RMA형 용제에 포함되어 있는 염화물(chloride)이 용제의 활성을 증가시켜서 Cu판 표면의 산화 피막이 용이하게 제거되어 고상과 기상간의 계면 에너지(γ_{sv}) 증가를 가져오기 때문에 납땜성이 개선되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Cu판 표면의 압연 결함 제거를 위한 연마 과정 등의 전처리 과정을 생략하기 위해 Cu판을 H_2O_2 1.6 mol, H_2SO_4 1.7 mol, H_2O 5 mol의 용액중에 침지하여 표면의 결함 및 산화 피막을 제거한 후 R형 용제를 사용하여 220°C 온도에서 퍼짐 면적을 측정한 결과이다. 전반적으로 퍼짐 면적은 Fig. 3보다 약 16~25%정도 증가하였음을 알 수 있는데, 이는 세척 용액으로 시약을 사용할 경우 Cu판에 표면 거칠기(surface roughness)가 발생하기 때문이며, 표면 거칠기가 젖음성에 어떠한 영향을 미치는지를 정확하게 예측하는 방법은 없으나 Zisman에 따르면[6] 거친 표면에서 접촉각은 $\cos\theta=r(\gamma_{sv}-\gamma_s/\gamma_v)$ 를 만족한다고 하였다(r: 진표면적과 표면 거칠기가 없을 때의 표면적 비). 이식을 검토해 보면 θ 가 90°이하일 때는 표면 거칠기에 의해 젖음성이 개선되고 θ 가 90°보다 크면 표면 거칠기가 젖음성을 방해한다는 것을 의미하므로 본 실험의 경우 θ 가 90°이하이므로 표면 거칠기가 젖음성을 도와주는 것으로 예상된다. 이와 같이 퍼짐 면적 측정에 의한 납땜성은 용제 및 기판의 표면 조건, 땜납의 양에 따라 변하기 때문에 상대적인 평가 방법으로 유용

할 뿐 절대값을 제시하지 못할 것으로 판단된다.

Fig. 6은 Fig. 4와 동일한 조건에서 측정한 퍼짐 면적과 Mei의 방법[7]에 기인하여 계산한 접촉각, 납땜면을 수직으로 절단하여 측정된 접촉각을 비교한 결과이다. Mei에 따른 접촉각 계산식은 $\sin 2\theta=2/(L/2h)+(2h/L)$ 로 접촉각은 납땜후 응고된 시료의 높이(h)와 퍼진 땜납의 지름(L)을 측정함으로서 계산할 수 있다. 그럼에서 퍼짐 면적이 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있으며, 계산값과 측정값에 차이가 있음을 알 수 있다. 접촉각은 Al이 첨가된 경우를 제외하고는 30도 이하의 낮은 값을 나타내었으며, 이러한 정도의 젖음성을 보이면 실제 제조 공정에 응용이 가능한 것으로 간주되고 있다. Fig. 6에서 계산값과 측정값에 오차가 나타나는데 이는 땜납의 응고에 따른 수축과 접촉각 측정에 따른 오차로 판단되며, 이러한 방법으로 구한 접촉각은 절대적인 값은 나타낼 수 없으나 상대적인 비교값으로는 유용할 것으로 판단된다.

3.3 땜납과 Cu판과의 계면 반응

Photo 1-a는 90Sn-6.9Bi-3.1Ag 조성의 땜납과 Cu판

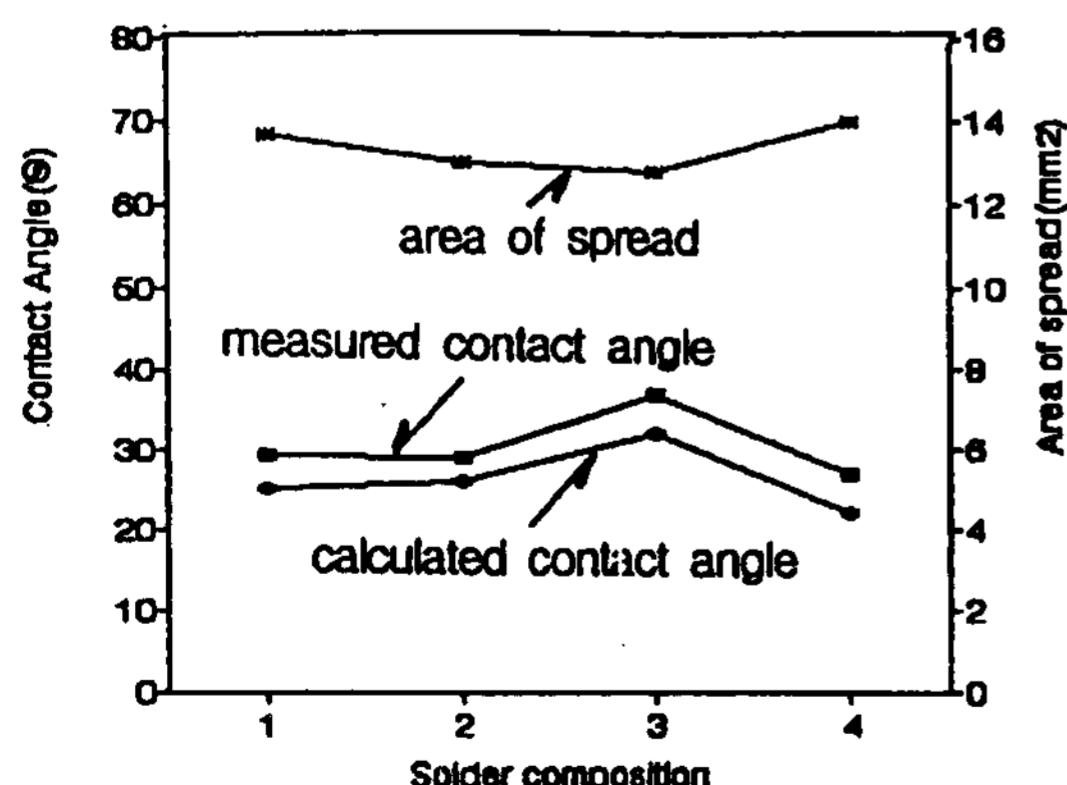


Fig. 6. The relation of spread area and contact angle of 90Sn-6.9Bi-3.1Ag(#1), 90Sn-6.9Bi-3.0Ag-0.1Si(#2), 89.4Sn-6.85Bi-3.05Ag-0.7Al(#3) and 88.2Sn-6.77Bi-3.05Ag-1.98In(#4)solder after 10% H_2SO_4 and RMA-flux treatment on Cu plate.

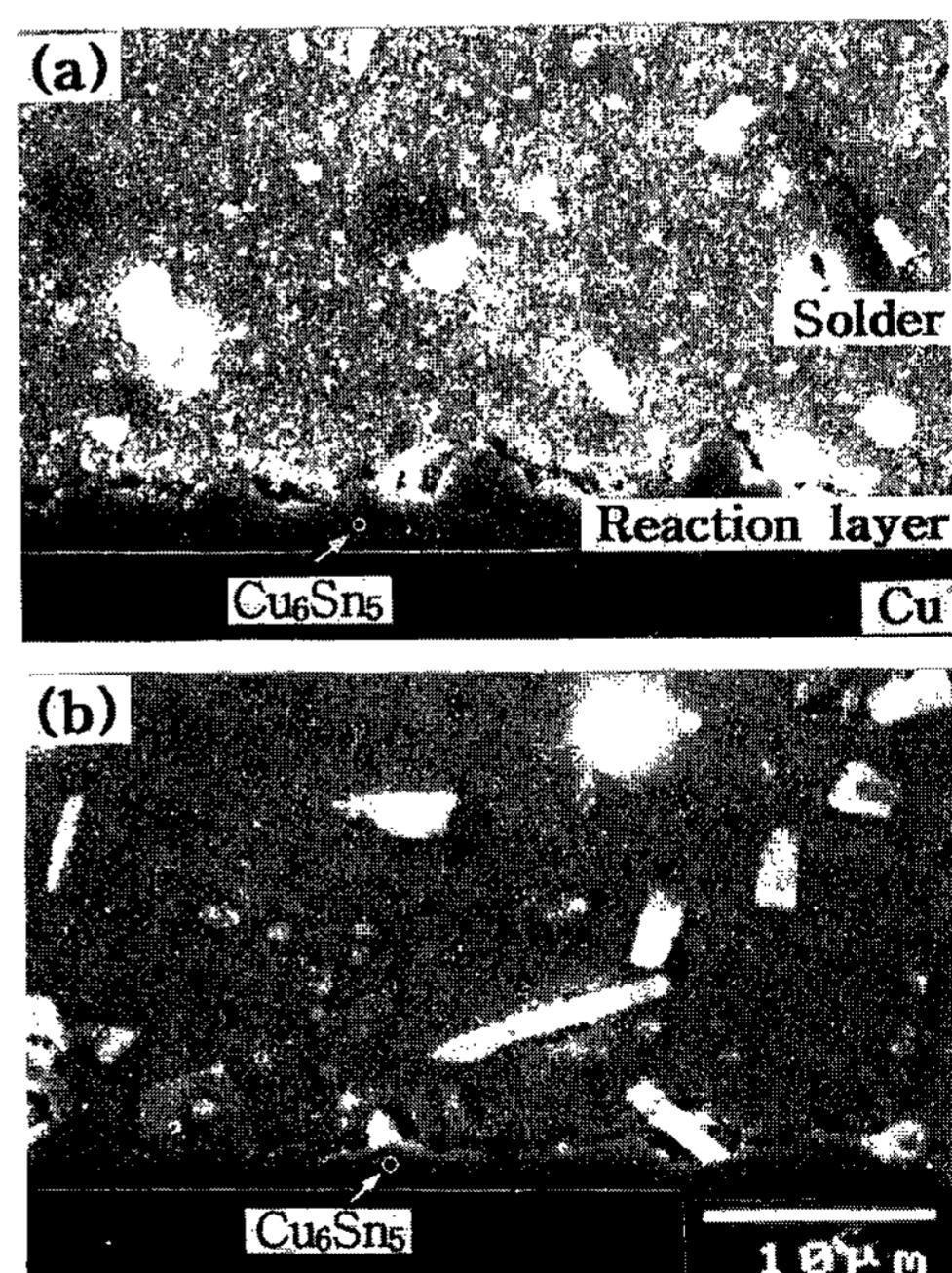


Photo 1. SEM microstructure of the intermetallic layer formed 90Sn-6.9Bi-3.1Ag/Cu(a) and 89.4Sn-6.85Bi-3.05Ag-0.7Al/Cu(b) plate. All specimens were heat treated at 100°C for 60days.

과의 계면에서 일어나는 계면 반응을 관찰하기 위해 납땜된 시료를 100°C에서 60일간 열처리 한 후 계면을 관찰한 사진이다. Photo 1-b는 90Sn-6.9Bi-3.1Ag의 조성에 Al이 0.7%첨가된 경우로서 계면반응층의 형태가 Photo 1-a와는 다른 양상을 나타냈으며, 반응층의 성장도 억제되었음을 알 수 있다. 이와 같은 반응층 성장의 억제는 첨가된 Al이 계면에서의 열역학적 거동 및 계면 에너지를 변화시켰기 때문으로 판단되며, 미량 원소의 첨가로 계면 특성을 변화시킬 수 있음을 알 수 있다. 계면에서 생성되는 화합물의 분석을 위해 EDS한 결과 계면에 생성되는 화합물은 Cu₆Sn₅임을 알 수 있었고, 이러한 화합물은 계면에 접근된 땜납부에서도 나타났으며, 백색의 상은 Bi임을 알 수 있다. 계면에 생성된 화합물을 상태도와 비교하기 위해 Cu-Sn, Bi-Cu 및 Cu-Ag의 2원계 상태도를 고찰한 결과, Bi는 Cu와 중간상을 형성하지 않기 때문에 계면에서 석출되지 않으며, Sn과 Cu의 경우에는 납땜온도인 220°C이하에서 Cu₆Sn₅, Cu₃Sn 형태의 중간상으로 존재할 수 있으나 Felton의 주장대로[8] 안정한 화합물상인 Cu₆Sn₅만이 계면에 생성된 것으로 판단된다. Al이 첨가된 Photo 1-b의 경우 계면 반응층의 두께는 1-a에 비해 현저하게 감소하였으나 계면에 생성된 화합물은 Photo 1-a와 마찬가지로 Cu₆Sn₅의 형태를 나타냈다. Si나 In을 첨가한 경우에는 사진에 나타내지는 않았지만 Photo 1-a와 별다른 차이를 나타내지 않았다.

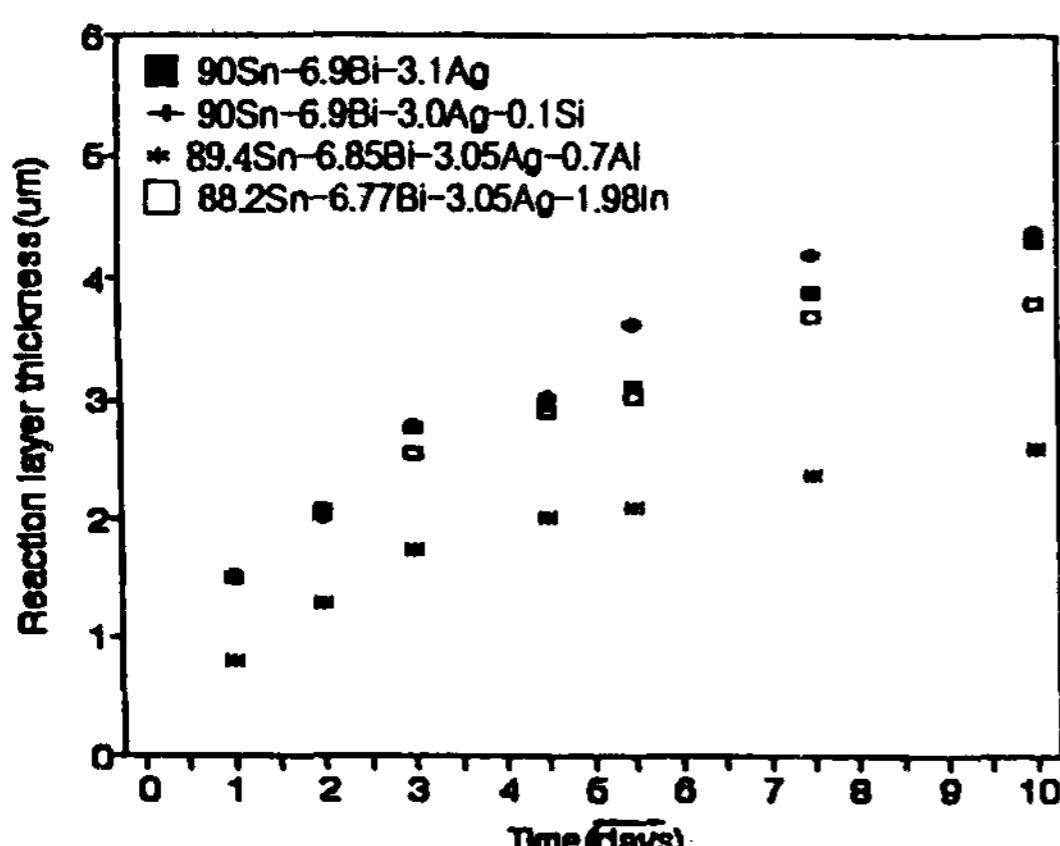


Fig. 7. The variation of average thickness of reaction layer with aging time of 90Sn-6.9Bi-3.1Ag(#1), 90Sn-6.9Bi-3.0Ag-0.1Si(#2), 89.4Sn-6.85Bi-3.05Ag-0.7Al(#3) and 88.2Sn-6.77 Bi-3.05Ag-1.98In(#4) solders.

Fig. 7은 100°C에서 시효 시간에 따른 땜납과 Cu판 간의 계면 반응층 두께를 나타낸 결과로 열처리 시간이 증가하면서 계면 반응층의 두께도 증가함을 알 수 있으며, Al이 0.7% 첨가된 경우의 땜납을 Cu판과 납땜하여 열처리 한 경우가 반응층 성장이 현저히 억제됨을 알 수 있다. 이와 같이 첨가 원소는 퍼짐성 개선 원소보다는 땜납과 Cu간의 계면 반응에 따른 금속간 화합물의 생성과 성장의 제어 및 미세 조직 조절 원소로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

3.4 인장 시험

Fig. 8은 제조된 땜납의 물성을 알아보기 위해 주조 상태와 100°C에서 12일간 열처리 한 경우의 합금을 인장 시험한 결과로 90Sn-6.9Bi-3.1Ag 조성에 Si, In, Al등이 첨가되면 인장 강도가 약간 증가함을 알 수 있다. 제조된 땜납의 인장 강도를 상업적으로 널리 사용되고 있는 60Sn-40Pb의 인장 강도와 비교해 보면 약 125%의 인장 강도 상승 효과가 있으며, 이는 재료 자체의 물성에 기인한 것으로 판단된다. 열처리에 따른 인장 강도는 주조 상태와 별다른 차이가 없으며, 열처리에 따른 인장 강도는 미세 조직 변화와 관련이 있다고 볼 때 열처리를 하여도 땜납의 미세 조직 변화가 나타나지 않은 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 9는 90Sn-6.9Bi-3.1Ag계 땜납과 Cu기판과의 접합부에 대한 인장 강도를 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 시료를 제조한 후 100°C에서 각각 3일, 10일, 30일간 열처리하여 인장 시험한 결과로 90Sn-6.9Bi-3.1Ag 조

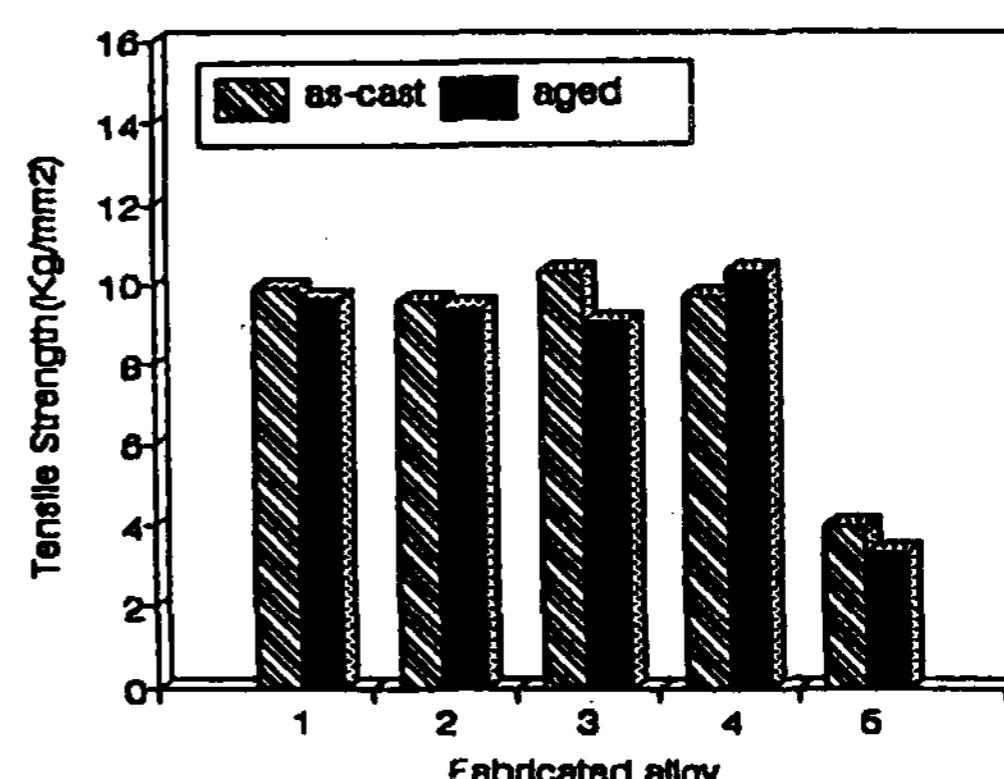


Fig. 8. Tensile strength of 90Sn-6.9Bi-3.1Ag(#1), 90Sn-6.9Bi-3.0Ag-0.1Si(#2), 89.4Sn-6.85Bi-3.05Ag-0.7Al(#3), 88.2Sn-6.77Bi-3.05Ag-1.98In(#4) and 60Sn-40Pb(#5) solders.

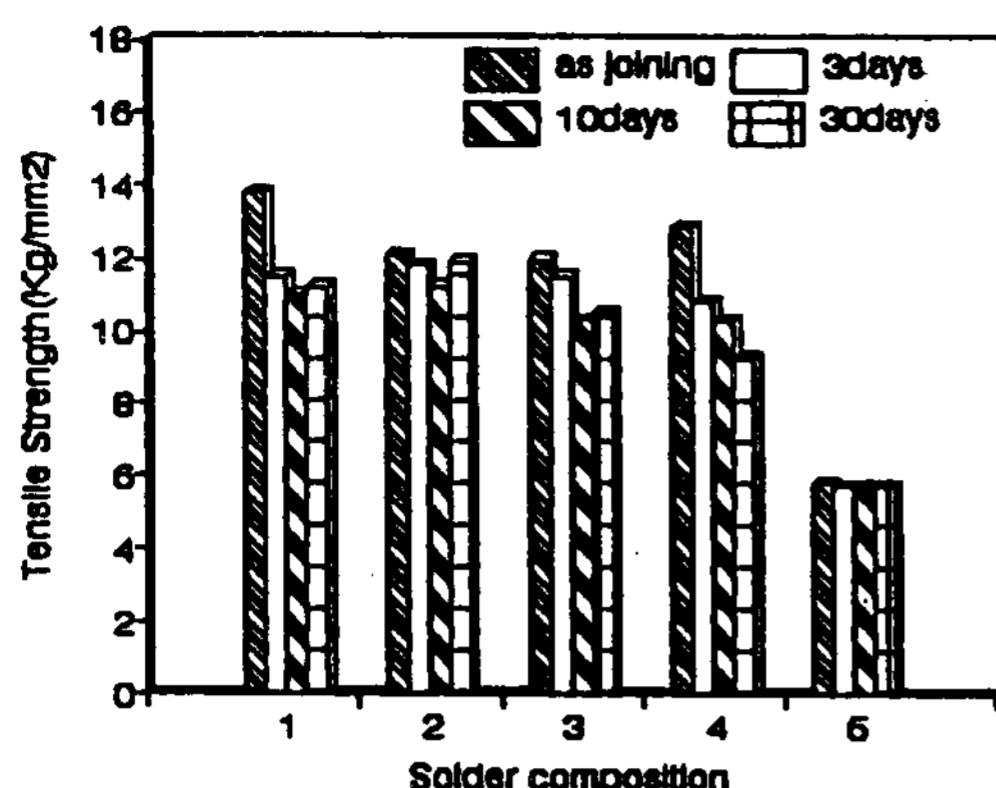


Fig. 9. Tensile strength of Cu/solder joints with time of 90Sn-6.9Bi-3.1Ag(#1), 90Sn-6.9Bi-3.0Ag-0.1Si(#2), 89.4Sn-6.85Bi-3.05Ag-0.7Al(#3), 88.2Sn-6.77Bi-3.05Ag-1.98In(#4) and 60Sn-40Pb(#6) solder.

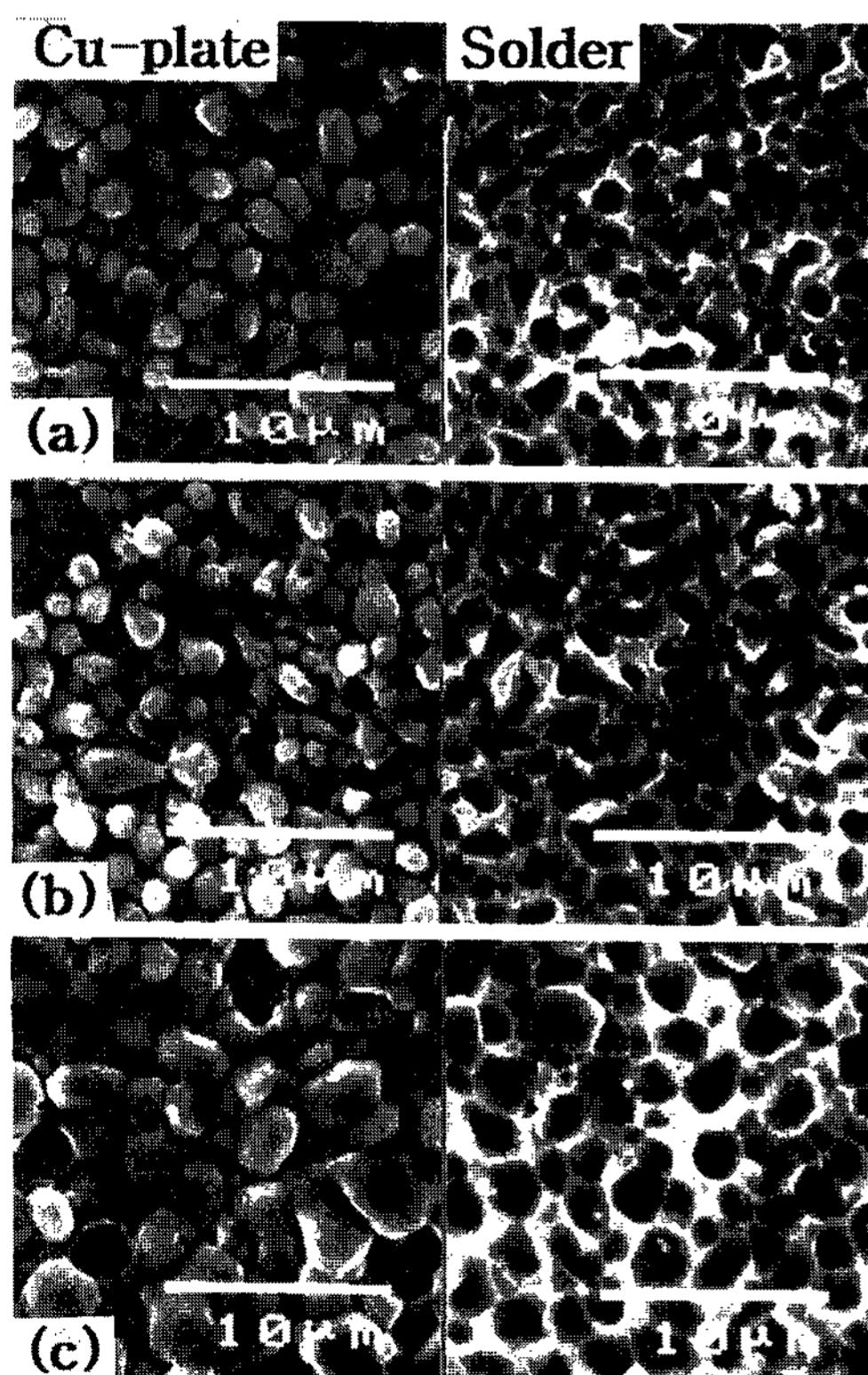


Photo 2. Fracture surfaces of Cu/90Sn-6.9Bi-3.1Ag solder joints. All specimens were heat treated at 100°C for 0day(a), 3days(b) and 30days(c).

성의 땜납은 납땜한 그대로의 상태에서는 기존의 Sn-Pb 공정 조성의 합금에 비해 약 110%의 높은 인장 강

도를 갖는다. 열처리에 따른 인장 강도는 열처리 초기에 낮아져서 일정한 값을 유지하며, Sn-Pb 공정 조성에 비해서는 높은 값을 지님을 알 수 있다.

Photo 2는 90Sn-6.9Bi-3.1Ag 조성의 땜납과 Cu판과의 납땜에 의해 형성된 시료를 인장시험 후 접합부 파단면을 SEM 관찰한 사진으로 좌측에 Cu기판쪽을 우측에 땜납쪽의 파단면을 나타냈으며, a는 납땜한 직후의 파단면을 b는 100°C에서 3일간 열처리한 경우, c는 30일간 열처리한 후의 파단면을 나타낸 사진이다. 사진에서 인장시험에 따른 파단은 땜납과 반응 생성물의 경계에서 이루어 졌음을 알 수 있으며, 땜납쪽에 반응물이 떨어져 부착된 흔적도 나타났다. 열처리 시간에 따른 파단면의 형태는 시간의 증가에 따라 파괴는 반응 생성물 즉 η 상(Cu_6Sn_5)과 땜납간의 계면에서 파괴가 일어남을 알 수 있고 반응물의 크기도 커졌음을 알 수 있다. 90Sn-6.9Bi-3.1Ag에 Si, Al, In을 각각 첨가한 경우에도 파괴의 형태는 커다란 차이를 나타내지 않았다.

4. 결 론

땡납의 조성, Cu판의 전처리 및 용제를 달리하여 납땜 특성 및 물성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Sn-Bi-Ag계 땜납은 R형 용제를 사용할 경우 펴짐 면적이 평형에 도달하는데 30초가 소요되었으며, RMA형 용제를 사용한 경우에는 10초이내에 도달하였다.
- 2) Cu판을 H_2O_2 1.6 mol, H_2SO_4 1.7 mol, H_2O 5 mol 용액으로 전처리한 경우에는 R형 용제를 사용한 경우에도 10초 이내에 펴짐 면적이 평형에 도달하였으며, 10% H_2SO_4 용액으로 처리한 경우보다 펴짐성이 개선되었다.
- 3) RMA형 용제를 사용한 경우가 표면 거칠기에 관계없이 R형 용제를 사용한 경우보다 납땜 특성의 개선을 나타냈다.
- 4) Sn-Bi-Ag계 땜납에 제 4원소로 Al이 첨가되면 계면 반응층의 성장이 억제됨을 알 수 있다.
- 5) 제조된 Sn-Bi-Ag계 땜납이 60Sn-40Pb계 땜납보다 약 125%의 인장 강도 개선 효과를 나타냈다.
- 6) Cu판과 Sn-Bi-Ag계 땜납과의 계면 강도는 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하였다.

후 기

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- [1] H. S. Betrabet, J. K. Mckinlay and S. M. Mcgee: J. of mater. Sci. vol.27 (1992) 4009.
- [2] C. H. Reader, L. E. Felton, V. A. Tanzi and D. B. Knott,

- J. of Electron. Mat., Vol. 23, No. 7 (1994) 611.
- [3] W. Yang, R. W. Merssler and L. E. Felton, J. of Electron. Mat., Vol. 23, No. 8 (1994) 765.
- [4] J. W. Morris, J. L. Freer Gold Stain and Z.Meis, JOM, Vol 45, No. 7 (1993) 25.
- [5] 이경구, 이재진, 이도재, 대한금속학회지, 33권 8호 (1995) 1075.
- [6] Zisman W. A: Ind. Eng. Chem., 55, 10 (1963) 19.
- [7] Z. Mei and J. W. Morris: J. of Electron. Mat., Vol. 21, No. 6 (1992) 599.
- [8] L. E. Felton, C. H. Raeder and D. B. Knott: J. of Metal, 44, 7 (1993) 28.

國內外鑄物關聯行事

1997

9월 3일 ~ 9월 6일
제2차 폴란드국제대회
(Modern Foundry
Technologies-Environmental
Protection)
Cracow, 폴란드

9월 23일 ~ 9월 25일
Fonderie '97
Paris, 프랑스

9월 23일 ~ 9월 25일
제5차 아시아 주조대회
Nanjing, 중국

9월 30일 ~ 10월 1일
체코주조대회
Brno, 체코

10월 21일 ~ 10월 24일
제131차 일본주조공학회
전국강연대회
福島, 일본