

## Sn-Cu계 다원 무연솔더의 미세구조와 납땜특성

김주연\* · 배규식†

수원대학교 전자재료공학과

\*한양대학교 재료공학부

## Microstructures and Solderability of Multi-composition Sn-Cu Lead-free Solders

Ju-Youn Kim\* and Kyoo-Sik Bae†

Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon, Suwon, 445-743, Korea

\*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 100-791, Korea

(2005년 8월 11일 받음, 2005년 9월 2일 최종수정본 받음)

**Abstract** To develop new lead-free solders with the melting temperature close to that of Sn-37Pb(183°C), Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga, Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag, Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag, and Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag alloys were composed by adding low-melting elements such as Ga, Bi, Pb, and Ag to Sn-0.7Cu. Then the melting temperatures, microstructures, wettability, and adhesion properties of these alloys were evaluated. DSC analysis showed that the melting temperature of Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga was 211°C, and those of other alloys was in the range of 192~200°C. Microstructures of these alloys after heat-treatment at 150°C for 24 hrs were basically composed of coarsely-grown  $\beta$ -Sn grains, and  $Cu_6Sn_5$  and  $Ag_3Sn$  intermetallic precipitates. Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga and Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag showed excellent wettability, while Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag and Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag revealed good adhesion strength with the Cu substrates. Among 4 alloys, Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag with the lowest melting temperature (192°C) and relatively excellent wettability and adhesion strength was suggested to be the best candidate solder to replace Sn-37Pb.

**Key words** Lead-free solder, low melting-temperature, Sn-0.7Cu, Ga, Bi, wettability, adhesion strength.

### 1. 서 론

공정조성의 Sn-37Pb(용점 183°C)를 비롯한 Sn-Pb 솔더 합금은 용점이 낮고 젖음성(wettability), 연성, 전기전도도, 내부식성이 우수하여 전자제품 조립 및 실장(packaging)에 널리 사용되어 왔다. 그러나 Sn-Pb 합금의 Pb 성분으로 인한 환경오염과 인체건강에 대한 우려 때문에 유럽과 미국 등 선진국에서는 납의 사용을 제한하거나 금지하고 있다. 그리하여, Pb를 함유하지 않은 솔더 합금을 개발하려는 노력이 90년도 이후 Sn계 이원합금, 즉 Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Bi를 중심으로 광범위하게 진행되어 왔다.<sup>1-3)</sup> 이들 중 Sn-Ag계 합금이 가장 주목을 받고 있으며, 일본에서는 Sn-3.0Ag-0.5Cu, 미국에서는 Sn-3.9Ag-0.6Cu가 Sn-Pb솔더의 대체 합금으로 채택될 전망이다.<sup>4)</sup> 그러나 이들 합금은 용점이 217°C로서 녹는점이 종래의 Sn-37Pb 솔더 보다 30~40°C 가량 높

아 기존 솔더링 장비의 적용이 어렵고 전자 부품에 열손상을 가져올 우려가 있으며 가격이 2.7배 높은 단점이 있다.<sup>5,6)</sup> 한편 공정조성의 Sn-0.7Cu는 Sn-3.5Ag에 버금가는 우수한 특성을 나타내며<sup>7)</sup> 가격도 Sn-37Pb의 1.5배 정도로 낮으나, 용점이 227°C로 높다. 본 연구에서는 저용점 Sn-0.7Cu계 솔더를 개발하고자 Bi, Ag, Pb, Ga 등의 원소를 소량 첨가하여 4원 또는 5원 합금을 조성하고, 미세구조, 젖음성, 기계적 특성을 평가하여 새로운 무연합금으로서의 적용가능성에 대해 연구하였다. Bi(용점 271°C)는 용점강하와 크립(creep) 특성, Ag(용점 961°C)는 내산화 특성, 열전도도, 크립 특성 향상을 위하여 선택하였는데, 가격 문제로 소량만 사용하였다. Ga(용점 30°C) 역시 가격 문제로 적은 양만 용점강하 효과를 기대하여 혼합하였다. Pb(용점 327°C)는 용점강하, 기계적 특성을 위하여 첨가하였는데, Pb가 5% 이하인 경우 용출 시험에서 0.46 ppm이 나와<sup>3)</sup> 국제 규격치인 2 ppm보다 낮은 수치이기 때문에 사용하였다.

†E-Mail : ksbae@suwon.ac.kr

2. 실험 방법

새로운 Sn-Cu계 솔더를 개발하기 위하여 공정조성 Sn-0.7Cu에 Bi, Ag, Pb, Ga 등을 소량 첨가하고 석영관에 장입하여 산화방지를 위해 Ar 분위기에서 800°C 1시간 동안 관상로에서 용해하였다. 노냉 후 합금의 정확한 화학 조성은 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) 로 분석하였고, DSC(Differential Scanning Calorimetry)로 용점을 측정하였다. 그리고, 합금의 미세구조 및 납땜특성을 관찰하기 위하여 응고된 합금을 압연하여, 0.26~1.5 mm 두께의 박판을 만든 후 150°C에서 24시간 열처리하였다. 이 박판을 10% HCl 용액으로 5초간 에칭하고 연마한 후 SEM (Scanning Electron Microscopy)으로 미세구조를 관찰하고 EDS (Energy dispersive spectroscopy)로 조성을 분석하였다. 납땜을 하기 위하여 박판을 지름 6 mm의 디스크 형으로 절단하고 알코올로 초음파 세척하였다. 용제(회성금속 RMA-HP215F)를 도포하고 건조시킨 기판위에 이 납땜을 올려놓고 280°C로 가열된 관상로에 10분간 넣어 완전히 용해한 후 노 밖에서 냉각하여 접합하였다. 이때 기판으로는 히타치사의 Cu합금(두께 0.5 mm) 리드프레임을 사용하였으며 합금의 조성은 Table 1에 나타내었다. 납땜 전 기판은 사포 및 0.3 μm 과 0.05 μm의 알루미나 분말로 연마하고 부드러운 천으로 닦아낸 후, 10% HCl 용액에 넣어 표면의 산화물을

Table 1. Chemical composition of Cu lead frame(wt.%).

	Mg	Si	Ni	Cu
Cu lead frame	0.05	0.25	2.20	bal.

제거하고 알코올 및 증류수에서 세척하였다. 납땜성을 평가하기 위한 퍼짐성은 퍼짐 면적(Area of Spread)을 측정하여 비교하였으며, 젖음성을 나타내는 접촉각 θ는 Z. Mei의 방법<sup>8)</sup>에 따라 계산하였다. 즉  $\sin \theta = 2 / ((d/2h) + (2h/d))$ 로 접촉각 θ는 납땜 후 응고된 시료의 높이(h)와 퍼진 납땜의 지름(d)을 측정하여 계산하였다. 납땜과 기판과의 접합강도는 LR50K (LLOYD Instruments) 전단시험기로 측정하였다. 이를 위한 lap-joint 시편은 전 처리한 한 쌍의 기판사이에 지름 3 mm의 디스크 형 납땜을 넣고 접합하여 만들었다.<sup>9,10)</sup>

3. 결과 및 고찰

Sn-0.7Cu 합금에 소량의 Bi, Ag, Pb, Ga를 시행착오적으로 첨가하여 여러 조성의 합금을 만든 후 DSC 분석으로 녹는점을 측정하여, 용점이 200°C에 근접하는 합금을 선택하여 조성을 ICP로 분석한 결과 (a) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga, (b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag, (c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag, (d) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag로 확인되었다. 이들 4개 합금

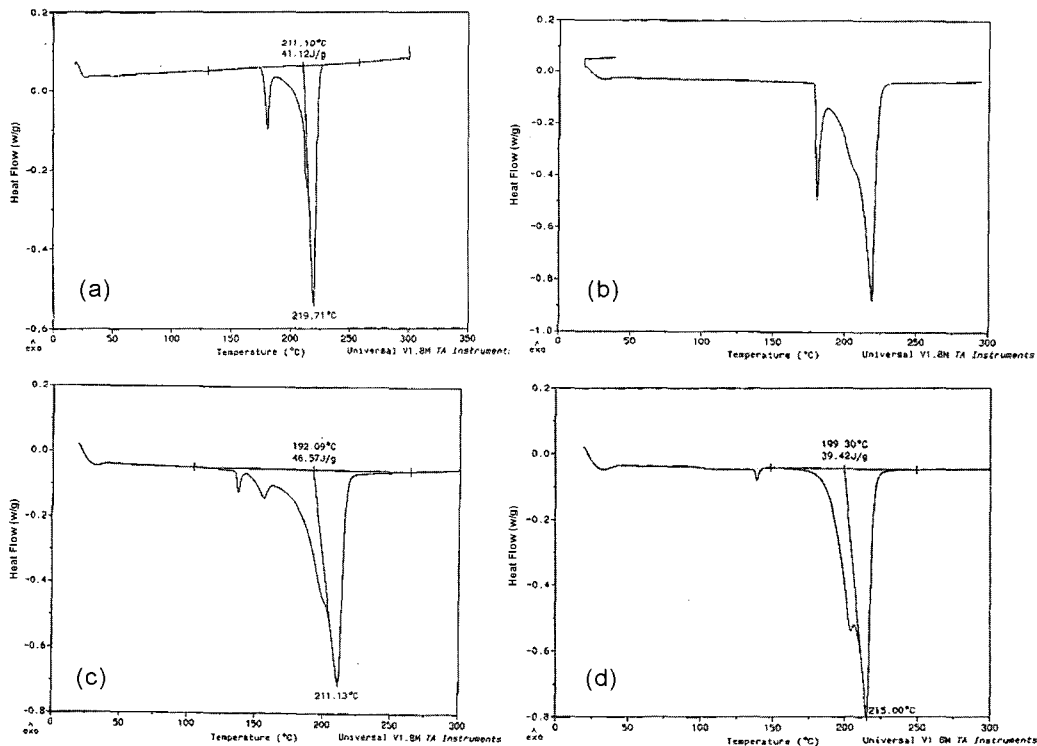


Fig. 1. The DSC results of (a) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag, (b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag, (c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag and (d) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag solder.

의 DSC분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 용점은 승온 속도를 10°C/min.로 하여 1차 heat flow가 일어나는 지점에서 직선을 그어 기준선과 만나는 점으로 하였다. 먼저 Sn-1.5Ag-5Pb의 용점이 188°C<sup>3)</sup>인 점을 감안하여 Sn-0.7Cu-5Pb 합금을 만들어 측정된 결과, 용점이 223°C로 높게 나왔다(Fig. 1에는 표시하지 않음). 그런데, Sn-0.7Cu-5Pb에 1Ga를 첨가한 경우(Fig. 1(a)) 용점은 211°C로 낮아졌고, 1Ag를 첨가한 경우(Fig. 1(b)) 200°C로 크게 강하하였다. 이는 Ga에 의한 용점강하 효과보다는 Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag가 4원계 공정 조성에 보다 가깝게 되었기 때문으로 생각된다.<sup>3)</sup> Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag에 5Bi를 추가한 경우(Fig. 1(c)), 5원계 합금이기 때문에 여러 곳에서 녹는 지점이 발견되었고 녹는점은 192°C로 더욱 낮게 나타났다. 한편, Pb를 뺀 Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag의 경우(Fig. 1(d)), 용점이 199°C로 Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag와 유사한 값을 나타내어 Bi는 Pb와 같은 정도의 용점강하 효과를 나타냄을 보였다. Table 2에 각 합금의 용융온도를 비교하였다. 이상의 결과에서 Ga보다는 Pb와 Bi를 적당량 첨가하여 4원계 5원계 합금의 공정조성의 합금을 만드는 것이 용점강하에 가장 효과적임을 알 수 있다. 본

실험에서는 3개의 합금이 Sn-37Pb(183°C)보다 약간 높은 192~200°C를 나타내었는데, 183°C에 더 근접한 합금의 조합이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 2는 제조한 합금을 압연한 후 150°C에서 24시간 열처리 후 표면을 관찰한 SEM 미세구조이다. 압연을 한 이유는, soldering 시 젖음성 시험과 전단강도 시험에서 균일한 크기의 solder 시편을 취하기 위함이었다. 한편, Table 3은 Fig. 2의 각 솔더에 대한 EDS 분석 결과를 비교한 것이다. Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga(Fig. 2(a) 및 Table 3(a))의 경우 300 μm 정도로 매우 큰 결정립들이 결정립계에 의해 뚜렷이 구분되어 있다. 결정립들이 조대하게 성장한 것은 장시간(24시간) 열처리에 따른 것이다. 그러나, 결정립 내부(point 1)와 경계(point 2)의 화학 조성은 β-Sn으로 큰 차이를 나타내지 않았다. 한편, 결정립 내부의 검은 미세상은 20.39%의 Cu가 포함된 것으로 분석되었으나, EDS의 빔 크기가 미세상보다 크다는 점을 고려하면 이 미세상은 η-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>로 판단된다. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 상은 비저항이 19.4×10<sup>-6</sup>Ωcm 정도로 낮으며 경도는 420(BHN)<sup>5)</sup>으로 높고, 기지 금속인 Sn과의 계면 접착성이 우수하며, Pb-Sn과 유사한 밀도(8.28 g/cm<sup>3</sup>)를 가

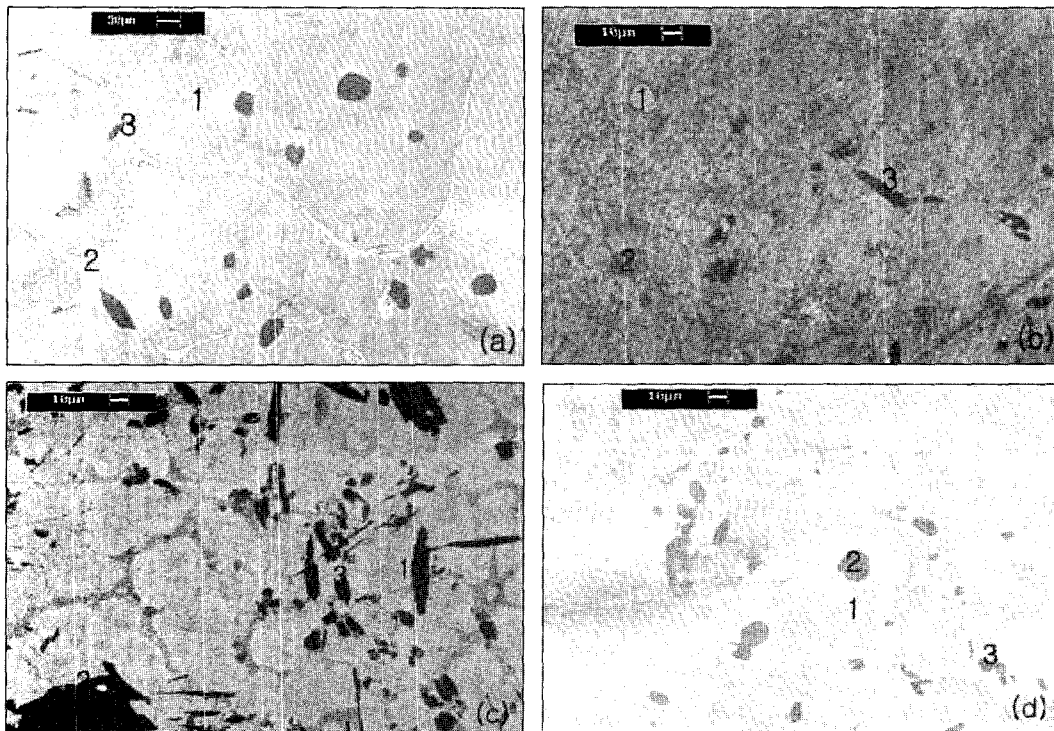


Fig. 2. The SEM microstructures after cold-rolling and annealing at 150°C for 24h. (a) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag, (b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag, (c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag and (d) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga solder.

Table 2. Melting temperature of solder alloys measured by the DSC analysis

Alloy	(a) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga	(b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag	(c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag	(d) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag
M.P.(0C)	211	200	192	199

**Table 3.** The EDS results of solder alloys in Fig. 2.

## (a) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga

Point	Composition (at.%)						Phase
	Sn	Ag	Bi	Pb	Ga	Cu	
1	98.48				1.52		$\beta$ -Sn
2	99.80				0.20		$\beta$ -Sn
3	79.08				0.53	20.39	Cu-rich $\beta$ -Sn( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )

## (b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag

Point	Composition (at.%)						Phase
	Sn	Ag	Bi	Pb	Cu		
1	98.64	0.64				0.72	$\beta$ -Sn
2	99.76	0.20				0.03	$\beta$ -Sn
3	58.80	0.32				40.87	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

## (c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag

Point	Composition (at.%)						Phase
	Sn	Ag	Bi	Pb	Ga	Cu	
1	57.51	0.42	0.85			41.21	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$
2	26.40	72.01	0.76			0.83	$\text{Ag}_3\text{Sn}$
3	58.19	0.66	1.08			40.07	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

## (d) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag

Point	Composition (at.%)						Phase
	Sn	Ag	Bi	Pb	Cu		
1	94.69	0.58	3.95			0.78	$\beta$ -Sn
2	26.48	72.22	0.77			0.54	$\text{Ag}_3\text{Sn}$
3	57.97	0.47	0.82			40.74	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

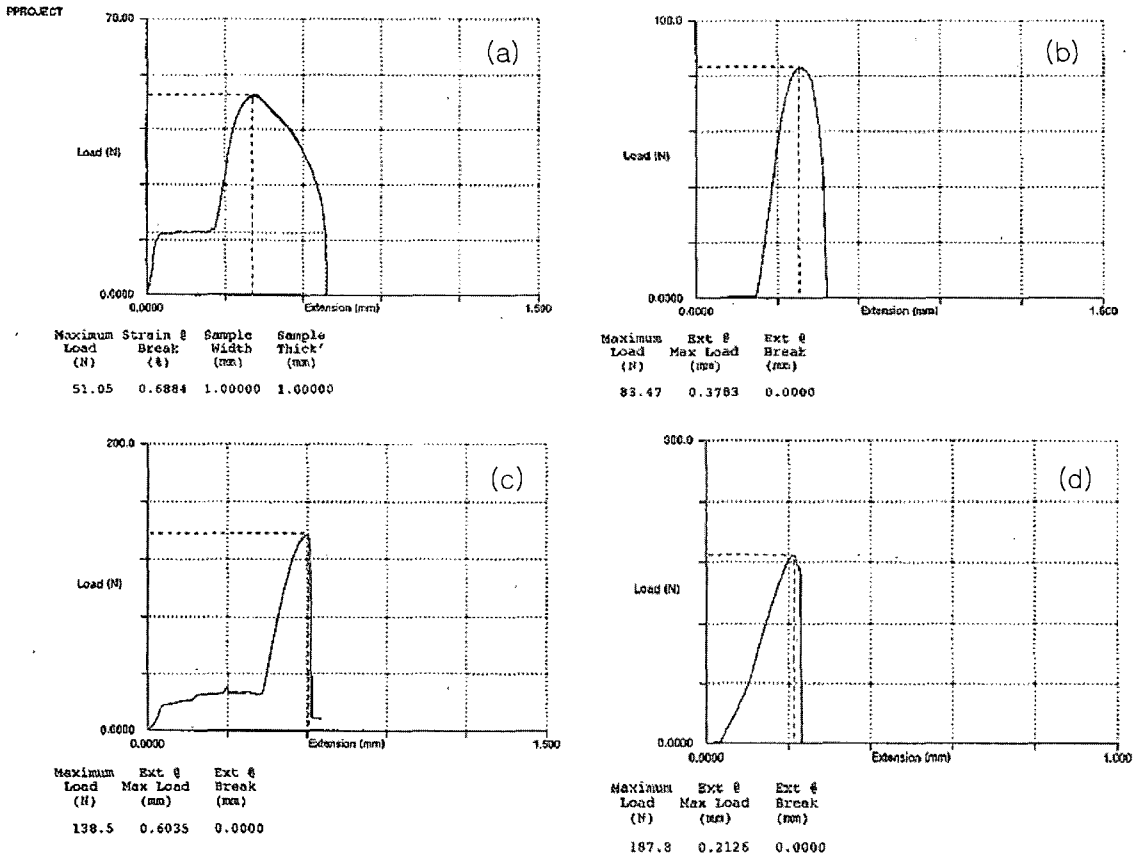
지고 있어 기계적 성질을 강화하는 특성을 지닌 것으로 보고 되고 있다. 그런데, Table 3(a)는 물론 나머지 세 솔더의 EDS 분석결과에서도 Pb 성분이 나타나지 않는 것은 EDS 분석능의 한계 때문으로 추론된다. Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag(Fig. 2(b) 및 Table 3(b))는 위의 경우에 비교하여 1Ga 대신 1Ag만을 대치하였음에도 미세구조는 뚜렷한 결정립이 성장되지 않은 수지상을 나타내었고 검은 미세상의 숫자는 상대적으로 적었다. 그러나 기지상은 전체적으로  $\beta$ -Sn이었고 검은 미세상은  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 로 나타나 유사한 화학조성을 나타내었으며, Ag를 함유함에도  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 상은 관찰되지 않았다. 위 두 경우를 비교하여 보면 용융온도가 매우 낮은 Ga이 함유되면 결정화가 더 용이하여 조대한  $\beta$ -Sn 결정립이 만들어지나 용점이 높은 Pb와 Ag가 함유된 경우 수지상이 형성된 것으로 판단된다. Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag(Fig. 2(c) 및 Table 3(c))는 저용점의 Bi를 함유한 결과 결정화가 비교적 쉽게 일어나 결정립이 뚜렷하였다. 그리고 기계적 성질을 강화시키는  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  상이  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 상과 더불어 나타났다. Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag(Fig. 2(d) 및 Table 3(d))도 (c)의 경우와 유사하

게 결정립이 매우 컸으며 미세상도  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 과  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 이 나타났다. 이로 미루어 Bi가 충분히 포함되어 있으면 Sn은 포화되어 Ag는  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 으로 석출되는 것으로 생각되어진다. 또한 Bi도 Ga와 마찬가지로  $\beta$ -Sn상의 결정화에 유리한 것으로 판단된다.

Solder의 납땜성(solderability)은 솔더의 주성분인 Sn이 기판과 반응하여 어떤 금속간 화합물층을 어떻게 형성하는가에 따라 결정되며 젖음성(wettability)을 측정하여 알 수 있다. 기판이 Cu인 경우 가장 핵심이 되는 금속간 화합물은  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 이다. 젖음성은 퍼진 면적(spread area)과 접촉각(contact angle)을 측정하여 판단하는데, 퍼진 면적과 접촉각은 기판의 표면상태, flux의 산화피막 제거능력, 땀납의 표면장력, 납땜 분위기, 땀납과 Cu 기판과의 계면반응 등과 밀접한 관계가 있다.<sup>9)</sup> 일반적으로 퍼진 면적이 크면 접촉각은 작다. Table 4는 위 4개 조성의 솔더에 대해 측정된 퍼진 면적과 접촉각을 Sn-3.5Ag의 경우<sup>10)</sup>와 비교한 결과이다. Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga이 가장 큰 퍼진 면적과 가장 작은 가장 접촉각을 나타낸 반면, Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag의 젖음성은 상대적으로 낮았다. 이 두 가

**Table 4.** Comparison of spread area and contact angle

종류 구분	지름(d) (mm)	높이(h) (mm)	퍼진면적(A) (mm <sup>2</sup> )	접촉각 ( $\theta$ )
(a) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga	8.06	0.68	51.02	19.15°
(b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag	7.13	0.86	39.92	27.12°
(c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag	7.72	0.77	46.80	22.56°
(d) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag	6.95	0.88	37.93	28.42°
*Sn-3.5Ag	10.17	0.93	81.33	20.92°



**Fig. 3.** The tensile shear test results of solder/Cu lead-frame : (a) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag, (b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag, (c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag and (d) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga solder.

지의 경우에서 보면 Pb는 Cu와 서로 고용되지 않으므로, Ga가 Sn과 Cu 기판과의 계면반응에 참여하여, 똑같이 계면반응에 참여한 Ag보다 더 젖음성에 영향을 준 것으로 판단된다. Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag도 비교적 퍼진면적이 크고 접촉각이 작았다. 이 또한 Ag외에 Bi가 기판과의 계면반응에 참여한 결과이며, Pb를 함유하지 않은 Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag의 젖음성이 가장 낮은 것은 Ag와 Bi가 Sn에 고용되어 계면반응에 참여하지 못한 때문으로 추론된다. 그러나, 위 4개 조성의 solder 모두 Sn-3.5Ag의 젖음성보다는 훨씬 낮은 값을 나타내어 이를 향상시키기 위한 조성의 수정이 요구된다.

Fig. 3은 solder와 기판과의 접합강도를 측정된 인장전

단시험 결과이다. 접합강도는 Ag를 포함하지 않은 Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga가 가장 낮았으며 Ag와 Bi를 함유한 조성의 솔더(Fig. 3(c),(d))가 상대적으로 높은 접합강도를 나타내었다. 솔더와 Cu 기판의 계면에 형성된 금속간 화합물은 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>가 주를 이루며 Ag가 함유된 경우 Ag<sub>3</sub>Sn이 부가적으로 형성되어 접합강도의 증가에 기여한 것으로 보인다. 그러나, 위 4개 조성의 솔더 모두 Sn-3.5Ag의 전단강도, 250N에 비하면 매우 낮은 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

Sn-37Pb를 대체할 솔더를 개발하고자 Sn-0.7Cu 합금

을 기본으로 Bi, Ag, Pb, Ga 등의 원소를 소량 첨가하여 (a) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga, (b) Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag, (c) Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag, (d) Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag 등 4개의 4원 또는 5원 합금을 조성하고, 미세구조, 젖음성, 기계적 특성을 평가하여 새로운 무연합금으로서의 적용가능성에 대해 연구하였다. DSC 분석결과 Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga solder의 용융점이 211°C이고, 나머지 3개의 솔더는 192~200°C의 용융점을 나타내어 Sn-37Pb의 183°C에 근접한 값을 내었다. 1500°C에서 24시간 열처리한 솔더의 미세구조는 기본적으로 조대하게 성장한  $\beta$ -Sn 결정립과 석출된  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 과  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  미세상을 나타내었다. 그러나, 저융점인 Bi와 Ga를 함유하지 않은 Sn-0.7Cu-5Pb-1Ag는 수지상을 나타내었고  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 상이 관찰되지 않았다. 젖음성은 Sn-0.7Cu-5Pb-1Ga와 Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag, 그리고 Cu 기판과의 접합강도는 Sn-0.7Cu-5Bi-1Ag와 Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag가 각각 상대적으로 우수하였다. 이상의 결과에서 가장 낮은 융점(192°C)과 비교적 우수한 젖음성과 접합강도를 나타낸 Sn-0.7Cu-5Pb-5Bi-1Ag가 Sn-37Pb를 대체할 무연솔더로 가장 적합한 것으로 나타났으며, Pb, Bi, Ag, Ga 등을 적당량 함유한 5원 이상의 합금을 조성하면 융점이 183°C에 더 근접하면서 젖음성

과 접합강도가 우수한 무연솔더의 개발이 가능할 것으로 생각된다.

## 참고 문헌

1. S. K. Kang and A. K. Sarkhel, *J. Electr. Mater.*, **23**(8), 701 (1994).
2. S. W. Yoon, B.-J. Lee and H. M. Lee, *Korean Journal of Materials Research*, **7**(4), 303 (1997).
3. S. K. Hong, C. H. Ju, C. Y. Kang and I. B. Kim, *Korean Journal of Materials Research*, **8**(11), 1011 (1998).
4. C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law and L. Wang, *Materials Science and Engineering R* **44**, 1 (2004).
5. J. S. Lee, W. H. Bang, J. P. Jung and K. H. Oh, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **42**(5), 448 (2004).
6. H. M. Lee, *Newsletter of Information Center for Materials*, **7**(6), 3 (2002).
7. B. Trumble, *IEEE Spectrum*, **35**(5), 55 (1998).
8. Z. May and J. W. Morris, *J. Electron. Mater.*, **21**(6), 599 (1992).
9. J. B. Shim, K. K. Lee and D. J. Lee, *Korean Journal of Materials Research*, **8**(1), 33 (1998).
10. S.-J. Kim and K.-S. Bae, *Korean Journal of Materials Research*, **9**(9), 926 (1999).