한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 38, No. 6, 2005.
<연구논문>

Sn-Cu 무연 도금용액 및 피막의 신뢰성평가

이홍기*, 허진영
한국생산기술연구원

A Reliability Test for pb-free SnCu Plating Solution and It's Deposit

Hong-Kee Lee*, Jin-Young Hur
Korea Institute of Industrial Technology, Nano Surface Technology Team, 21
994-32, Dongchun-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-130, South Korea

(Received 18 October 2005 ; accepted 9 November 2005)

Abstract

Pb-Free Technology was born with environmental problems of electronic component, Being connected by big and small project of every country. Also, in each country environment is connected and various standards of IEC, ISO, MIL, JIS, KS, JEDEC, EIAJ etc. All products can divide at solder part and finishing part. These can tested each and synthetically divide. This research is reliability evaluation for three kind of pb-free SnCu solder plating solution and it's deposit. First, executed analysis about Pure Sn, SnCu solutions and plating surface by way similar to other plating solution analysis. Next, executed reliability about test method and equipment for reliable analyzer system construction. Next, data comparison and estimation, main estimation test method and item's choice. In this paper the systematic surface analysis and reliability for plating solutions and it's deposit in metal surface finishing processes could be shown.

Keywords : Pb-free, Solder plating, Joint, Finishing surface, Reliability, Pb free solder

1. 서 론

1.1 Pb-Free 기술의 현황

Pb-Free Technology는 최근 관련 전자부품의 폭발적 수요, 고성능화 및 경박단소화, 고집적화와 더불어 각종 환경규제 등으로 그 필요성이 매우 크다. H_2SO_4와 HNO_3가 포함된 Acid Rain은 전자제품내 Pb에 노출되어 $PbSO_4$, $Pb(NO_3)_2$를 형성, 지하수를 오염시키고 인체에 흡수되어 지능저하, 중추신경장애, 생기기능 저하 등의 문제를 발생시킨다. 이러한 문제는 1990년부터 검토되었으나 대체물질의 부진으로 주춤하였고 이것은 DTI(영국), NCMS(미국), IDEALS(유럽), NEDO(일본), NEMI(미국) 등의 대형 Project로 이어지며 중요성이 확대되고 있다. IEC, ISO, MIL, JIS, KS, JEDEC, EIAJ 등에서 이에 관련하여 각종 규격들이 마련되었고, 이러한 규정들뿐만 아니라 기술력 및 흐름에 관련하여 각 분야의 기업체에서 실행되고 있는 자체시험 및 규정 또한 Pb-Free Technology에 매우 우수한 자료들이 되고 있다. 납을 사용하지 않는다는 것을 제외하고 현재 Sn-Pb도금과 동등한 특성이 요구되나 전자제품에서 Pb의 완전배제는 불가능하며 1000 (ppm/total weight) 이하의 Pb가 허용된다. 대체 물질로는 Sn, Ag, Bi, In, Zn, Au, Cu, Pd, Sb, Al, Ni, Fe 등으로 적용분야와 구분체계가 매우 다양하다. 이들을 잘 활용한다면 반드시 의도한 결과를 얻을 수 있을 것이다[1-11].

1.1.1 Solder 기술

Solder란 용융상태의 재료이며 고체를 접합하는 과정으로 450°C 이하의 융점을 가지는 재료를 총칭한다[1]. 실제 전자산업에서 솔더라 하면 기판에서 칩과 부품간의 접속을 위한 것에 한정하며 종류가 다양하고 특징이 뚜렷하여 Process 및 요구특성에

*Corresponding author. E-mail : isedang@kitech.re.kr

따라 적용형태가 달라진다. 현재 개발되어있는 무연솔더합금의 종류는 Sn-Bi계, Sn-Ag계, Sn-Sb계, Sn-Cu계를 중심으로 업체별로 적용 및 추진되어지는 수십개의 Solder가 있다. 제조시 요구되는 특성은 저용융점, 젖음성(Cu), 친환경성, 공급능력, 기존장비 호환, Ball을 만드는 능력, Cu pick-up률, 재활용성, 가공성 등이 있으며 신뢰성과 관련된 요구특성은 전기전도도, 열전도도, 열팽창계수, 전단력, 크리프특성, 피로특성, 부식 및 산화저항력, 금속층과의 계면반응 특성 등이 요구된다.

1.1.2 Plating 기술

전기도금, 화학도금, 용융도금, 화학증착, 진공증착, 음극스퍼터링 등이 있으며 솔더와의 상합성, 보존성, 젖음성 등으로 대체물질은 Sn, Ag, Zn, Cu, Bi, Sb로 이루어진 2~4원계이며 9.3Sn-0.7Cu, 96.5Sn-3.5Ag, 96.2Sn-3.2Ag-0.5Cu가 주목되나 업체별 적용하는 소재가 다양하다. Plating 기술에는 환경안전성, 석출안전성, 땜납성, 휘스커 억제능력, 접합강도 및 밀착성, 유연성, 저비용성, 작업성, 장기신뢰성, 배수처리성 등이 요구된다[4].

1.1.3 Joint

solder와 plating의 접합부로 기계적결함(Blowhole, 브리지, 고드름), 물리적결함(젖음불량, 땜납용식, 금속간 화합물), 화학적결함(Corrosion), 전기적결함(migration, bridge, Leck) 등의 Technology와 system 범위가 넓다. 소재 및 설계에서부터 불량요인을 파악하고 범위 및 유형을 설정하여 적절한 분석법을 선정, 분석하고 이를 확인하는 체계적인 절차가 필요하다. 신뢰성분석법으로 파괴/비파괴평가가 이루어지며 시험장비로는 (FE-)SEM/EDS, TEM, AEM/STEM, EDS, XRD, RBS, XPS, AES, SAM, SIMS, EPMA, STM, AFM, MFM, EFM, LFM, ISS, IHT, UTM, DSC, DTA, SIR, AAS, ICP, XRF, UV-VIS, FT-IR, GC-MS, NMR, EA 등이 대표적이며 적합하고 정확한 Data가 관건이다[9,11,22].

1.2 Pb-Free 관련규격 및 규제현황

국제규격 IEC, ISO, 국가규격 KS, MIL, JIS, 단체규격 JEDEC, EIAJ가 있고 현 요구추세와 더불어 개발속도가 빠르다. EU은 1994년 다국적기업이 참여하여 IDEALS를 실시하였고 가장 큰 모델인 RoHS에 따르면 거의 모든 전자제품에 Pb, Hg, Cd, Cr^{+6}, PBB, PBDE 등이 2006년 7월 이후 거의 배제된다. 일본은 1994년 무연솔더 연구회로부터 시작되어 NEDO에서 개발자금을 지원, JEITA 주관으로 EIAJ가 무연솔더 현황 조사, JIEP가 저온무연솔더, JWES로 재료특성 표준화연구가 시행되었다. 광범위한 컨소시엄과 업계의 자율적인 규제가 특징이며 JEITA에서 로드맵발표이후 빠르게 무연화가 진행되고 있다. 미국은 NCMS를 통하여 무연솔더 신뢰성평가가 수행되었으며 '99년 NEMI를 조직하였다. 중국은 EU의 WEEE, RoHS를 근간으로 '03년 유해물질 감량생산 보증을 마련, '06년 1월부터 사용이 금지된다. 우리나라의 경우 최근 3~4년간 산업자원부 주관으로 조사, 개발, 표준화 및 업체를 중심으로 대응방안이 진행되고 있다[7,10,18].

1.3 연구개발동향 및 업체동향

현재 Pb-free 대체를 위한 연구개발 마찬가지로 Finishing분야보다는 Solder분야에 많이 치중되어 있다. Reflow solder로 SnAgCu 58%, SnZnBi 9%, SnAg 9%, SnAgCuBi 5%, Flow solder로 SnAgCu 64%, SnCu 20%, SnAg 5%, SnAgCuBi 2%(2004, 산자부자료)로 파악되며 표면처리로는 현재 Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu가 필드에서 주목을 받고 있다.

1.4 Pb-Free 신뢰성 평가 기술

평가된 신뢰성 Data를 적절히 적용, 실용화하기 위해서는 각종 제품을 기술적으로 분석하고 필요한 목적에 맞는 실험방법 및 허용기준을 체계적으로 설정하는 것이 중요하다. 물론 실험적으로 중복되는 부분이나 기술적으로 상관성이 있는 것들이 대부분이므로 난해함이 없진 않으나 Top사상에 충실한다면 충분히 접근이 가능할 것이다. 본 연구에서는 솔더 접합부 표면처리를 위한 합금계 도금액 분석을 목적으로 국내외 3종의 Sn-(0.5~3.0)Cu액을 대상으로 하였다. 우선적으로 타용도의 도금액과 유사한 방식으로 액 및 피막에 대하여 분석을 실시하였고, Pb-Free 관련 분석과 실험법 및 장비에 대한 신뢰성시험을 각각 실시하였다. 체계적인 분석을 통하여 이들을 다양한 Pb-Free 도금액과 비교분석하고 보다 신뢰할 수 있는 평가체계 구축을 목적으로 하였으며 아울러 이에 파급효과를 기대할 수 있을 것이다.

2. Sn-(0.5~3.0)Cu 도금액 및 피막 분석

Pb-Free용 SnCu 합금도금액은 SnCu FCB(국내 EC사), SnCu GTC(국외 U사), SnCu URI(국내 U사)로 선정하였으며 Pure Sn(국내 EX사)을 비교대상으로 하였다. Sn, Cu, Acid, Stabilizer, Additive 등

의 5개 solution으로 구성되고 커넥터 부품이나 리드프레임 도금에 주로 적용된다. Cu농도는 0.5~3.0%로 조절되며 5~30 A/dm^2, Pure Sn or Sn-Cu Anode, 양극포, 10~50°C, 여과 및 교반을 표준으로 한다. 소지는 Fe, Cu로 시험하였다. 분석법 및 측정장비에 대한 유효성과 신뢰성, 필요성을 확인하기 위하여 측정 Data들을 비교하고 타종의 Pb-Free 표면처리액과 비교분석을 실시하였다.

2.1 Hull-Cell Test

각 조건에서 Hull-Cell 시험실시, 도금상태 유관판정, 전류밀도별 도금두께, 액 및 피막공석률, 음극 각부 전류밀도 등을 시험하였다. 총전류 3~5 A, 60 sec, 무교반, Pure Sn 99.99% Anode, XRF, FE-SEM, EDS, ICP로 표면상태 관찰, 도금두께, 피막 morphology 및 조성, 액분석 등을 실시하였고 음극각부의 전류밀도는 $dK = I \times (5.447 - 5.596 \log L)$가 된다. 실험결과 공통적으로 고전류부 줄무늬 및 탐 현상 발생, 저전류부쪽에서 미도금 및 구름낌의 현상이 있으며 양호범위가 좋다. FCB(광택)가 GTC, URI(무광)보다 고전류 작업이 가능하며 SnCu에 비하여 Pure Sn이 양호부위가 좁다(무교반시). 두께는 그림 1과 같으며 Cu소지에서 약간 빠를 수 있다. 특이점중 GTC의 경우 Cu소지에서 5 A/dm^{2}부터 두께증가가 없으며 표면이 불량하다. 참고로 SnPb의 한계전류밀도는 대략 4 A/dm^{2}이다[3]. FCB액중 Cu^{2+}와 Sn^{2+}의 전위를 조절하여 Cu안정화에 중요한 착화제는 도금속도에는 큰 영향이 없었다(그림 2). 분석 신뢰도를 위하여 실험전후 ICP와 C.E, FE-SEM과 EDS를 사용하였고 공석률의 경우 XRF보단 ICP, EDS의 신뢰도가 우수한 것으로 나타났다.

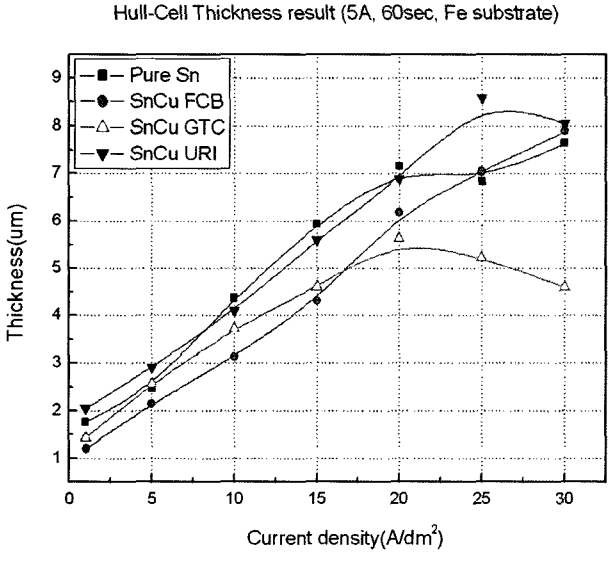


Fig. 1. Hull-cell test result for deposit rate.

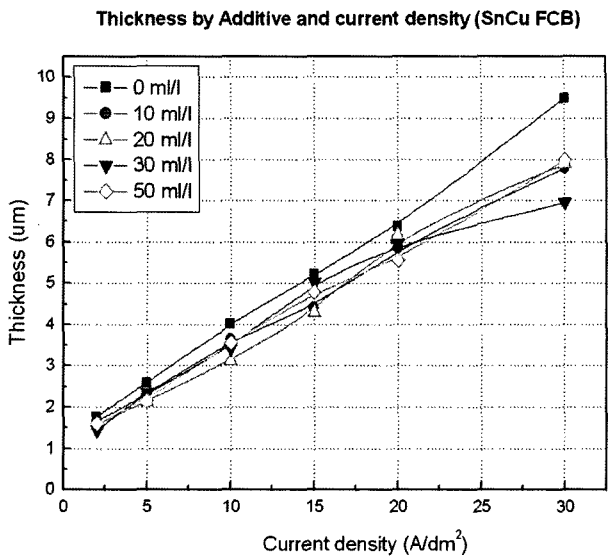


Fig. 2. Thickness by additive solutions density.

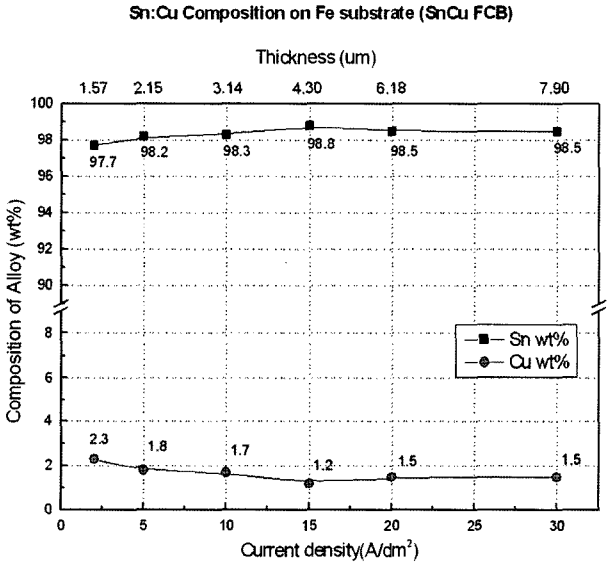


Fig. 3. Alloy Composition by current density.

2.2 도포성(Coverage)

Harring-Blum Cell test로 도금액의 도포성을 평가하였다. 극간거리 1:5(40 mm, 200 mm), 2:4(80 mm, 160 mm)에서 제작된 각 시편 5 position, 3회씩 도금두께 측정 후 평균으로부터의 오차를 백분율로 계산하였다. 측정결과 전체적으로 Pure Sn 92.06%, FCB 89.09%, GTC 85.67%, URI 94.42%로 통합해 볼 수 있으나 이는 극간거리, 소지 등을 통합한 결과로 큰 의미는 없으며 이 결과보다는 한 도금액에서 일정 극간거리에서의 도포성에 대한 결과가 보다 유용할 것이라 판단된다. 극간거리 80 mm에서

대체적으로 우수한편이며 16 cm 이상시 도포성이 감소한다. GTC의 경우 위에서 논한 바 있듯이 substrate Cu 40 mm, 80 mm거리에서 도포성이 매우 낮게 관찰되었다.

2.3 분산성(Throwing power)

분산성은 Harring-Blum Cell 균일전착성 시험으로, 조건은 도포성 시험과 동일, 양극으로부터 음극판으로 가는 전류의 배분비(P)와 석출되는 금속의 무게(M)를 측정하여 계산하였다. 실험변수는 도금액, 거리, 소지이며 액조성, 첨가제, 온도, 전류밀도, 교반 등에 영향 받을 수 있다. 일반적으로 시안화 동도금액 25~30%, 산성 동도금액 2~5%, 전기니켈 도금액의 경우 25~28% 정도로 알려져 있으며 실험결과 Fe 소지에서 약간 높으며 대체적으로 비슷한 수준으로 게중 GTC가 우수한 편이나 GTC-Cu 소지의 경우 거리비 2:4에서 105%로 측정되어 도금이 불량함을 알 수 있다. 참고적으로 도포성과 분산성, 모두 Harring-Blum으로 액의 능력을 시험하는 것으로 전자는 Anode로부의 해당 거리에서의 한 시편에 대한 석출정도를 도금두께로써 비교하는 것이고 후자는 일정거리에 따른 석출량에 대하여 도금전후의 중량변화로부터 균일전착성을 보는 것으로 두 시편들간의 상대적 비교라 할 수 있다.

2.4 전류효율(Current efficiency, C.E(%))

각 4종 도금액에 대하여 도금시 전기분해에 사용된 전기량 중 얼마가 전기화학반응에 직접 이용되었는지를 알기 위하여 실제 석출량과 전체 통과전기량(이론석출량)의 비를 구하여 전류효율을 측정하였다. 또 FCB액중 Sn 농도와 욕온도에 따른 전

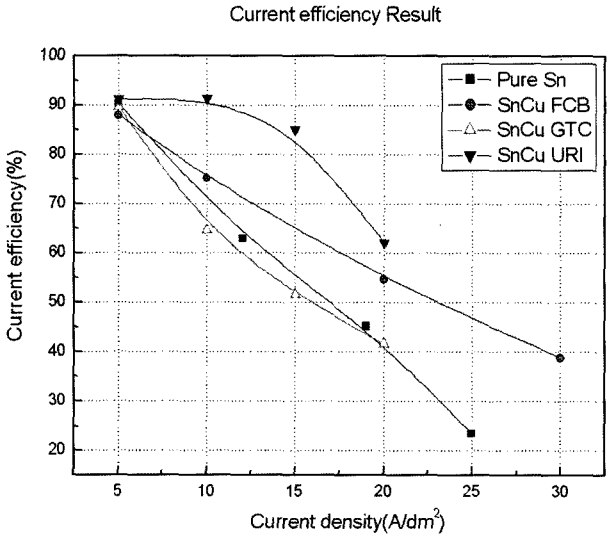


Fig. 4. Current efficiency test result.

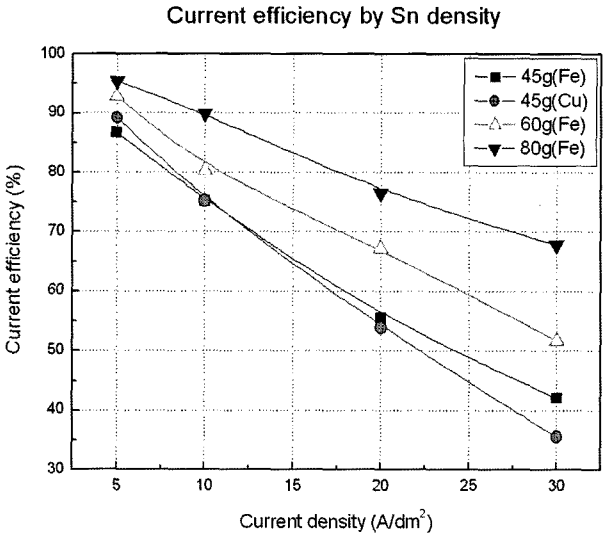


Fig. 5. Current efficiency by Sn density.

류효율 변화를 보았다. 실험결과 substrate의 영향은 크지 않으며 전체적으로 전류효율(%)은 고전류(30 A/dm^2)로 갈수록 크게 감소하였다. Sn 함량이 많을수록 전류효율이 높고 하향폭이 적으며 욕온도는 20, 25, 30°C에서 모두 70% 이상을 보였다. 대략 10°C 온도차에서 12~15% 정도 높게 측정되었다. 즉, Sn이 고농도일수록, 액온이 높을수록 전류효율이 높은 것으로 나타났다.

2.5 도금액 안정도(Stability)

무통전시 안정제, 첨가제등에 의한 Anode로의 Cu^{+2} 치환석출 정도를 시험하여 안정도를 평가하였다. Cu합금액은 Bi, Zn, Ag 함유 도금액보다 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다. 각 4종액 표준조성 1 *l*씩 건욕 후 깨끗한 Pure Sn 양극을 침적, 무통전 24 hr 실온에서 밀폐하여 방치하고 침적 후 외관변색 및 중량변화를 측정하였으며 양극은 Pure Sn과 42Alloys 1 dm^{2}를 사용하였다. 실험결과 침지 후 양극 및 액의 외관상의 변화는 거의 없었으며 석출량은 FCB > GTC > URI의 순으로 URI가 안정하다고 볼 수 있으나 차이는 미미하다. Pure Sn은 중량이 감소된다. SnCu액내의 착화제에 따른 석출정도를 보기 위하여 FCB으로 시험한 결과 첨가량이 증가할수록 석출량이 감소되었으며 ICP로 시험 전·후 액중 Sn, Cu 함량을 분석한 결과 착화제의 첨가량이 증가함에 따라 Cu의 함유율이 증가하였다. 즉, 착화제가 증가할수록 도금액내 Cu가 안정적으로 유지됨을 알 수 있다.

2.6 액노화도(Life-Time)

표준액으로 실온에서 3개월간 방치하였으며 3일

을 주기로 -10°C와 60°C로 가혹 보관하여 15Cycle, 3개월간 방치하고 침전물, 변색, 투명도, 금속농도 등으로 평가하였다. 실험결과 모든 액이 공통적으로 액온상승시 부피증가와 현탁현상이 있으며 FCB의 경우 상온냉각시 액의 침전물이나 변색, 탁해짐 등이 발생치 않았다. 1개월 정도까지는 이상이 없었으나 이후 탁해짐이 발생하는 것이 보였으며 3개월 후 탁해진 도금액으로 도금해본 결과 도금피막 상태는 불량하였다. Pure Sn은 건욕시 투명하나 3개월 후 탁해지고 약간의 침전이 발생된다. GTC의 경우가 가장 양호하였으며 실온방치, 항온항습 Test 후에도 침전물이나 변색, 탁해짐이 전혀 발생치 않았다. URI의 경우 미량의 침전물과 탁해짐이 발생하였다. Sn이 주성분인 특성상 수명이 그리 길진 못하였다.

2.7 피막 공석률(Composition of Alloy(%))

각 도금액 표준조건 Hull-Cell 시편으로 전류밀도에 따른 피막 공석률을 보았다. 또한 FCB액으로 안정제량, Cu농도, 온도의 영향을 보았다. XRF (Fischer, XDVM-XDAL), FE-SEM(FEI Company, Sirion™), EDS(ThermoNoran, Superdry II)로 측정하였으며 XRF의 신뢰도를 위하여 실험전·후 액을 ICP와 C.E로 금속함유량을 확인하였다. EDS로는 각 도금액의 표준조건 샘플링된 시편에서 30 kv, sput-size 3, position 50으로 측정하였다. 실험결과 Cu 피막공석률은 첨가제량에 큰 영향을 받지 않았고 XRF로 Cu소지는 측정불가능함을 알 수 있다 (그림 6). 액중 Cu농도에 대하여는 함유량이 많을수록 공석률은 크게 증가하였으며 대략 액중에서 증가된 농도만큼 피막에서도 증가됨을 알 수 있었다. 전류밀도가 높을수록 증가가 있으나 이는 미미하다(그림 7). 온도의 영향실험에서는 높을수록 감소, 고전류부에서 증가되었으나 역시 거의 차이가 없었다. 결과적으로 액중 Cu함유량이 많을수록, 고전류밀도, 저온에서 피막의 Cu공석률이 증가하나 모두 변화량이 매우 작으며 필요에 따라 액중 Cu 농도로 조절함이 효과적으로 보여진다.

Table 1 Composition of alloy comparison (XRF with EDS)

	XRF (wt%)	EDS (wt%)
Pure Sn	0.00	0.00
SnCu FCB	28.45	1.24
SnCu GTC	75.25	2.47
SnCu URI	73.2	2.92

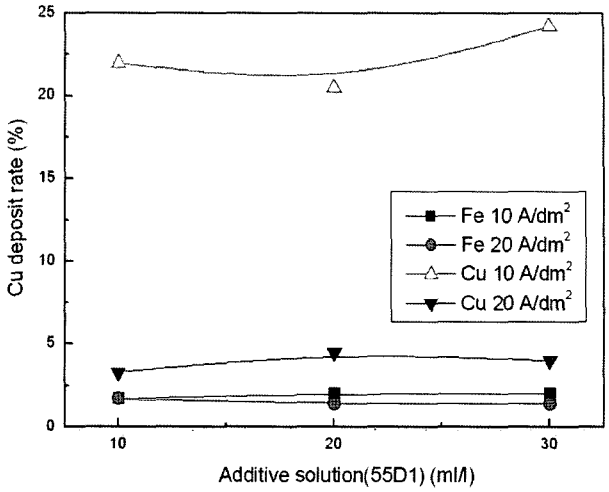


Fig. 6. Cu composition by density of additive solutions.

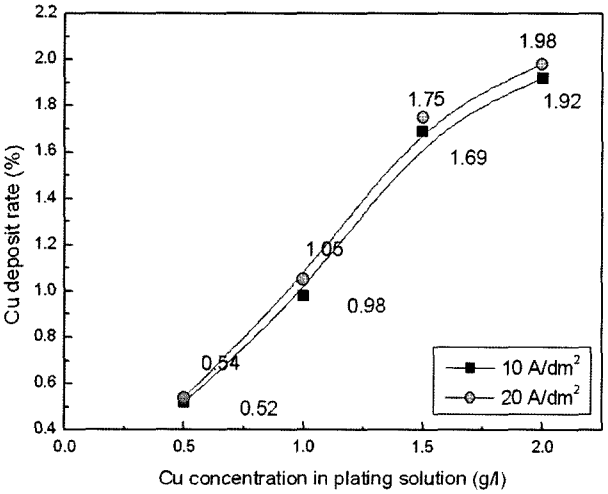


Fig. 7. Cu composition by Cu density in solutions.

2.8 피막경도(Hardness)

3~5분(4~8 μm)처리된 표준시편, Vickers Hardness (AFFRI-R, DM-8), Micro-Hardness(Las-Navas Instrument, HMV-2), UST Hardness test(Innowep GMBH, UST-1000) 3가지 장비를 사용하였다. 경도가 매우 낮으므로 UST로 측정깊이를 확인하고 Microscope로 소지침식을 확인하였다. 전체적으로 SnCu 20~35 Hv, Pure Sn 10~20 Hv로 SnPb의 20~30 Hv와 비슷하였다. AFFRI의 경우 FCB > GTC ≒ URI > Pure Sn의 순으로 측정되었고 UST 측정결과 40 mN (≒0.0041 kg)로 측정시 GTC > URI > FCB > Pure Sn, 200 mN(≒0.0204 kg) 측정시 GTC > URI > FCB > Pure Sn의 순서로 측정되었다.

2.9 표면조도(Roughness)

표준시편, Roughness tester(Mahr-Perthometer, M1, 접촉식), UST(접촉), Non Contact 3D Measuring

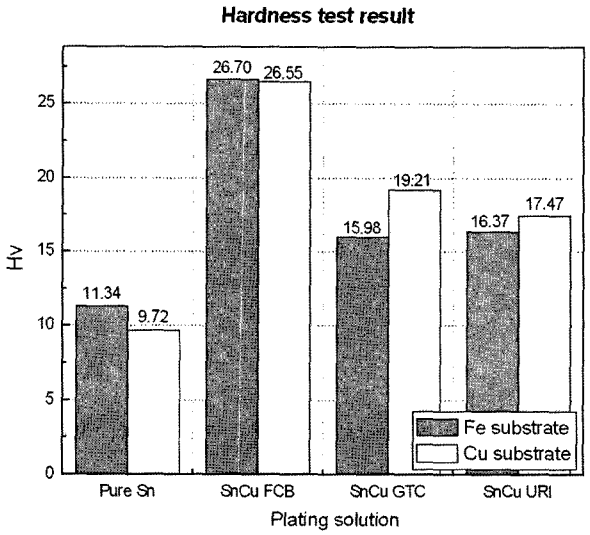


Fig. 8. Vickers Hardness.

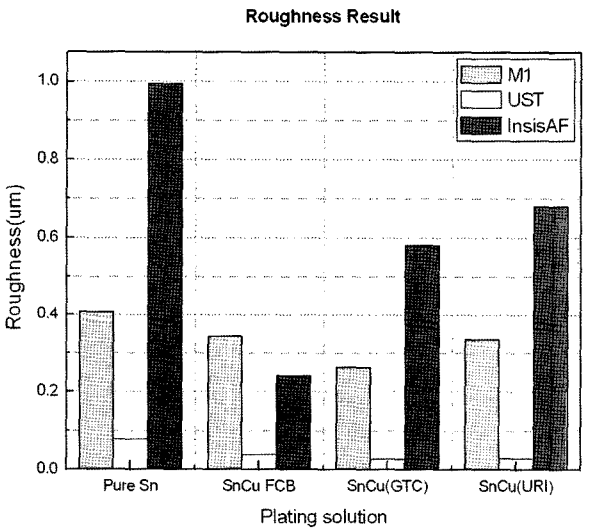


Fig. 9. Roughness result.

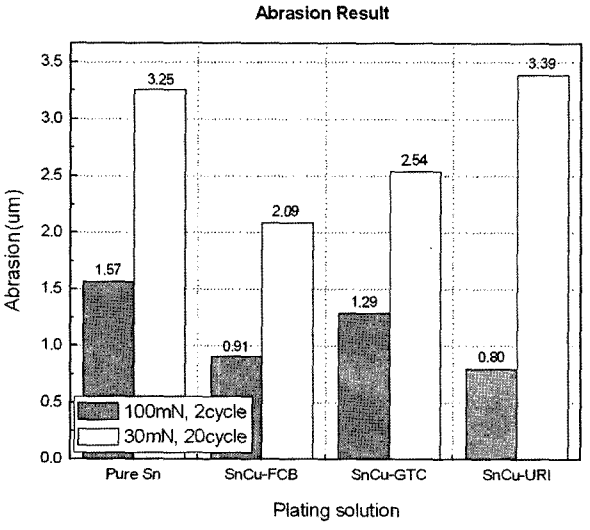


Fig. 10. Abrasion result.

System(InsisAF, 비접촉) 3가지 장비로 Ra값을 비교하였다. 표면조도는 도금시 전류밀도, 액상태, 교반정도나 소지상태 등 많은 요인으로 쉽게 변화할 수 있다. 측정결과 M1과 InsisAF는 비슷하나 UST는 전반적으로 낮았고 Pure Sn 표면이 SnCu보다 Rough하며 대체적으로 FCB가 조도가 좋았다. Topography 측정결과 특이사항은 없으며 FCB의 조밀함이 보인다. 추가적으로 광택제 및 착화제량에 따른 표면상태를 보기 위하여 음극시편에 굴곡을 주고 두 개 양극으로의 거리를 달리하여 각 조건으로 도금하여본 결과 착화제 함량변화에 따른 큰 변화는 없었으며 광택제가 초과다량일 경우 외관은 오히려 표면이 양호해 졌으며 조도는 거칠게 나타났다.

2.10 내마모성(Abrasion)

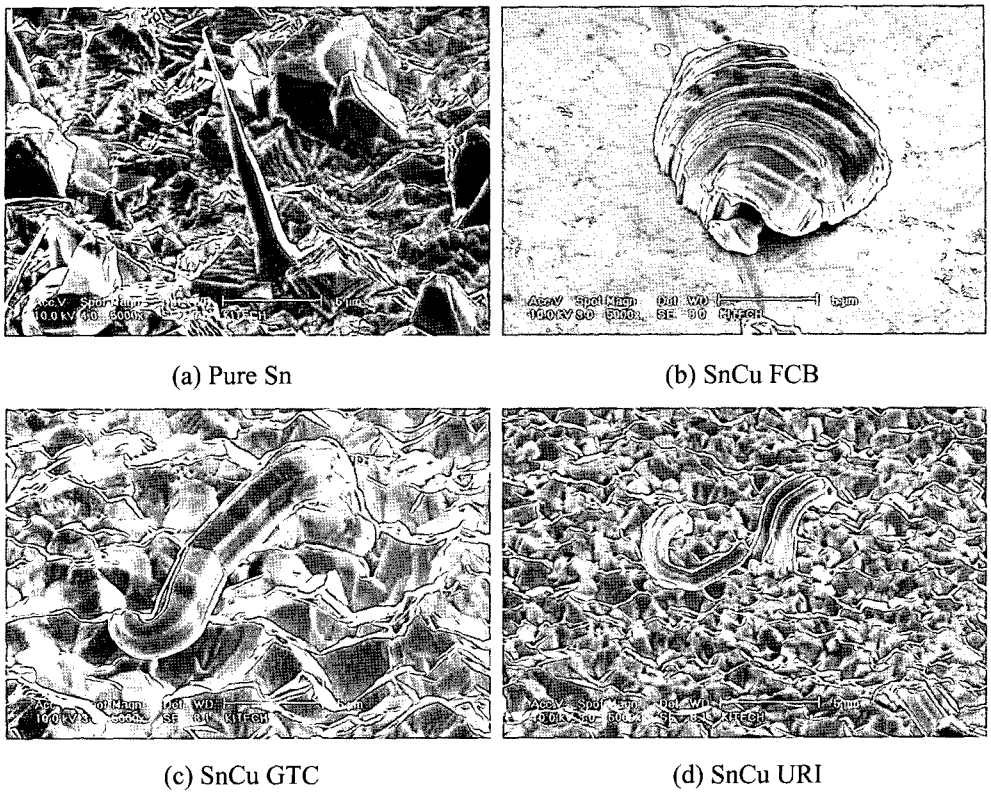
표준시편, UST Abration tester로 내마모시험을 실시하였다. 즉, Diamond Tip으로 scratch 방식을 사용하며 일정 하중으로 scratch를 반복하여 처음값과 시험종료 후의 Data를 비교하여 측정된다. 이는 Hardness, Scratch test와도 연관된다. 마찬가지로 소지 침식의 우려가 있으므로 주의하여야 하며 두 가지 시험결과 전체적으로 매우 낮으며 게중 Pure Sn 내마모성이 비교적 높게 나타났다. 100 mN, 2cycle 시험시 Pure Sn > SnCu GTC > SnCu FCB > SnCu URI, 30 mN, 30cycle 시험시 Pure Sn > SnCu GTC > SnCu URI > SnCu FCB의 순으로 측정되었다.

2.11 긁힘성(Scratch)

표준시편, UST scratch Tester로 측정, 측정방식은 Diamond Tip으로 일정 하중하에서 3단계로 먼저 하중을 가하지 않고 표면을 읽고 다음 Finial load로 scratch 후(total) 하중없이 다시 표면을 읽는다. 이때 영구변형된 값(Permanent)과 Elastic값을 읽는다. 실험결과 Total 값 즉 Abrasion값과 유사한 값을 보면 Pure Sn 6.75 μm > FCB 4.24 μm > GTC 2.85 μm > URI 2.75 μm의 순서로 측정되었다. Permanent는 Pure Sn이 가장 심하고 Elastic 값은 SnCu FCB가 좋게 나타났다.

2.12 납땜성(Solderability)

Solderability Tester(Concoat, MUST-II SE) 침지평형법으로 측정하였으며 샘플은 Substrate Cu & Fe Plate와 Wire, 하지는 EL-Ni-P의 유무로 하였다. Sn-3.0Ag-0.5Cu Pb-free solder를 사용하였고 Flux는 Active5와 SM, 245°C±1°C, Test time 5 sec, 침적



(a) Pure Sn (b) SnCu FCB

(c) SnCu GTC (d) SnCu URI

Fig. 11. Whisker test (60℃, 85%Rh, 1000 hr).

각 0°, 45°, 90°에 타조건은 J-STD-003과 Multicore 사 Glouble method 표준을 따랐다. Plate시편은 Bath, Wire는 Glouble test 방식이다. Tb(s), Tmax2/3(s), F1(mN), F2(mN), A.U.C(mN/s), De-wet(%), Fmax(mN), TFmax(s) 등으로 평가되며 실험결과 대체적으로 Plate는 Data가 불규칙하고 Wire는 양호하게 측정되었다. Tb(s) 값은 URI(1.001)〉 FCB (0.559) > GTC(0.459) > Pure Sn(0.380)의 순서로 측정되었고 2/3Tmax(s) 값은 URI(1.592) > GTC(1.063) > FCB(0.883) > Pure Sn(0.206)으로 측정되었다. 또 45° 보다 90°에서 젖음성이 높게 측정되었다. 현재 무연솔더의 젖음성 시험에 대한 여러 시험규격이 있으나 절대적이진 않으며 이보다는 업체별 제품 및 공정에 따른 적절한 시험기준이 필요할 것이다 (그림 12).

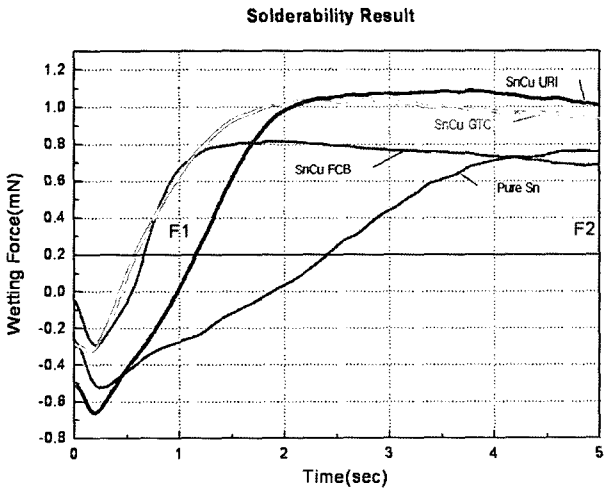


Fig. 12. Solderability test.

2.13 휘스커(Whisker)

Cu plate 및 PCB 표준도금 실시후 60°C, 85%Rh에서 1000 hr 방치, PCB coupon 25°C, 50%Rh 조건에서 3개월(2160 hr)간 방치, FE-SEM으로 조직을 촬영하였다. Whisker 성장시험은 각 업체별로 제품이나 사용처에 따라 조건이 틀리므로 일반적으로 실시되어지고 있는 조건으로 설정하였다. 전 조건에서는 그림 11과 같이 모든 시편에서 Whisker 성장을 보인 반면 후 조건에서는 전 Sample Whisker 발생을 볼 수 없었다. EC사 제품인 FCB의 경우 scratch 있는 곳에서만 Whisker가 발생함을 볼 수 있었다.

2.14 내식성(Corrosion)

Salt spray test system(Erichsen GMBH & CO, KG, 608/400L)과 KS D 9502로 168 hr 시험 후 Numbering하여 평가하였다. FCB에 대하여는 착화

제량을 6종 샘플로하여 평가하였다. 일반적으로 SnCu 합금도금의 내식성은 대단히 우수한 것으로 알려져 있으며 본 실험에서도 확인할 수 있었다. 시험결과 GTC의 경우 Substrate Fe인 한 시편에서 녹이 많이 생겼으나 발청의 외관이나 다른 샘플들이 발청이 없는 것으로 판단하여 발청의 원인은 피막 자체가 아니라고 판단된다. 전체적으로 샘플들은 7일 동안 발청이 없었다.

2.15 접촉각(Contact angle)

Drop shape Analysis system(KRUSS, DSA-10)과 High-temperature Measurement cell(TC20)을 사용한 Sessile drop방식으로 각 표면에 대한 접촉각을 측정, ① Water(Gebhardt)로 Drop하여 평가 ② solder Sn-3.5Ag-0.5Cu와 63Sn-37Pb solder ball을 사용하였다. 시편은 Cu substrate 표준도금후 1 cm^2로 절단하였으며 Flux는 Active5, SM, ≤245°C. 결론적으로 D.I수로의 평가는 가능하나 Solder로 측정은 다소 시험장비의 보완이 필요하다. Sn의 표면에너지는 매우 작으므로 산화방지 및 Clean을 위한 Flux 사용시 solder는 즉시 시편 전체로 퍼져버린다. 반면 표면에너지가 큰 Cu의 표면은 어느정도의 물방울 모양을 띄거나 Ni 표면의 경우는 젖음성이 거의 없는 원 모양이 유지된다. 따라서 Cu소지에서 solder의 평가는 가능하나 Sn소지를 측정하기 위하여는 측정장비의 seeling이나 heating, gas분위기, flux 도포법 등에 대한 장비개선이 필요할 것으로 판단된다. D.I로의 측정결과는 FCB(87.5°), GTC (90.4°), URI(91.6°), Pure Sn(99.2°)로 나타났으며 참고적으로 그림 13에 Cu소지에서 측정한 온도에 따른 다양한 솔더들의 접촉각을 측정한 국외 연구결과를 보였다.

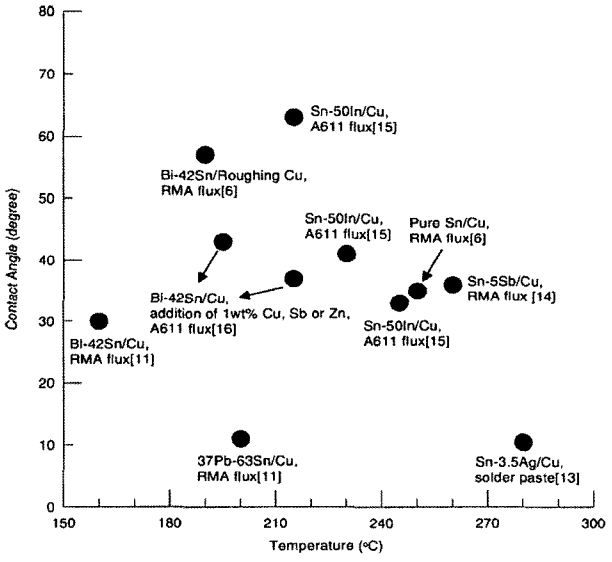


Fig. 13. Contact angles of various solders on Copper (Source: Surface Science 2003).

2.16 피막조직(Morphology)

FE-SEM으로 2000x, 5000x, 45° Tilt, 단층 등을 보았다. 단층샘플의 층은 SnCu(or Sn)/Ni-P(EL)/Cu(substrate)/SnCu(or Sn) 층으로 구성된다.

2.17 표면절연저항(Surface Insulation Resistance)

PCB기판 표준도금 후 항온항습챔버와 SIR장비(Concoat systems-Auto SIR)로 시험하였다. 시험 후 FE-SEM과 Data로 시간에 따른 dendrite와 IR, Ion-migration에 대하여 평가하였다. 본 연구에서는 200 μm(Ch-1), 100 μm(Ch-2), 75 μm(Ch-4), 50 μm (Ch-3)의 space와 line으로 4개의 pattern(Channel)로 coupon을 제작(그림 15)하여 사용하였으며 Test rack에 연결하여 항온항습기에 넣고 Auto-SIR로 측정하였다. ISO, IPC, JIS, Bellcore, SAE, NPL 등에 표준시험규격이 있으나 절대적인 것은 아니며 제품

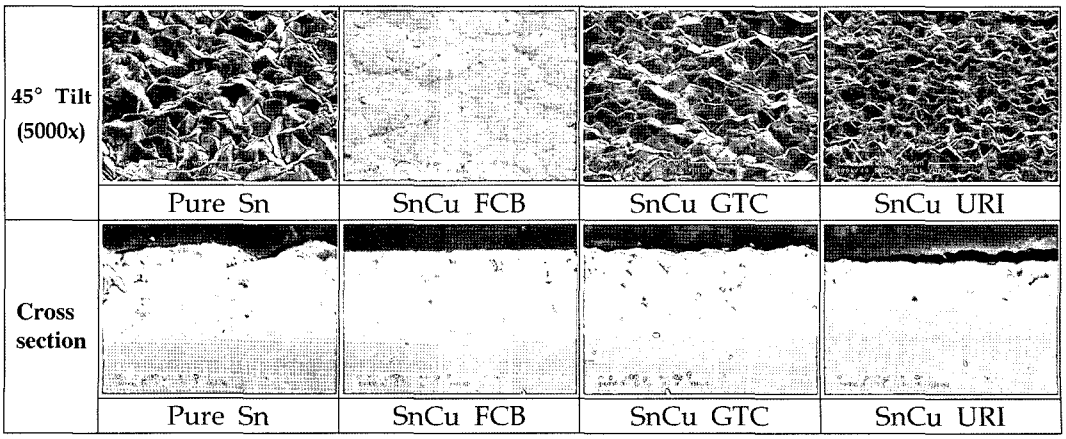


Fig. 14. FE-SEM morphologies of surface and it's layer.

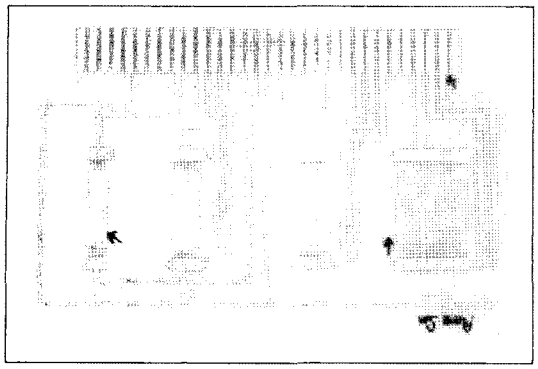


Fig. 15. Used coupon (standard: IPC-B-24).

에 따라 적절한 coupon 및 방법을 설정하는 것이 절절할 것이다. 조건은 85°C/85w% Test, 측정전압 100 V, 인가전압 50V, 168(7일+60 min)hr, 측정간격 30 min으로 하였다. SIR 값의 변화요인은 Temperature, Humidity, Test Voltage, Test Pattern, Frequency, Board Finishing 등이며 Board 및 Pattern의 상태에 따라 매우 다른 값을 갖는다. 일반적으로 Dendrite는 Low Voltage, 고온고습(Ion의 유동성 증가, 수분흡수)에서 더 잘 발생되며 SIR값은 감소한다. 또 Pattern space가 넓을수록 SIR값이 커지는 경향이 있으며 가는 Pattern Line은 dendrite가 형성되는 위험을 증가시키는 요인이 될 수 있다. 실험결과 각 피막은 부식이나 피막의 조대화 정도 차이가 있을 뿐 절연열화로 인한 short는 현 조건에선 발생치 않았다. 따라서 현 조건에서 충분히 사용가능하며, 또 중요한 점은 피막과 회로는 함께 고려되어야 한다.

3. 결 론

본 연구에서는 Lead(pb) 대체를 위한 3종의 SnCu

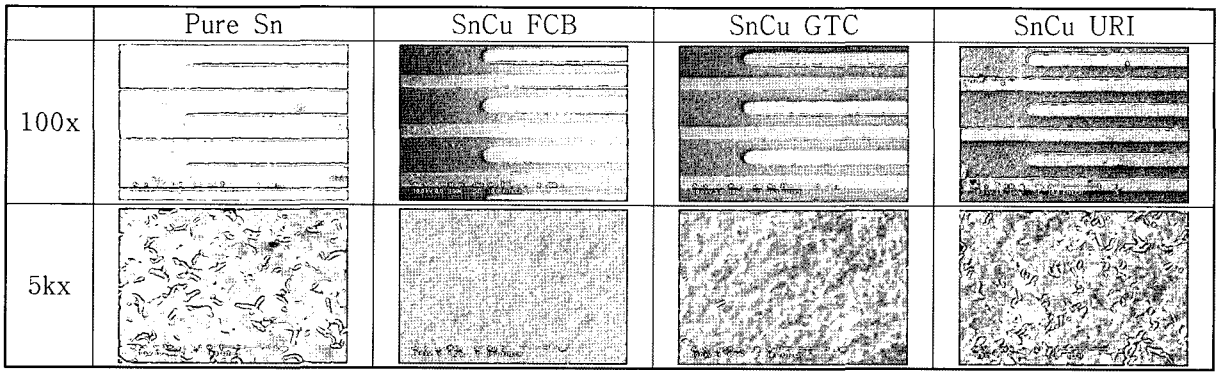


Fig. 16. Surface morphology after 85°C/85w% Surface insulation resistance test.

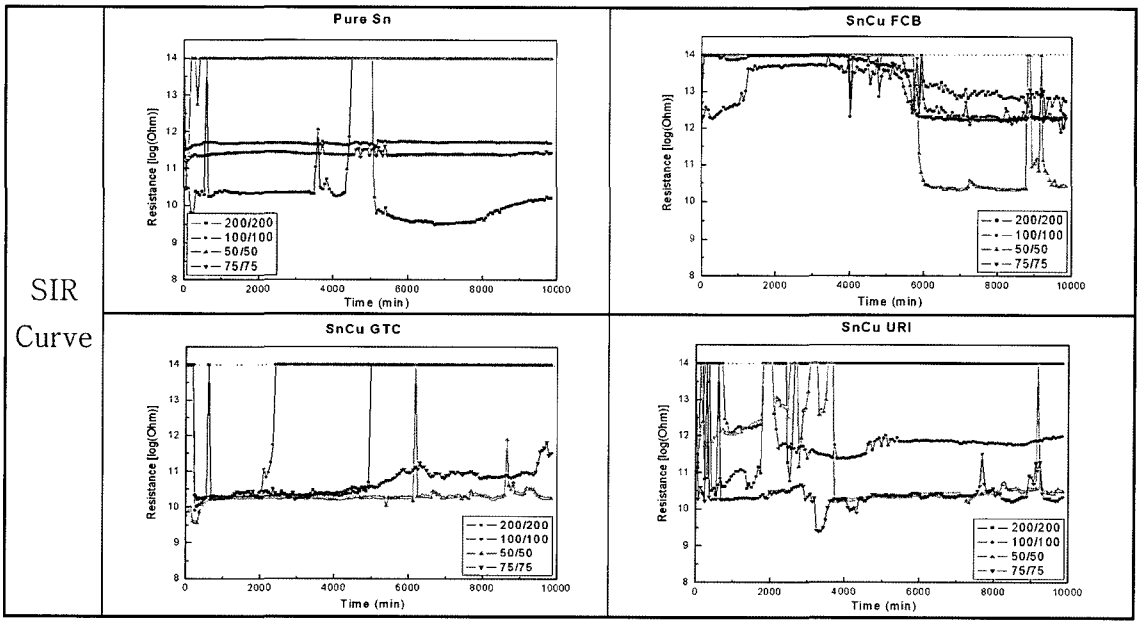


Fig. 17. SIR curve of Surface Insulation Resistance measurements.

도금액을 대상으로 Pure Sn액과 비교를 위한 다양한 평가 및 신뢰성 시험을 수행하였다. 신뢰성평가 항목으로는 Hull-Cell, Harring-Blum, Coverage, Throwing power, Current Efficiency, Stability, Life-time, Composition, Hardness, Roughness, Abrasion, Scratch, Solderability, Corrosion, Contact angle, Morphology, Surface Insulation Resistance, Whisker 등의 시험이 실시되었으며 분석장비로는 ICP, XRF, FE-SEM, EDS, XPS, CE, Solderability tester, Hardness tester, Salt spray tester, SIR(Surface insulation resistance tester), Microscope 등을 사용하였다. 진행된 모든 실험들은 시험평가 특징에 따라 개별적으로 수행되었으나 측정된 data 및 결과들은 모두 밀접한 상호관계가 있는 것으로 분석확인 되었다.

3종의 Sn-Cu 합금도금액과 Pure Sn 도금액의 작업범위는 무교반시 FCB가 넓었고 도금속도는 Pure Sn과 URI가 약간 빠르며 착화제량에 따른 도금속도변화는 크지 않았다. 도포성은 모두 85% 이상으로 80 mm에서 대체적으로 우수하며 분산성은 비슷, 전류효율은 각기 특장점이 있다. Anode 석출안정도(치환량)는 액중의 착화제 농도와 관계가 크며 URI가 석출량이 약간의 차이로 적어 우수하였으나, 도금액 간의 차이는 크지않다. 액노화도에 있어서는 GTC가 현저히 좋았으며 피막공석률은 다양한 변화요소중 액중 Cu 농도에 대한 영향이 가장 컸다. 피막경도는 모두 대단히 무르며 표면조도는 광택제를 사용한 FCB가 우수하였다. 젖음성은 각 표준조건에서 URI가 우수한 편이나 미묘한 도금조건에 따라 달라질 수 있다. Whisker 발생은 상온(60°C, 85%Rh) 1000 hr에서 모든 시편에 발생되며 25°C, 50%Rh, 2160 hr 조건에서는 발생치 않았다. 내식성은 Sn합금도금이므로 모두 우수하며 각 표면의 접촉각(D.I water)은 Pure Sn이 99.2°로 가장 컸으며 이는 응력과 관계되어 휘스커가 잘 발생됨을 보인다. 피막조직은 Pure Sn이 가장 거칠며 URI가 조밀하고 광택 FCB에서 가장 치밀함을 보였다. Pure Sn에 비하여 SnCu 도금액이 전체적으로 피막물성이 우수하였으며 Whisker가 적었고, 또한 저비용이다. SnCu액과 Pure Sn액의 Surface Insulation Resistance 측정결과는 수행된 조건인 회로(50~200 μm)및 부하(85°C/85w%, IPC-TM-650, JIS-Z-3284)에서 커다란 차이나 이상은 보이지 않았다. 현 시장의 추세에 따라 약 15 μm 정도의 Pitch 및 간격에서의 Surface Insulation Resistance에 대한 연구가 필요할 것이며, 또한 EQCM을 활용한 마이크로 Ion-Migration 측정기술 등의 확보에 대하여는 추가진행의 필요성이 있다.

이상과 같이 본 연구에서 적용된 많은 이론과 수행된 다양한 실험으로써 도금액 및 피막의 시험분석들에 대하여 제품의 신뢰성 평가에 대한 과정을 체계화할 수 있었다. 이는 Pb-free 합금도금액뿐만 아니라 타 도금액에 적절히 적용하여 도금액 및 제조기술을 확보할 수 있을 것으로 관련된 많은 연구에 도움이 될 것이다. 또한 이에 따른 넓은 파급효과를 기대할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 무연솔더합금(전자부품연구원-이호영).
2. Pb-free화의 진행현황 및 작업성/신뢰성 평가(2002 김우영 外2).
3. 플립칩용 Sn-Cu 전해도금 솔더 범프의 형성 연구(2003, 정석원 外3).
4. 무연도금 솔더의 특성연구 : Sn-Cu 및 Sn-Pb 범프의 비교(2003, 정석원 外1)/
5. 땜납도금 대체 레드프리 주석-동 합금도금기술(2001).
6. 금속간 화합물의 성장과 그 영향(2001).
7. 리드프리 솔더링기술(2002).
8. 솔더접합부에 대한 기계적 스트레스 평가(2002, 삼성전자).
9. 유해물질 사용제한에 따라 무연솔더링 공정으로 생산된 전자제품의 신뢰성 확보 방안(송병석 外1).
10. 전자제품의 Pb 규제 대응현황(2003, 전자부품연구원).
11. 최근 Pb-Fee soldering joint의 신뢰성 평가 사례(APRO).
12. Electromigration and Solid State Aging of Flip Chip Solder Joints and Analysis of Sn Whisker on Lead-Frame(2001, TaeKyeng Lee).
13. MEMS 패키징과 신뢰성(전자부품연구원).
14. Pb-free 솔더링 기술의 고도화(2002, LG전자).
15. Pb-free 솔더링 평가기술(2003, LG전자).
16. Pb-free Technology(2003, 삼성전자).
17. About Pb-Free (2003, AUK).
18. Reliability Evaluation of Lead Free Solder Joints in Electronic Packaging(2003, KAIST).
19. 반도체 소자 배선 및 실장용 Cu-Sn 합금 도금막의 특성(김주연).
20. 솔더 및 솔더링부 시험과 검사(2002, 강경인 外4).
21. 납땜기초이론 및 연구사례(전자부품연구원).
22. Development of Cu-Sn Intermetallic Compound at Pb-free Solder/Cu Joint Interface(2003, Xin Ma 外3)
23. Interfacial Reactions between Sn0.4Cu Solder and Cu Substrate(2005, Jeong-Won Yoon 外1).
24. Six Cases of Reliability study of Pb-free Solder Joints in Electronic Packaging Technology(2002, K.Zeng 外1).
25. Thermodynamic Analysis of Influence of Pb Contamination on Pb Free Solder Joints Reliability

(2003, Xianzhang Zeng).
26. Report on Lead-Free Surface Finish of Semiconductor Terminals(JEITA).
27. Parts for Achieving Lead-free Soldering(2000, Nakamura 外4).
28. JIS Z 3198-3~7.
29. Evaluation Ionic Migration in Lead-free Solder Using the Quartz Crystal Microbalance Method (Hirokazu Tanaka 外4).
30. Factors Leading to Ionic Migration in Lead-free Solder.
31. Investigation of Migration on PCB(Kaichi TSURUTA 外2).
32. Investigation of Ion Migration Processes on PCB by Quartz Crystal Microbalance(Sachio YOSHIHARA).
33. 압전소자(Quartz Crystal Microbalance)에 대한 이론과 응용(2000, 윤규식).
34. 부품소재 신뢰성향상지원사업 workshop자료(2004).