

Sn/Cu 도금액을 이용한 무연 도금공정의 작업조건에 관한 연구

전택종*, 고준빈⁺, 이동주⁺⁺

(논문접수일 2008. 8. 20, 심사완료일 2008. 11. 12)

A Study on Working Condition of the Pb Free Plating Process Using the Plating Solution of Sn/Cu

Taeg-Jong Jeon*, Jun-Bin Ko⁺, Dong-Ju Lee⁺⁺

Abstract

In this study, we found that it is important to have a specific management of standards which are the $12\pm 3\mu m$ of plating thickness and $2\pm 1\%$ of tuning. To verify these standards, we checked the plating thickness and density of tuning through marginal valuation of each and checked size of a plating particle, adhesion of solder and condition of reflow after a section chief.

Key Words : 무연(無鉛)도금, Sn/Cu도금, PbSO₄(황산납), PbCl₂(염화납), 도금액(plating solution)

1. 서론

현재까지도 전기·전자부품의 조립과정에서 대량으로 사용되고 있는 솔더는 주석(Sn)과 납(Pb)으로 구성되어 있다. 그런데 이미 널리 알려진 바와 같이 폐기전자기기에 내장된 납 성분은 산성비에 의하여 PbSO₄ 및 PbCl₂ 등 인체에 유독한 가용성 납 화합물을 생성시켜 지하수 및 하천의 수질을 오염시키고 있다. 이에 대응하여 1998년도 유럽의 ITRI(International Tin Research Institute)의 솔더페널에서 납(鉛) 성분을 함

유한 솔더에 대한 사용규제를 제안한 것이 지금의 계기가 되었다. 납 폐기물 중 전자제품이 차지하는 비중이 40%나 차지하고 있는 점을 감안하여 유해물질사용제한지침(RoHS), 전자/전기기기폐기기구(WEEE)에서 본격적으로 검토한 결과, 전기, 전자 폐기물에서 납 성분을 회수하는 것이 막대한 경제적 손실과 리사이클 작업자의 건강저해를 초래하므로, 이러한 미봉적인 대책보다는 솔더 재료에서 납 성분을 배제하는 것이 낫다고 결론짓게 되었다. 이제까지 85Sn-15Pb 도금액(plating solution)이 전자 패키지에 주로 사용되고 있

* 충남대학교 대학원 기계공학과
+ 교신저자, 한밭대학교 기계설계공학과 (kjb1002@hanbat.ac.kr)
주소: 305-719 대전광역시 유성구 덕명동 16-1
++ 충남대학교 기계공학과

었으나, 납(Pb)의 환경 유해성으로 향후 전 세계적으로 전자 패키지에 Pb를 함유 하지 않은 무연(無鉛)솔더를 사용해야 되는 실정이다⁽¹⁾. 현재까지 개발된 무연솔더 도금액 중에서 가장 실용화 가능성이 높은 솔더 도금액은 100Sn도금액과 Sn/Cu도금액, Sn/Bi가 함유된 도금액이다. 본 연구는 납(Pb)을 함유하지 않은 Sn/Cu 도금액을 이용하여 부품의 단자면에 도금되는 작업성과 무연제품에서 요구되는 도금두께와 동(Cu)조성(Composition)이 원활히 이루어 질수 있는 조건인 도금두께 12±3μm과 동(Cu)조성 2±1%의 제품기준을 맞출 수 있는 공정조건을 찾고, Pb free도금액이 기존Sn/Pb 솔더에 비하여 젖음성(Wettability), 퍼짐성(Spreadability) 등이 떨어지기 때문에 솔더 부착성이 떨어진다. 부품 또한 무연 도금을 하게 되면, 부품자체의 솔더부착성이 떨어지기 때문에 솔더 부착성의 기준을 95%이상으로 하여 현행부품과 동등의 실장성(實裝性)을 갖도록 하며, 리플로우(Reflow)의 저용점화, 젖음성 개선, 금속특성의 개선에 중점을 두어 실험을 진행하였다.

2. 실험 재료 및 실험 방법

2.1 실험재료

무연 도금은 일반 Sn-Pb도금에 비하여 도금층의 두께와 동(Cu)조성에 대한 관리가 중요하다. 이에 대하여 사용재료는 우에무라공업(株)의 Soft Alloy GTC-33 Pb free 고속 Sn-Cu합금 반광택 도금욕을 사용하였고, 피도금 재료로는

Table 1 Standard liquid composition of platingin case of getting a plating film of about 1.5% of Cu

Solution Type	Case abusive language quantity	Method	Remarks
Soft Alloy GTC-1T	310ml/ℓ (Sn ²⁺ 52.5g/ℓ)	3	Metal Sn ²⁺
Soft Alloy GTC-3C	150ml/ℓ (Cu ²⁺ 0.75g/ℓ)	5	Metal Cu ²⁺
Soft Alloy GTC-3A	200ml/ℓ	2	Isolation acid
Soft Alloy GTC-2S	200ml/ℓ	1	Additive
Soft Alloy GTC-33-A	120ml/ℓ	4	Stabilizer
DI-Water	Balance	6	

Table 2 Standard operation condition

Cathode electric current density (A/dm ²)	Standard 8~11A/dm ² (Range:5~13A/dm ²)
Plating solution Temp (°C)	Standard 45°C (Range:40~50°C)
Anode	Sn-Cu Alloy or Sn100
Stir	Pump Circulation, Subject matter shaking

Alloy42재를 사용하여 도금층의 두께와 동(Cu)조성에 대한 작업성을 평가하였다. 도금액은 Table 1의 기준으로 표준욕 조성을 기준⁽²⁾으로 하였다.

도금액은 표준욕 조성을 기본으로 한계성평가를 통하여 최적의 건욕조건을 설정하고, 프로세스관리범위를 정하는 방법으로 관리범위를 설정하였다. 표준작업조건은 Table 2의 표준작업조건을 적용하여 공정조건에 적합한 조건으로 변경 진행 하였다.

2.2 실험 방법

Sn/Cu도금액을 이용하여 도금두께 12±3μm과 동(Cu)조성 2±1%의 제품 기준을 맞출 수 있는 무연도금의 신표면 처리에 관한 공정조건의 특성을 분석하기 위하여 도금액 온도조건의 한계평가, 전류밀도조건의 한계평가와 도금액 중 Sn²⁺염, Cu²⁺염의 농도비율의 한계평가를 실시하였다. 각각의 한계평가를 통하여 도금입자의 상태, 솔더부착성, 실장(實裝)실험을 통하여 한계평가의 관리 폭을 설정하여 공정조건을 확립하고, 이를 표준조건으로 하여 실험을 진행 하였다. 도금조직의 상태는 SEM을 이용하여 표면조직을 관찰하고 도금에 미치는 영향을 평가 하였다.

2.3 도금실험장치

공급부>Loading)에 공급된 재료는 완충장치(Accumulator)를 통과하여 초음파 탈지조에 공급된다. 초음파탈지조는 KPM-TECK의 C-5000을 작업온도 50±10°C에서 50±10g/ℓ의 농도로 초음파를 이용하여 제품의 Oil등 불순물을 제거하고, 일반 공업용수를 상온에서 200ml/min 로분사하여 초음파 탈지액을 제거하고 전해탈지를 실시한다. 전해탈지는 전류 15A 에서 작업온도 50±10°C의 조건에서 50±10g/ℓ의 농도로 수소기포를 이용하여 제품의 미세 이물을 제거한다. 다시 일반 공업용수를 상온에서 200ml/min 분사하여 제품을 세척하고 산치리를 실시한다. 산치리는 황산을 상온에서

20±5%(V/V)의 농도로 제품에 묻어있는 산화막을 제거하고 다시 순수(DI Water)를 상온에서 200ml/min 분사하여 산 처리액을 제거하는 과정을 거친다. Fig. 1은 도금장치의 입구부를 나타낸다.

Sn/Cu도금은 Table 1의 도금 표준액을 이용하여 건욕하고, 이 도금액을 기준으로 도금을 실시한다. 이때의 작업조건은 Table 2의 실험 온도를 45±5℃로 하고, 각 도금조(Cell)에 인가되는 전류는 9.5±1.5A의 전류를 인가하고 제품의 이송속도는 4±0.2m/min을 기준으로 도금을 실시하였다. 도금 후 순수(DI Water)를 상온에서 200ml/min로 분사하여 Sn/Cu잔류 도금액을 제거하는 공정을 거치고, 제품을 장시간 대기 중의 산소(O₂)에서 도금표면이 변색⁽³⁾되지 않도록 유켄(YUKEN)공업(株)의 MTC-7N을 작업온도 30±5℃에서 75±25ml/l의 농도로 변색방지 처리를 하였다.

60±5℃로 가열된 순수(DI Water)를 이용하여 온수(Hot Water)로 수세하고, 수세로 인한 얼룩 및 변색을 방지하기 위하여 120±10℃의 열풍을 이용하여 제품을 건조 시키고 핀치롤러(Pinch Roller)를 이용하여 제품을 이송하는 시스템의 도금장비를 이용하여 실험을 진행하였다. Fig. 2는 도금장치의 출구부를 나타낸다.

도금 프로세스는 간략하게 도표로 표시하면 Fig. 3과 같이

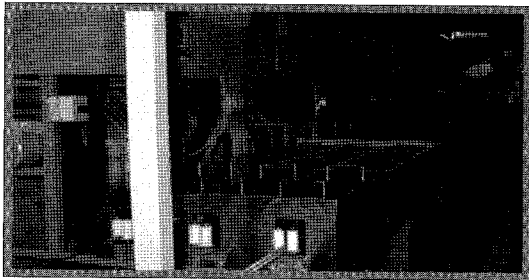


Fig. 1 Plating equipment(Entrance)



Fig. 2 Plating equipment(Exit)

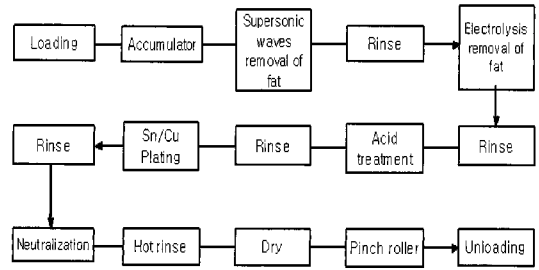


Fig. 3 Plating process

도금 프로세스로 나타낼 수 있다.

REEL & REEL 도금장비의 각 셀(Cell)은 다음과 같은 조건을 만족할 수 있도록 하였다.

측정 장비로는 SFT-3200 형광 X-Ray 솔더두께 측정기를 이용하여 도금두께 및 도금 피막층의 Cu함량을 측정하였다. 금속현미경은 도금제품의 외관 상태와 도금제품의 변색상태를 확인하는 측정기로서 본 연구에서는 올림프스(Olympus) 광학기를 사용하였고, SEM장비는 도금제품의 도금입자 상태를 확인하고, 도금조직을 분석하는 기기로서, 본 연구에서는 조울(JEOL)사의 모델을 사용하여 도금입자의 상태를 분석하였다. 도금액 분석기는 도금 피막층의 동(Cu)농도를 분석하는 장치로서, 본 연구에서는 Sn/Cu도금에서 가장 중요하게 요구되는 제품 피막층의 동(Cu)농도 2±1%를 확인하는 분석기로서 세이코(SEIKO)사의 SFT-7700을 이용하여 동농도 분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

이의 실험방법으로는 도금액 온도조건의 한계평가, 전류 밀도조건의 한계평가와 도금액 중 Sn²⁺염, Cu²⁺염의 농도비율의 한계평가를 실시하였다. 각각의 한계평가를 통하여 도금입자의 상태, 솔더 부착성⁽⁴⁾, 실장실험⁽⁵⁾을 통하여 한계평가의 관리 폭을 설정하였다.

3.1 도금액 온도조건의 한계평가

도금액 온도조건의 한계평가결과 도금액의 온도가 35℃ 이하에서는 도금입자를 SEM에 의하여 도금표면입자를 2000배로 관찰한 결과 도금입자의 조대화로 관리범위를 벗어나는 도금표면입자의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

또 도금액의 온도가 55℃ 이상에서는 도금설비 배관의 내열성 및 도금액 변색을 고려하여 도금액 온도조건의 불가영

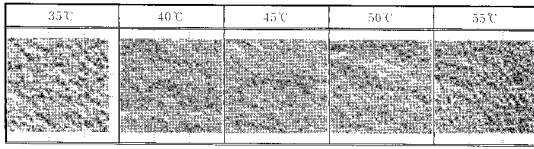


Fig. 4 A verification result of condition of plating particles(SEM×2000)

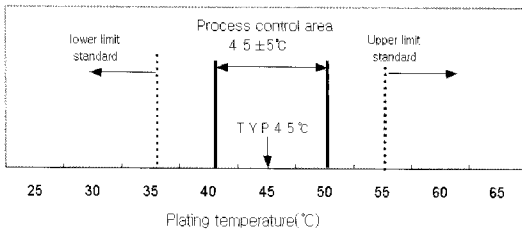


Fig. 5 Relationship between temperature of plating solution and control figures

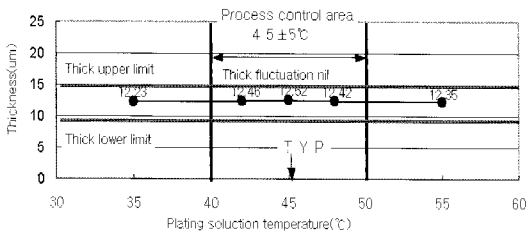


Fig. 6 A verification result of status of thickness

역으로 확인되었다.

이에 따라 도금액 온도 조건의 한계평가는 도금액 온도와 관리치와의 관계에서 도금 온도는 Fig. 5에서 나타나듯이 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 프로세스 관리범위가 결정될 수 있다.

도금두께는 도금액 온도 35°C 에서 규격 $12 \pm 3\mu\text{m}$ 을 만족하는 $12.23\mu\text{m}$ 을 나타내었고, 도금액 온도 55°C 에서는 규격 $12 \pm 3\mu\text{m}$ 을 만족하는 $12.35\mu\text{m}$ 을 나타내어 도금액의 온도는 도금두께의 변동에는 영향이 없음을 Fig. 6에서 확인할 수 있었다.

동(Cu)조성 변동 상태는 도금액 온도 35°C 에서 규격 $2 \pm 1\%$ 를 만족하는 2.15%를 나타내었고 도금액 온도 55°C 에서 규격 $2 \pm 1\%$ 를 만족하는 2.2%를 나타내어 도금액의 온도는 온 55°C 에서는 규격 $12 \pm 3\mu\text{m}$ 을 만족하는 $12.35\mu\text{m}$ 을 나타내어 도금액의 온도는 동(Cu) 조성 변동 상태에는 영향이 없음을 Fig. 7에서 확인할 수 있었다.

Fig. 8의 솔더부착성은 Sn-3Ag-0.5Cu⁽⁶⁾ Solder에 온도

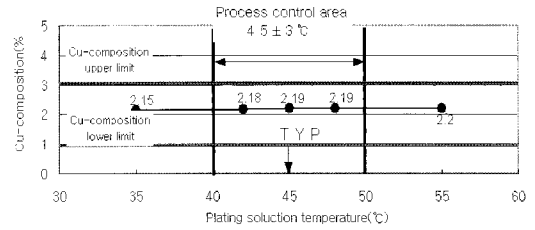


Fig. 7 A verification result of changing status of Cu composition

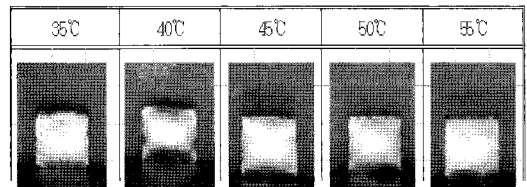


Fig. 8 A verification result of solder adhesion depends on temperature condition(Metal microscope x 50)

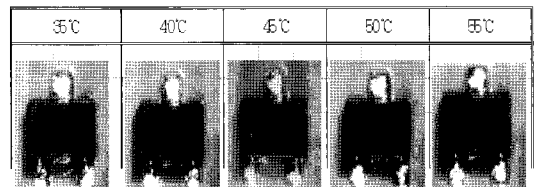


Fig. 9 A verification result of external condition of solder after section chief

230°C Solder에 5초간 침적하여 금속 현미경으로 50배 확대하여 관찰한 결과 95%이상의 면적율을 나타내고 있다.

실장후의 외관 상태는⁽⁷⁾ Sn-3Ag-0.5Cu Solder에 Reflow Pick 온도 245°C 에서 불량 발생되지 않는 결과를 Fig. 9에 나타내고 있다.

3.2 전류밀도 조건의 한계평가

전류밀도 조건의 한계평가결과 전류밀도가 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 이하에서는 동농도가 증가하고, 전류밀도가 $15\text{A}/\text{dm}^2$ 이상에서는 동(Cu)농도가 감소하는 경향을 Fig. 10에 나타내고 있다. 이에 전류밀도 조건의 한계평가 결과 프로세스 관리범위는 $9.5 \pm 1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 의 관리범위에서 Fig.11에서와 같이 안정된 동(Cu)농도의 규격 $2 \pm 1\%$ 를 만족하는 관리범위가 설정될 수 있었다.

전류밀도조건의 한계평가결과 두께변동 상태는 프로세스

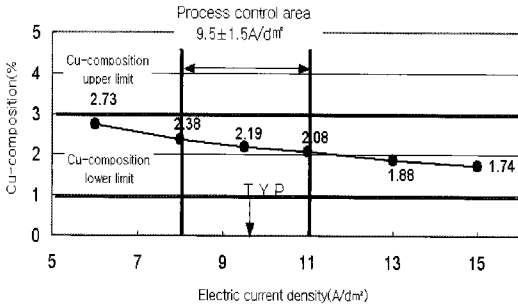


Fig. 10 A verification result of Copper composition fluctuation condition

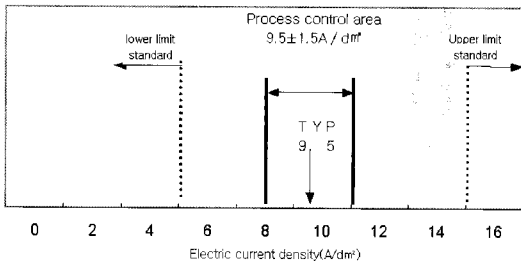


Fig. 11 Relationship between electric current density and control figures

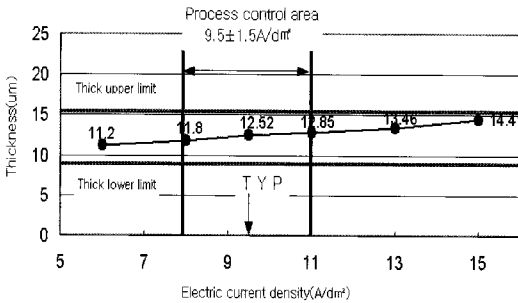


Fig. 12 Electric current density and verification result of status of thickness

관리범위 $9.5 \pm 1.5 \text{ A/dm}^2$ 에서 도금두께 규격 $12 \pm 3 \mu\text{m}$ 의 규격을 만족하며, 전류밀도가 낮으면 도금두께가 낮아지고, 전류밀도가 높으면 도금두께가 높아짐을 Fig. 12에 나타내고 있다. 도금두께는 이에서 보듯이 전류밀도와와의 함수이며, 특히 작업속도의 영향을 많이 받는다.

Fig. 13은 전류밀도 조건의 한계평가결과 도금입자를 SEM 장비에 의하여 도금표면입자를 2000배로 관찰한 결과 전류밀도가 높은 11 A/dm^2 에서부터 도금입자의 조직이 커짐을

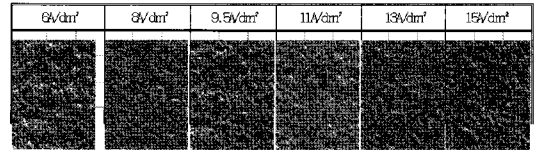


Fig. 13 A verification result of condition of plating particles(SEM×2000)

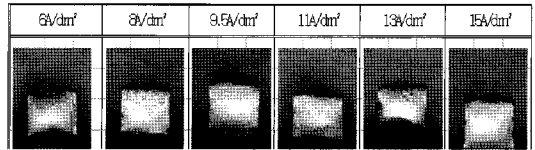


Fig. 14 A verification result of solder adhesion depends on electric current density condition(Metal microscope x 50)

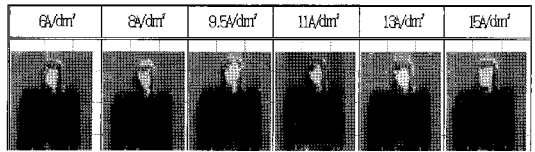


Fig. 15 A verification result of external condition of solder after section chief

알 수 있었다.

Fig. 14의 솔더 부착성은 Sn-3Ag-0.5Cu Solder에 온도 230°C 에서 5초간 침적하여 급속현미경으로 50배 확대하여 관찰한 결과 95%이상의 면적율을 나타내고 있다.

실장후의 외관 상태는 Sn-3Ag-0.5Cu Solder에 Reflow Pick 온도 245°C 에서 불량률이 발생되지 않는 결과를 Fig. 15에 나타내고 있다.

3.3 액중 Sn²⁺염, Cu²⁺염의 농도비율조건의 한계평가

액중 Sn²⁺염, Cu²⁺염의 농도비율 조건의 한계평가 결과 액중 Cu²⁺염의 농도는 Cu²⁺염의 농도가 낮을수록 동농도가 낮아지고, 액중 Cu²⁺염의 농도가 높아지면 동농도가 높아지는 현상의 경향을 Fig. 16에 나타내고 있다.

Fig. 17과 Fig. 18은 이에 액중 Sn²⁺염, Cu²⁺염의 농도비율 조건의 한계평가 결과 프로세스 관리범위 $1.5 \pm 0.3\%$ 의 관리범위에서 안정된 동농도의 규격 $2 \pm 1\%$ 를 만족하는 관리범위가 설정될 수 있었다.

액중 Sn²⁺염, Cu²⁺염의 농도비율 조건의 한계평가 결과 도

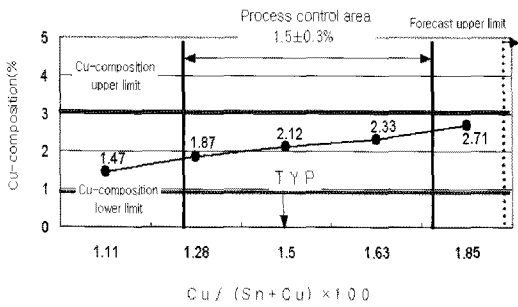


Fig. 16 A verification result of changing status of Cu composition of Sn²⁺ salt and Cu²⁺ salt in solution

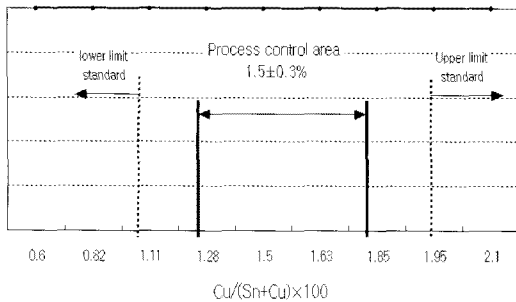


Fig. 17 Relationship between density ratio condition of Sn²⁺ and Cu²⁺ on plating solution and control figures

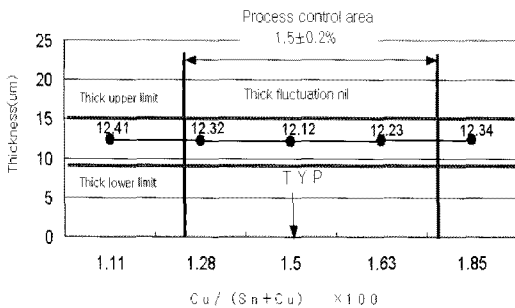


Fig. 18 A verification result of status of thickness

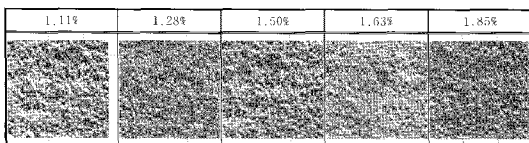


Fig. 19 A verification result of condition of plating particles(SEM×2000)

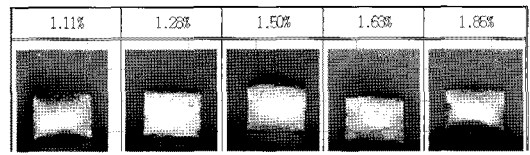


Fig. 20 A verification result of solder adhesion depends on the density condition(Metal microscope x 50)

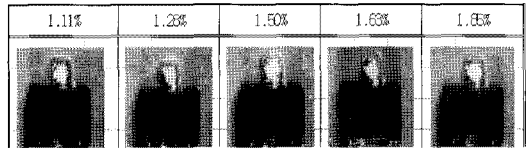


Fig. 21 A verification result of external condition of solder after section chief

금입자를 SEM장비에 의하여 도금표면입자를 2000배로 관찰한 결과 액중 Sn²⁺염, Cu²⁺염의 농도비율은 도금입자의 조직에 영향을 미치지 않음을 Fig. 19는 나타내고 있다.

Fig. 20의 솔더부착성은 Sn-3Ag-0.5Cu Solder에 온도 230℃에서 5초간 침적하여 금속현미경으로 50배 확대하여 관찰한 결과 95%이상의 면적율을 나타내고 있다.

실장후의 외관 상태는 Sn-3Ag-0.5Cu Solder에 Reflow Pick 온도 245℃에서 불량 발생되지 않는 결과를 Fig. 21은 나타내고 있다.

4. 결론

Sn/Cu도금액을 이용한 무연 도금공정의 작업조건에 관한 연구에서 도금두께는 12±3μm을, 동조성은 2±1%의 규격관리가 중요하다. 이를 확인하기 위하여 각각의 한계평가를 통하여 도금두께, 동 농도를 확인 하였고, 도금입자의 크기 및 솔더 부착성과 실장(實裝)후의 리플로우(Reflow)상태를 확인하였다. 실험결과 본 실험 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 도금액 온도 45±5℃에서 도금두께 12±3μm을, 동조성은 2±1%의 기준에 가장 적당했으며 도금입자와 실장후 외관상태도 양호 했으며 솔더 부착성은 Sn-3Ag-0.5Cu 솔더에서 230℃에서 5초간 침적하였을 때 95%이상의 면적율을 나타내었다.
- (2) 전류밀도는 9.5±1.5 A/dm² 일때 도금두께 12±3μm을,

동조성은 $2\pm 1\%$ 의 기준에 가장 적합하였으며, 도금입자와 실장후 외관상태도 양호 하였다. 솔더 부착성은 Sn-3Ag-0.5Cu 솔더에서 230°C 에서 5초간 침적하였을 때 95%이상의 면적율을 나타내었다.

- (3) 액중 Cu^{2+} 염의 농도는 Cu^{2+} 염의 농도가 낮을수록 동농도가 낮아지고, 액중 Cu^{2+} 염의 농도가 높아지면 동농도가 높아지는 현상의 경향을 나타내었고, 액중 Sn^{2+} 염, Cu^{2+} 염의 농도비율 조건의 한계평가 결과 프로세스 관리범위 $1.5\pm 0.3\%$ 의 관리범위에서 안정된 동농도의 규격 $2\pm 1\%$ 를 만족하는 관리범위가 설정될 수 있었다
- (4) 액중 Sn^{2+} 염, Cu^{2+} 염의 농도비율은 도금입자의 조직에 영향을 미치지 않았다.

참 고 문 헌

- (1) Shin, K. H., Kim, H. T., and Jang, D. Y., 2007, "An Analysis on the Thermal Shock Characteristics of Pb-free Solder Joints and UBM in Flip Chip Packages," *Transactions of the Korean Society of Machine Tool Engineers*, Vol. 16, No. 5, pp. 134~135.
- (2) Won, K. G., 1989, *Plating solution analysis method*, Dongmyngsa, Republic of Korea, pp. 144.
- (3) Yeom, H. T., Lee, J. S., 2001, *Metal surface treatment*, Dongmyngsa, Republic of Korea, pp. 153~188.
- (4) Lau, J. H., 1991, *Solder joint reliability*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 406~449.
- (5) Sunwoo, A. J., Morris, J. W., and Lucey, G. K., 1992, "The growth of Sn-Cu inter-metallics at a pre-tinned copper/solder interface," *Metall. Trans. A*, Vol. 23, pp. 1323~1332.
- (6) Ganesan, S. and Pecht, M., 2004, *Lead-free Electronics 2004 Edition*, CACE EPSC Press, Maryland, USA, pp. 45~63.
- (7) Jung, J. P., Shin, Y. E., and Im, S. S., 2001, *Pb-free Micro Soldering*, Samsungbooks, Republic of Korea, pp. 45~77.
- (1) Shin, K. H., Kim, H. T., and Jang, D. Y., 2007, "An Analysis on the Thermal Shock Characteristics of Pb-free Solder Joints and UBM in Flip Chip Packages," *Transactions of the Korean Society*