연구논문

# Sn-Xwt%Cu계 솔더의 젖음성에 관한 연구

노보인* · 윤정원* · Bui Quoc Vu** · 정승부*

*성균관대학교 금속재료공학과 대학원
**성균관대학교 금속재료공학과

# Study on Wettability of Sn-Xwt%Cu Solder

Bo-In Noh*, Jeong-Won Yoon*, Bui Quoc Vu** and Seung-Boo Jung*

*Graduate School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University
**School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University

## Abstract

The wettability of Sn-Xwt%Cu(X=0～3wt%) solder was evaluated with wetting balance tester. And, the intermetallic compounds(IMCs) which were formed at the interface between solders and pads were investigated by using scanning electron microscopy(SEM) and energy dispersive spectroscopy(EDS). The wetting force of Sn-0.7wt%Cu solder was higher than that of 100wt%Sn and Sn-3.0wt%Cu solder. The value of $\gamma_{fl}$ and ($\gamma_{fs}$-$\gamma_{ls}$) had a tendency to increase with increasing the wetting temperature. The activation energy with bare Cu pad and flux with 15% solid content was increased in the following order: Sn-0.7Cu (68.42 kJ/mol) ; Sn-3.0Cu(72.66 kJ/mol) ; Sn solder(94.53 kJ/mol). It was identified that the Cu6Sn5 phase was formed at the interface between Sn-Xwt%Cu solder and Cu pad.

*Corresponding author : sbjung@skku.ac.kr

(Received November 12, 2007)

Key Words : Sn-Cu solder, Wettability, Activation energy, Intermetallic compound

## 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 재료로써의 우수한 특성(기계적 및 전기적 특성, 접합성 등) 때문에 전기·전자 업계에서 가장 널리 이용되어 왔다. 그러나 납의 유해성에 의한 환경적인 규제로 인해 납이 함유된 솔더의 사용이 제한되고 있다. 따라서 친환경적 솔더인 무연 솔더에 관심을 갖게 되었다. 1990년대 초 미국은 납 함유 솔더에 대한 법 규제 검토를 진행하였고, 또한 세계 각국에서 무연 솔더의 개발이 진행되어 왔다. 미국에서는 NCMS(National Center for Manufacturing Science)의 주도하에 무연 솔더의 개발이 진행되었고 유럽에서는 IDEALS 프로젝트가 진행되었다. 또한 일본에서는 NDEO가 지원하는 프로젝트가 진행되었다. 2000년에는 미국의 NEMI (The National Electronics Manufacturing Initiative)에서 Sn-Pb 솔더 대신 리플로어 솔더링에 적합한 솔더로 Sn-Ag-Cu계 솔더를, 웨이브 솔더링에는 Sn-Cu계 솔더를 대체하는 것을 제안하였다[1-4].

무연 솔더는 전자 부품에 손상을 입히지 않고 솔더링할 수 있어야 한다는 관점에서 현재 사용되는 전자 부품의 내열성 범위내에서 솔더링을 할 수 있어야 하며, Sn-Pb 공정 솔더의 183℃ 융점에 가까운 융점 특성이 요구된다. 솔더링성의 관점에서 무연 솔더의 도금을 포함한 전자 부품의 전극 모재(Cu, Ni, Ag 등)에 대한 젖음성도 중요하다. 전자기기의 장기 신뢰성이라는 관점에서 무연 솔더는 전자기기 특유의 열피로에 강한 특성도 요구된다. 솔더링시에 모재의 표면 산화물을 플럭

스의 화학 반응에 의해 제거할 필요가 있지만, 젖음성이 떨어지는 솔더 합금의 경우에는 활성력이 강한 플럭스를 사용할 필요가 있으므로 부식, 마이그레이션 등의 화학적, 전기화학적인 문제가 발생할 수도 있다. 솔더링의 작업성 관점에서 무연 솔더의 솔더링 불량 발생이 많다는 것이 문제가 된다. 브릿지, 납뿔, 미납 등의 불량은 솔더 합금의 젖음 특성과 밀접한 관계가 있어 솔더 합금의 선정이 무엇보다도 중요하다. 플로우 솔더링 시에 솔더조에 발생되는 드로스의 발생량이 많은 것도 해결해야할 문제이다. 또한 재료적 관점에서 안전성과 독성의 제거는 언급할 필요도 없으며 경제적 관점에서는 공급의 안전성이나 가격이 중요한 인자이다. 대부분의 무연 솔더는 주석(Sn)이 기본인 솔더이며 주석과 공정 합금을 이루는 금속으로 Au, Ag, Cu가 고려되고 있으며 여기에 주석과 공정 합금을 이룰 수 있는 다른 원소로 Bi, In, Zn, Sn, Ge을 첨가하는 것이 고려되고 있다[1-12].

솔더링성은 전자 패키지에서 솔더의 가장 중요한 특성이다. 솔더링성은 "용융 솔더에 의해 표면에 젖는 특성"으로 간단하게 정의되며 젖음성은 솔더링성을 시험하는 방법으로 정의된다. 용융 솔더에 의한 표면의 젖음 특성을 언급할 때 젖음 범위와 젖음률의 중요한 두 인자가 있다. 젖음률은 시스템의 열적 요구, 열원으로부터 열이 공급되는 능력, 플럭스의 효과, 솔더의 점성과 계면에서 발생하는 화학적 반응에 의해 지배된다.

본 연구에서는 솔더 젖음성 시험기(wetting balance tester)를 이용하여 100wt%Sn 솔더에 Cu의 함량(0.7, 3.0 wt%)을 변화시키면서 젖음력과 젖음 시간을 측정하였고 Young-Dupre equation을 이용하여 각 솔더의 표면 장력과 활성화 에너지를 구하였다. 또한 계면에 형성된 금속간 화합물을 scanning electron microscope(SEM)와 energy dispersive spectroscope (EDS)를 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 솔더 합금을 질소 분위기하에서 300℃ 온도 구간에서 1시간 용융을 시켜 제조한 후 시차주사열량측정기(differential scanning calorimetry, Seiko Co.)를 이용하여 질소 분위기하에서 온도 구간 25~300℃, 승온 속도 10℃/min의 조건으로 솔더의 용융점을 측정하였다.

젖음성 평가는 MIL-STD-883D 조건에 따라 솔더 젖음성 시험기(Rhesca Co. Ltd., SAT-5100)를 이용하여 실험을 실시하였다. 시편은 10vol%$H_2SO_4$ + 90vol%$CH_3OH$ 용액을 이용하여 산화막을 제거하였다. 시편의 크기는 7.0 × 30.0 × 0.2 mm이며 침적 시간 10 sec, 침적 깊이 5 mm, 침적 속도 10 mm/s의 조건으로 시험을 실시하였다. 표면 처리 종류에 따른 젖음성 평가를 위하여 Cu 시편과 무전해 Ni/Au 도금(electroless nickel and immersion gold)된 시편을 사용하였다. 전처리된 Cu 시편에 증류수, ICP 나트륨 GIB-M과 GIB-1을 8.5 : 1 : 0.5의 비율로 제조한 후 85℃에서 25분 유지시킨 후에 수세 처리하여 5 ㎛ 두께의 무전해 Ni 도금된 시편을 제작하였다. 무전해 Ni 도금된 시편을 다시 OPC Mude Gold(50 ㎖/ℓ)와 시안화칼륨(3g/ℓ)을 이용하여 88℃에서 30분을 유지시켜 0.15 ㎛ 두께의 Au 도금된 시편을 제작하여 젖음성 실험에 사용하였다. 또한 플럭스의 고형분 차이에 의한 젖음성 평가를 위하여 세 종류의 플럭스를 사용하였고 Table 1은 본 연구에서 사용된 플럭스 특성을 나타낸다.

## 3. 실험결과 및 고찰

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 위에서 액체가 퍼지는 정도를 나타내는 금속 표면의 성질로 금속의 종류, 플럭스의 종류 및 금속 표면의 오염물이나 표면 거칠기의 상태 등에 의해서 변화한다. Fig. 1은 젖음 과정의 개략도를 보여준다[1-4].

젖음의 물리적 현상은 Young-Dupre equation에 의해 지배되며 이 시스템은 총 자유 에너지가 최소가 되는 방향으로 진행된다. Young-Dupre equation은 식 (1)과 같다.

**Table 1** Characteristics of flux

| | Specific gravity(25℃) | Solid content(%) |
|---|---|---|
| Flux A | 0.818 | 15 |
| Flux B | 0.836 | 12 |
| Flux C | 0.795 | 3.3 |

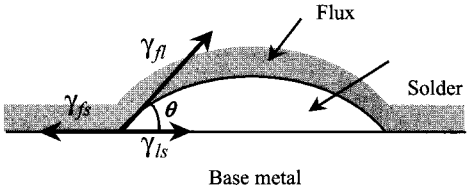


**Fig. 1** Schematic of wetting process

$$\gamma_{fs} = \gamma_{ls} + \gamma_{fl}\cos\theta \quad (1)$$

위 식에서 $\gamma_{fs}$, $\gamma_{lf}$, $\gamma_{fl}$, $\theta$는 각각 플럭스-기판 사이의 표면 장력, 솔더-기판 사이의 표면 장력, 플럭스-솔더 사이의 표면 장력 그리고 젖음각을 나타낸다.
또한 표면 장력은 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$\gamma_{fl} = \frac{\rho g}{4}\left[\frac{4W^2}{(\rho g P H)^2} + H^2\right] \quad (2)$$

위 식에서 ρ는 솔더의 밀도, g는 중력(9.8 m/s$^2$), W는 무게, H는 높이 그리고 P는 시편의 길이를 각각 나타낸다.

Fig. 2는 플럭스 A를 이용하여 무전해 Ni/Au 기판과의 젖음성을 시험한 결과이다. 일반적으로 젖음성을 평가할 때 젖음력이 높고 젖음 시간이 짧을수록 상대적으로 젖음성이 우수하다고 판단할 수 있다. 무전해 Ni/Au기판에서는 240℃ 온도 구간을 제외하고 Sn 솔더에 Cu를 첨가함으로써 솔더의 젖음력은 향상되고 젖음력이 0일 때의 젖음 시간은 짧아지는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 플럭스 A를 이용하여 Cu 기판과의 표면장력을 구한 결과이다. Young-Dupre equation을 이용하여 ($\gamma_{fs}$ - $\gamma_{ls}$) 값을 구한 결과, 온도가 증가할수록 $\gamma_{fl}$와 ($\gamma_{fs}$ - $\gamma_{ls}$)값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 온도가 증가할수록 젖음력과 시편의 젖음 높이가 증가하고 $\gamma_{ls}$ 값이 감소하기 때문에 ($\gamma_{fs}$ - $\gamma_{ls}$)값이 증가하고, $\gamma_{fs}$값은 $\gamma_{fl}$ 값을 무시할 정도로 크기 때문에 온도가 증가할수록 젖음각은 감소하는 것으로 사료된다. 또한 Sn 솔더의 $\gamma_{fl}$와 ($\gamma_{fs}$ - $\gamma_{ls}$)값이 다른 두 솔더보다 높음을 확인할 수 있는데 이로 인하여 플럭스 A와 Cu 기판을 이용한 Sn 솔더의 젖음성이 다른 두 솔더보다 상대적으 낮은 특성을 나타내는 것으로 사료된다.

활성화 에너지를 구하기 위한 Arrhenius plot은 (3) 식과 같이 표현할 수 있다[1-4].

$$t = t_0 \exp(Q/RT) \quad (3)$$

위 식에서 t는 젖음 시간, T는 절대온도, R은 기체

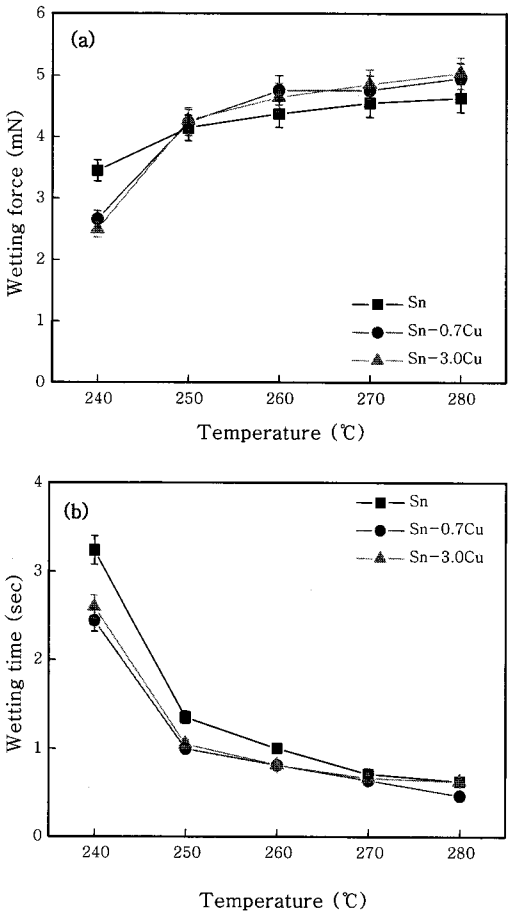


**Fig. 2** Wettability of solder with ENIG substrate and flux A: (a) wetting force and (b) zero force wetting time

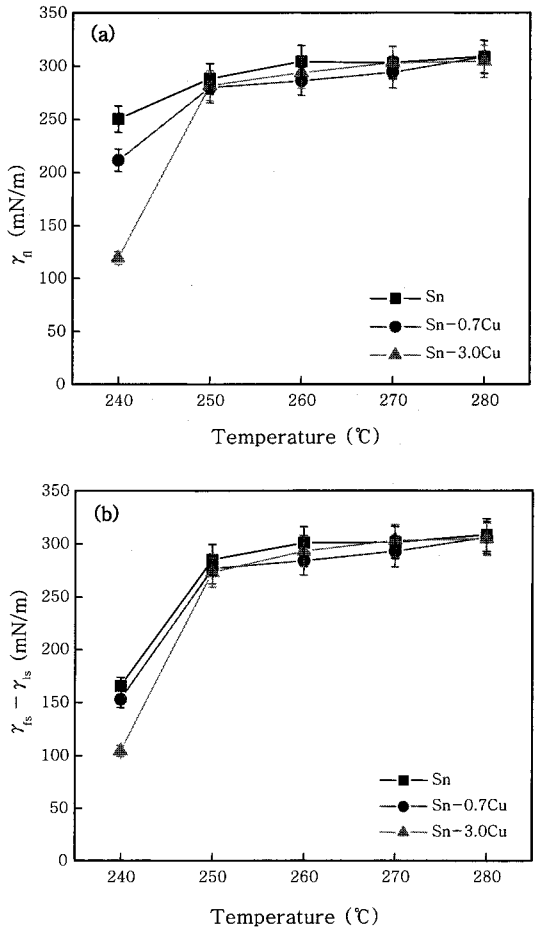


**Fig. 3** Surface tension of solder with Cu substrate and flux A: (a) $\gamma_{fl}$ and (b) ($\gamma_{fs}$ - $\gamma_{ls}$)

상수(8.314 J/mol · K) 그리고 Q는 활성화 에너지를 각각 나타낸다.

Fig. 4는 도금 조건에 따른 플럭스 B와 Sn-3.0Cu 솔더 사이의 활성화 에너지를 구한 결과이다. Cu 기판의 경우, 104.14 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되며 무전해 Ni/Au 기판의 경우, 79.59 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되는 것을 확인할 수 있다. 이는 용융 솔더에 대한 Au의 고용도가 Cu보다 높기 때문에 Au의 확산 구동력 (driving force)이 Cu보다 크게 된다[13-14]. 따라서 Sn계 솔더에 대한 Au의 반응이 Cu보다 빠르고 Au와 Sn 사이의 활성도가 Cu보다 우수하기 때문에 Cu 기판보다 낮은 활성화 에너지가 요구되는 무전해 Ni/Au 기판이 상대적으로 우수한 젖음성을 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 플럭스에 따른 무전해 Ni/Au 기판과 Sn 솔더 사이의 활성화 에너지를 구한 결과이다. 플럭스 A의 경우, 94.13 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되며 플럭스 B의 경우, 105.69 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되는 것을 확인할 수 있다. 플럭스 C의 경우, 120.81 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되는 것을 확인할 수 있다. 플럭스에 함유되어 있는 계면 활성제 및 기타 첨가제도 플럭스의 활성도에 영향을 미치는 인자이지만, 이 결과로부터 고형분이 많이 함유된 플럭스일수록 활발한 화학적 반응을 일으켜 솔더와 반응하기 위한 활성화 에너지가 작게 하여 상대적으로 우수한 젖음성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 솔더에 따른 플럭스 A와 Cu 기판 사이의 활성화 에너지를 구한 결과이다. Sn 솔더의 경우, 94.53 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되며 Sn-0.7Cu 솔더의 경우, 68.42 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되는 것을 확인할 수 있다. Sn-3.0Cu 솔더의 경우, 72.66 kJ/mol의 활성화 에너지가 요구되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 활성화 에너지가 낮은 Sn-0.7Cu 솔더가 다른 Sn 솔더와 Sn-3.0Cu 솔더보다 쉽게 젖음 반응이 일어나는 것으로 사료된다. 또한, Sn-0.7Cu 솔더와 Cu 기판 사이에 금속간 화합물을 형성하기 위한 높은 구동력에 의해 솔더와 기판 사이의 자유 에너지가 크게 감소되고 이에 상응하여 솔더와 기판 사이의 젖음성을 향상시키는 것으로 사료된다.[15]

Fig. 7은 280℃ 온도에서 Cu 기판과 솔더 사이에 형성된 금속간 화합물의 윗면(top)과 단면(cross-section)의 SEM 사진이다. 모든 솔더가 Sn-base 솔더이기에 Cu 기판과 반응하여 $Cu_6Sn_5$의 금속간 화합물을 형성하는 것을 확인할 수 있으며 Cu의 함량이 증가할수록 Sn과 반응하는 Cu의 양이 많아지게 되므로 $Cu_6Sn_5$ 금속간 화합물의 크기가 조대해지는 것을 확인할 수 있다.

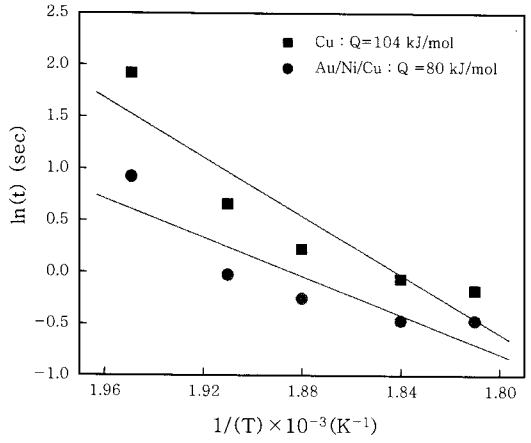


**Fig. 4** Arrhenius plot with Sn-3.0Cu solder and flux B according to the kind of surface finish

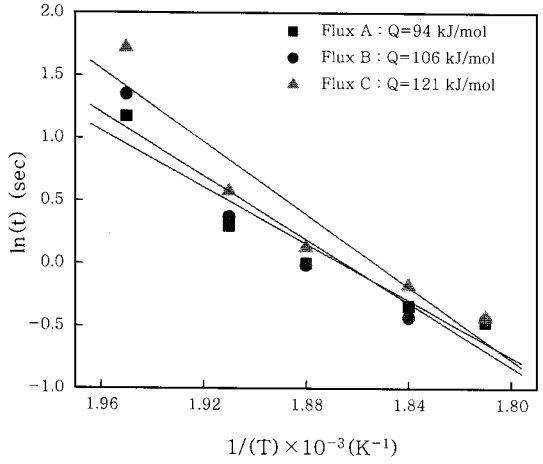


**Fig. 5** Arrhenius plot with Sn solder and ENIG substrate according to the kind of flux

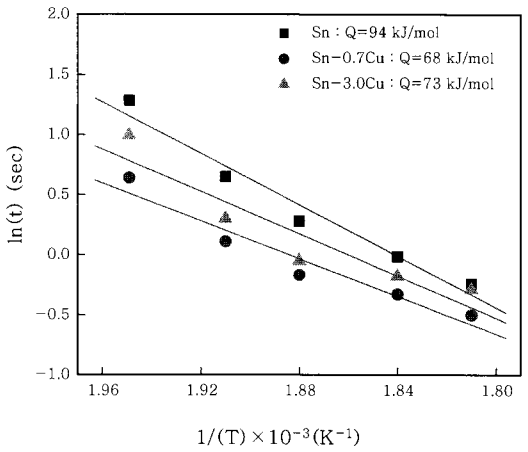


**Fig. 6** Arrhenius plot with Cu substrate and flux A according to the kind of solder

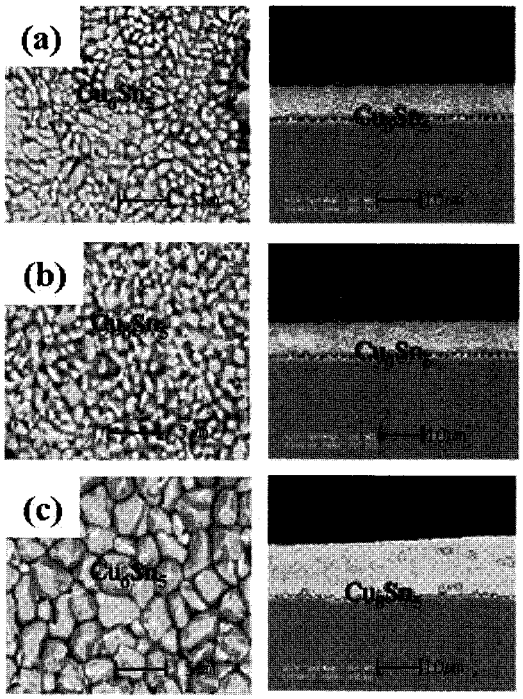


**Fig. 7** Top and cross-section SEM image of IMCs between solder and Cu substrate: (a) Sn solder, (b) Sn-0.7Cu solder and (c) Sn-3.0Cu solder

## 4. 결 론

본 연구에서는 고형분이 각각 15%, 12%, 3.3% 함유된 플럭스와 표면 처리된 기판을 사용하여 Sn-Xwt%Cu 솔더의 젖음성을 관찰하였다. 솔더, 기판과 플럭스 사이의 젖음 반응에 대한 활성화 에너지를 구한 결과는 다음과 같다.

Sn 솔더/Cu 기판 - Sn 솔더/무전해 Ni/Au 기판의 경우
플럭스 A : 94.53 kJ/mol - 94.13 kJ/mol
플럭스 B : 106.12 kJ/molk - 105.69kJ/mol
플럭스 C : 121.31 kJ/mol - 120.81kJ/mol

Sn-0.7Cu 솔더/Cu 기판 - Sn-0.7Cu 솔더/무전해 Ni/Au 기판의 경우
플럭스 A : 68.42 kJ/mol - 64.88 kJ/mol
플럭스 B : 102.42 kJ/mol - 79.18 kJ/mol
플럭스 C : 110.90 kJ/mol - 90.03 kJ/mol

Sn-3.0Cu 솔더/Cu 기판 - Sn-3.0Cu 솔더/무전해 Ni/Au 기판의 경우
플럭스 A : 72.66 kJ/mol - 69.90 kJ/mol
플럭스 B : 104.14 kJ/mol - 79.59 kJ/mol
플럭스 C : 117.25 kJ/mol - 89.41 kJ/mol

솔더의 젖음 반응에 대한 활성화 에너지의 결과로부터 소량의 Cu가 함유된 Sn-0.7Cu 솔더의 젖음성이 Sn 솔더와 Sn-3.0Cu 솔더의 젖음성보다 우수함을 확인할 수 있다. 플럭스에 함유되어 있는 계면 활성제 및 기타 첨가제도 솔더와 기판 사이의 활성도에 영향을 주는 인자이지만, 고형분 함유량이 많은 플럭스 또한 솔더와 기판 사이의 활성화 에너지를 감소시켜 젖음성을 향상시키는 것을 확인할 수 있다. 또한, Cu에 비해 Sn계 솔더에 대한 Au의 용해도가 크기 때문에 솔더내로의 높은 확산 구동력으로 작용하여 솔더와 Cu 기판의 젖음성보다 솔더와 무전해 Ni/Au 기판의 젖음성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부 부품소재기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Abtew and G. elvaduray : Lead-free Solders in Microelectronics, Mat. Sci. Eng., **27** (2000), 95-141
2. K. Zen and, K. N. Tu : Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology, Mat. Sci. Eng. R, **38** (2002), 55-105
3. KMJA : Lead free soldering, SAMSUNG BOOKS, 2004 (in Korea)
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** (2004), 1-44
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** (2004), 170-175
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** (2004), 119-125
7. D. Q. Yu, C. M. L. Wu, C. M. T. Law, L. Wang and J. K. L. Lai : Intermetallic compounds growth between Sn-3.5Ag lead-fress solder and Cu substrate by dipping method, J. Alloy. Compd., **392** (2005), 192-199
8. J. Zhou, Y. Sun and F. Xue : Properties of low melting point Sn-Zn-Bi solders, J. Alloy. Compd.,

**397** (2005), 260-264
9. S. M. L. Nai, J. We and, M. Gupta : Influence of ceramic reinforcements on the wettability and mechanical properties of novel lead-free solder composites, Thin Solid Films, **504** (2006), 401-404
10. R. Mayappan, A. B. Ismail, Z. A. Ahmad, T. Ariga and L. B. Hussain : Effect of sample perimeter and temperature on Sn-Zn based lead-free solders, Mater. Lett., **60** (2006), 2383-2389
11. M. J. Rizvi, C. Bailey, Y. C. Chan and H. Lu : Effect of adding 0.3wt%Ni into the Sn-0.7wt%Cu solder Part I : Wetting behavior on Cu and Ni substrates, J. Alloy. Compd., **438** (2007), 116-121
12. M. J. Rizvi, C. Bailey, M. N. Islam and H. Lu : Effect of adding 0.3wt%Ni into the Sn-0.7wt%Cu solder partII. Growth of intermetallic layer with Cu during wetting and aging, J. Alloy. Compd., **438** (2007), 122-128
13. D. R. Frear, W. B. Jones and K. R. Kinsman : Solder mechanics, TMS, (1991), 29-49
14. P. G. Kim and K. N. Tu : Fast dissolution and soldering reactions on Au foils, Mater. Chem. Phys, **53** (1998)165-171
15. H. Wang, X. Ma, F. Gao and Y. Qian : Sn concentration on the reactive wetiiing of high-Pb solder on Cu substrate, Mater. Chem. Phys., **99** (2006), 202-205