

Sn/Cu 도금액의 보충이 도금제품의 도금피막특성에 미치는 영향

The Supplement of Sn/Cu, Plating Solution Affects in Plating Skim Quality of the Plating Product

전택종¹, 고준빈^{2,✉}, 이동주¹

Taeg Jong Jeon¹, Jun Bin Ko^{2,✉} and Dong Ju Lee¹

¹ 충남대학교 대학원 기계공학과 ((Department of Mechanical Engineering, chungnam Univ.)

² 한밭대학교 기계설계공학과 (Department of Machine Design Engineering, Hanbat Univ.)

✉ Corresponding author: kjb1002@hanbat.ac.kr, Tel: 042-821-1153

Manuscript received: 2008.9.26 / Revised: 2009.3.18 / Accepted: 2009.4.22

The purpose of this study is to evaluate the evaluation of process yield performed by using Sn & Cu treatment on the surface to optimize process condition for Lead-free solder application. The materials which are used for the New Surface Treatment study are Semi-Dulling plating for high speed Sn/Cu alloy of Soft Alloy GTC-33 Pb free known as "UEMURA Method" and plating substrate is alloy 42. Especially in lead-free plating process, it is important to control plating thickness and Copper composition than Sn/Pb plating. Evaluated and controlled plating thickness $12\pm 3\mu\text{m}$, Copper composition $2\pm 1\%$, plating particle and visual inspection. The optimization of these parameters and condition makes it makes possible to apply Sn/Cu Lead-free solder from Sn/Pb alloy.

Key Words: Surface Mount Technology (표면실장기술), PbSO₄ (황산납), PbCl₂ (염화납), Plating Solution (도금액)

1. 서론

최근 들어 선진국의 환경규제는 환경기준, 환경마크제도, 제품 및 포장폐기물 규제, 에너지세와 탄소세 등 제품부과금, 개별산업에 대한 규제 등 다양한 형태로 나타나고 있다. 그런데 이 같은 규제강화는 직접적인 무역효과는 물론 환경기술개발 등 대응시스템 마련을 위한 비용과 투자비를 증가시키게 만들고 수출 원가상승으로 이어져 국내 업체의 수출경쟁력을 약화시키는 결과를 초래한다. 특히 국제환경규제 강화에 능동적으로 대응하기 위하여 환경분야의 국제경쟁력 확보가 필요한 이때 미국, EU, 일본등 선진국가의 경우 환경을 이유로 한 비관세 무역장벽이 확산되는 양상이며, 특히 자국기업의 대응력에 맞추어 규제 및 국제표

준화를 강화하고 있어 외국기업에는 불리하게 작용하고 있는 현실을 감안할 때 기존 Pb-based 도금, 무전해 구리도금의 원.부재료 및 도금기술을 원천적으로 대체하는 환경친화적 도금액 및 도금기술 개발이 시급한 실정이다. 이에 Pb-free 고속 Sn/Cu 합금 반광택 도금액의 도금액 보충이 도금제품의 도금피막특성에 미치는 영향을 고찰함으로써 환경규제의 대응이 가능하고, 도금제품의 정밀성에 미치는 영향을 고려한 도금기술의 개발이 필요한 실정이다. 최근 우리나라 전자업체들의 매출 중 수출비중이 70% 가량인 상황에서 EU 등 선진국을 중심으로 세계 각국이 잇따라 환경규제를 발표하고 있어 수출에 비상이 걸릴 수 있다. 그러나 Sn/Pb 솔더 합금은 환경오염을 유발 함으로서 저공해, 고기능 및 고강도의 무연 솔더합금(Pb-free)

으로 대체가 필요하다.¹ 따라서 납을 사용하지 않는 재료를 이용하여 종래에 사용되어온 주석(Sn)과 납(Pb)합금의 대체물질인 주석과 구리(Cu)의 무연합금에 대한 신표면처리의 적용 가능 여부에 대한 구명이 필요한 실정이다. 이에 본 연구는 환경규제 물질인 납을 함유하지 않고 동등한 신뢰성을 가질 수 있는 Pb free 고속 Sn/Cu 합금 반광택 도금액에 연속도금에서 발생되어지는 도금액 부족에 따른 도금액 보충이 제품에 미치는 도금피막특성을 파악하기 위하여 Sn/Cu 합금 반광택 도금액을 이용하여, 부품의 단자면에 도금되는 작업성과 무연제품에서 요구되는 도금두께와 동(Cu)조성이 Sn/Pb 솔더 합금의 특성과 동등한 솔더 접합성과 신뢰성을 확보하고, 무연도금에서 발생할 수 있는 휘스커(Whisker)를 방지할 수 있는 동조성 2±1%과 부품의 단자도금에서 요구되는 도금두께 규격 12±3um 이 Sn/Pb 솔더 합금의 특성과 동등함은 이미 밝혀진 이론이다. 이에 Sn/Cu 합금 반광택 도금액이 Sn/Pb 솔더합금 도금액과 동등한 젖음성(Wettability)과 퍼짐성(Spreadability)등 신뢰성을 확보하고, 휘스커(Whisker)발생을 방지할 수 있는 도금규격인 도금두께 12±3um 과 동조성 2±1%가 도금액 보충 전후의 도금제품의 피막특성을 관찰하여 도금두께의 변화와 동조성의 변화를 고찰함으로써 Sn/Cu 합금 반광택 도금액을 보충하면서 발생 되어지는 도금두께의 편차와 동조성의 편차가 도금 피막특성에 미치는 영향을 고찰하고, 도금액 보충 전후의 단자외관상태의 변화를 알아보고자 하였다.

2. 실험재료 및 도금공정

2.1 실험재료

무연 도금은 일반 Sn-Pb 도금에 비하여 도금층의 두께와 동조성에 대한 관리가 중요하다. 이에 대하여 사용재료는 우에무라공업(株)의 Soft Alloy GTC-33 Pb free 고속 Sn-Cu 합금 반광택 도금액을 사용하였고, 피도금 재료로는 Alloy42 재를 사용하여 도금층의 두께와 동(Cu)조성에 대한 작업성을 평가하였다. 도금액은 Table 1 의 기준으로 표준욕 조성을 기준²으로 하였다.

도금액은 표준욕 조성을 기본으로 한계성평가를 통하여 최적의 건욕 조건을 설정하고, 프로세스관리범위를 정하는 방법으로 관리범위를 설정하였다. 표준작업조건은 Table 2 의 표준작업조건을

적용하여 공정조건에 적합한 조건으로 변경 진행하였다.

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-33 | 310 ml/l (Sn ²⁺ 52.5g/l) | 3 | Metal Sn ²⁺ |
| Soft Alloy GTC-3C | 150 ml/l (Cu ²⁺ 0.75g/l) | 5 | Metal Cu ²⁺ |
| Soft Alloy GTC-3A | 200 ml/l | 2 | Isolation acid |
| Soft Alloy GTC-2S | 200 ml/l | 1 | Additive |
| Soft Alloy GTC-33-A | 120 ml/l | 4 | Stabilizer |
| DI-Water | Balance | 6 | |

Table 2 Standard operation condition

| | |
|--|---|
| Cathode electric current density (A/d m ²) | Standard 8~10A/d m ² (Range: 5~13A/d m ²) |
| Plating solution Temp (°C) | Standard 45°C (Range:40~50°C) |
| Anode | Sn-Cu alloy or Sn |
| Agitation | Pump circulation, Subject matter shaking |

2.2 도금공정

공급부>Loading)에 공급된 재료는 완충장치(Accumulator)를 통과하여 초음파 탈지조에 공급된다. 초음파 탈지조는 KPM-TECK 의 C-5000 을 작업온도 50±10°C에서 50±10g/l 의 농도로 초음파를 이용하여 제품의 Oil 등 불순물을 제거하고, 일반 공업용수를 상온에서 200 ml/min 로 분사하여 탈지액을 제거하고 전해탈지를 실시한다. 전해탈지는 전류 15A 에서 작업온도 50±10°C의 조건에서 50±10g/l 의 농도로 수소기포를 이용하여 제품의 미세 이물을 제거한다. 다시 일반 공업용수를 상온에서 200 ml/min 분사하여 제품을 세척하고 산처리를 실시한다. 산처리는 황산을 상온에서 20±5%(V/V)의 농도로 제품에 묻어있는 산화막을 제거하고 다시 순수(DI Water)를 상온에서 200 ml/min 분사하여 산처리액을 제거하는 과정을 거친다.³ Sn/Cu 도금은 Table 1 의 도금 표준액을 이용하여 건욕하고, 이 도금액을 기준으로 도금을 실시한다. 이때의 작업조건은 Table 2 의 실험 온도를 45±5°C로 하고, 각 도금조(Cell)에 인가되는 전류는 9.5±

1.5A 의 전류를 인가하고 제품의 이송속도는 $4 \pm 0.2\text{m/min}$ 을 기준으로 도금을 실시하였다. 도금 후 순수(DI Water)를 상온에서 200 ml/min 로 분사하여 Sn/Cu 잔류 도금액을 제거하는 공정을 거치고, 제품을 장시간 대기 중의 산소(O₂)에서 도금표면이 변색되지 않도록 유켄(YUKEN)공업(주)의 MTC-7N 을 작업온도 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 $75 \pm 25\text{ ml/l}$ 의 농도로 변색방지⁴⁾ 처리를 하였다. $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 가열된 순수(DI Water)를 이용하여 탕세(Hot Water)를 실시하고, 수세로 인한 열륙 및 변색을 방지하기 위하여 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 의 열풍을 이용하여 제품을 건조 시키고 핀치롤러(Pinch Roller)를 이용하여 제품을 이송하는 시스템의 도금장비를 이용하여 실험을 진행하였다. 도금 프로세스는 간략하게 도표로 표시하면 Fig. 1 과 같이 도금 프로세스로 나타낼 수 있다.

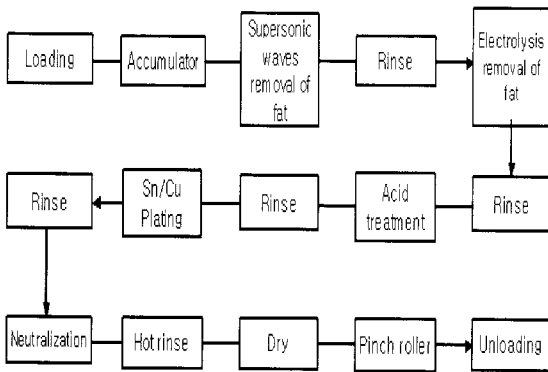


Fig. 1 Plating process

3. 공정적용을 위한 평가

공정적용을 위한 평가는 도금설비의 도금조 구조를 이해하고, 공정적용 시 발생될 수 있는 이상 내용을 방지하기 위하여 각각의 동조성, 도금두께, 도금 외관 상태를 확인하는 방법으로 실험을 진행하였다.

3.1 Sn-Cu 도금 Line 의 도금조 구조도

Fig. 2 와 Fig. 3 에 나타나 있는 Sn/Cu 도금조의 구조는 내열 PVC 소재의 외장케이스(Out Case)인 Out Cell 과 Sn Anode 케이스(Case)인 인너셀(Inner Cell), 그리고 전극 접점과 펌프순환에 의하여 셀 내부에 있는 도금액이 순환될 수 있는 구조로 되어있다.

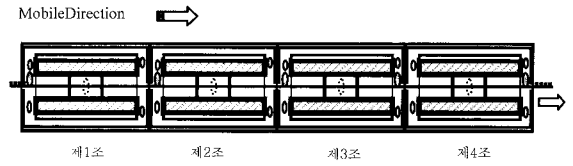


Fig. 2 Plating bath a ground plan construction

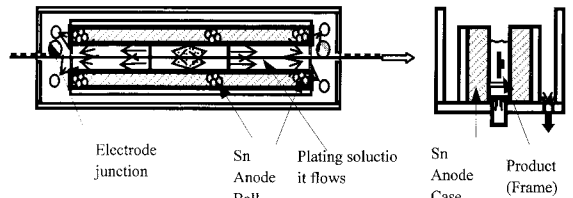


Fig. 3 Plating bath a ground plan magnification

3.2 도금작업 조건 및 도금액 농도확인 결과

도금액은 정상 가동시의 변동요인을 실험하기 위하여 제품의 단자두께, 동조성분포, 도금의 외관 상태를 확인하였다. 도금평가 시료는 48,000pcs 를 12,000pcs 씩 분배하여 각각의 선두에 대하여 시료를 채취하여 도금의 상태를 확인 하였다. 시료의 수는 각도금조별 15pcs 로 전체 60pcs 를 평가하였다. 표준작업조건은 Table 2 의 표준작업조건을 적용하여 공정조건에 적합한 조건으로 변경 진행 하였으며, 도금액 농도는 Table 1 의 표준용 조성을 기준으로 각각의 용액이 도금액 보충전,후의 변화를 확인하였다.

도금 작업조건은 도금액중의 Sn 염(鹽)은 51.8 g/l , Cu 염(鹽)은 0.755g/l 유리산의 농도는 266 ml/l , 첨가제의 농도는 208 ml/l , 안정제의 농도는 110 ml/l 를 퍼킨엘머(Perkinelmer0 사의 ICP(Inductively Coupled Plasma)분석기인 ICP-2100 을 이용하여 표준용액 오차범위내의 도금액의 분석결과를 얻을 수 있었다. 전류밀도는 정류기에 표시되는 전류로서 9.6A/d m^2 의 평균전류를 나타내어 측정기준의 규격 내에서 작업조건을 확인할 수 있었다(Table 3).

3.3 도금액 보충 전후의 동조성, 두께분포, 도금피막의 확인 결과

도금액 보충 전후의 단자두께, 동조성분포, 도금피막의 상태를 확인하기 위하여 도금액 보충전 후에 샘플(Sample)을 채취하였고, 샘플(Sample)수는 도금조 에서 5 개씩 도금액 보충 전,후로 구분하여

Table 3 Plating Work condition

| Solution type | Management item | Management standard | Work condition |
|------------------|--|--------------------------|----------------------|
| Plating solution | Sn- salt | 52.5±7.5g /l | 51.8g /l |
| | Cu- salt | 0.8±0.1g /l | 0.755g /l |
| | Isolation acid | 270±30 ml /l | 266 ml /l |
| | Additive consistency | 210±20 ml /l | 208 ml /l |
| | Stabilizer consistency | 100±20 ml /l | 110 ml /l |
| | Copper consistency in plating solution | - | Table 7 |
| Work condition | Temperature (°C) | 45±5°C | Table 7 |
| | Electric current Density (A/d m ²) | 9.5±1.5A/dm ² | 9.6A/dm ² |

10 개의 시료를 채취하였다. 측정위치는 콜렉터 (Collector)단자, 에미터(Emitter)단자, 그리고 베이스 (Base)단자의 3 단자와 제품 표인면과 이면별 분포를 측정하였다(Fig. 4). 특히 Sn/Cu 합금 반광택 도금액은 고속도금액에 사용되는 고속 도금액으로서 셀(Cell)내부에서 빠른 도금액의 교반이 이루어지고, 제품의 이송이 빠르기 때문에 일반 레크(Rack) 도금과 달리 가장자리 부분에 위치한 시편의 도금 두께나 동조성의 변화가 크지 않고, 단자부품의 특성을 고려하여 측정위치를 선정하였다.

측정항목은 도금액 보충전후에 도금액 각부의 온도, 동농도를 확인하고, 도금액을 리저브 탱크 (Reserve tank)에 보충 후 30 분간 도금액을 순환한다.

도금액 보충 전, 후 각각 5 개의 단자를 콜렉터 단자, 에미터단자, 그리고 베이스 단자의 3 단자의 표인면, 이면의 상태를 확인한다. 이렇게 확인된

도금제품은 도금액 보충 전,후의 분포차를 확인하여 동조성 측정 과 도금두께 측정을 실시하여 Sn/Cu 도금에서 요구 되어지는 동농도 2±1%와 도금두께 12±3 μm의 관리기준을 충족할 수 있는지를 확인 하였다.

측정은 세이코(SEIKO)사의 SFT-3200 을 이용하여 동일 장소를 연속 3 회 30 초의 시간으로 각 단자의 중앙부를 연속 측정하였다. 확인의 기준은 Table 4 의 항목을 규격별로 측정하였다.

도금두께 및 동농도는 Fig. 7 과 Fig. 8 에 나타내었다.

Table 4 Measurement item

| Item | Standard | Method | Measurement content |
|-------------------------|---|----------------------|----------------------------|
| Thickness | 12±3um | Fluorescence X-ray | 2Condition ×5=10pcs |
| Copper (Cu) composition | 2±1% | Fluorescence X-ray | 2Condition ×5=10pcs |
| Plating particle | The eduction condition Which is uniform | SEM ×1000 | 2Condition ×1=2pcs |
| Terminal appearance | There will not have to be a stain and change of color | Metal microscope ×50 | 2Condition ×500=1000pcs |

도금액 보충 전,후의 온도는 평균 도금액 보충 전에 44.6°C를 나타내었고, 도금액 보충 후에는 44.5°C로서 도금액 보충 전후의 온도편차는 0.1°C를 나타내어 온도의 차이는 미세한 것으로 확인되었다(Table 5).

Table 5 Plating solution temperature Cu- consistency distribution confirmation result

| Measurement Point | 1 2 3 4 5 6 | | | | | |
|-----------------------|-------------|------|------|------|------|------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Temp. (°C) Before | 44.7 | 44.5 | 44.5 | 44.6 | 44.4 | 44.7 |
| | 44.5 | 44.5 | 44.7 | 44.5 | 44.6 | 44.5 |
| Temp. (°C) After | 44.6 | 44.4 | 44.5 | 44.5 | 44.6 | 44.4 |
| | 44.6 | 44.4 | 44.6 | 44.8 | 44.4 | 44.5 |
| Cu-density (%) Before | 1.10 | 1.12 | 1.11 | 1.12 | 1.10 | 1.12 |
| | 1.11 | 1.12 | 1.11 | 1.12 | 1.12 | 1.12 |
| Cu-density (%) After | 1.41 | 1.43 | 1.42 | 1.42 | 1.43 | 1.42 |
| | 1.42 | 1.43 | 1.42 | 1.41 | 1.43 | 1.42 |

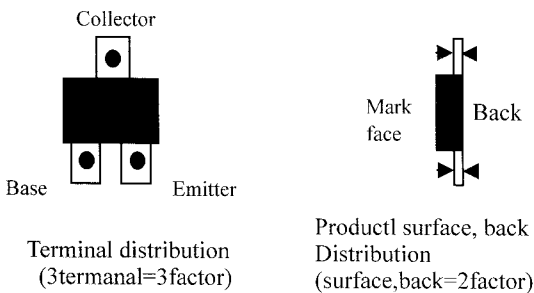


Fig. 4 Measurement position

도금액 보충 전후의 동농도 측정은 세이코 (SEIKO)사의 SFT-7700 도금액 분석 장비를 이용하여 도금액이 분석될 수 있도록 하였으며, 각각의 시료채취 위치는 Fig. 5 에 나타내었으며, 도금 장비의 각 셀(Cell)마다 시료를 채취하여 도금액 보충 전,후의 변화를 확인하였다. 이 과정에서 도금 시료의 측정은 측정위치(Fig 4)를 정하여 측정오차에 의한 차이 발생을 최소화 할 수 있도록 하여 동농도를 측정하였다.

도금액 보충 전후의 도금액의 동농도 확인결과 도금액 보충 전에는 1.12%, 도금액 보충 후에는

1.42%로 동농도 편차는 0.3%로 표준규격 범위내의 편차를 나타내어 도금액 보충 전후의 도금액 동농도 변화는 크지 않음을 확인할 수 있었다(Table 5).

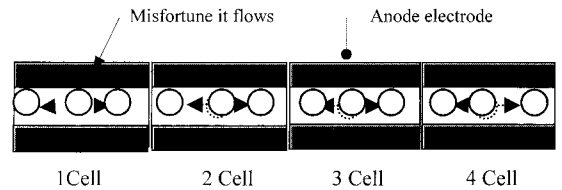


Fig. 5 Sample picking location

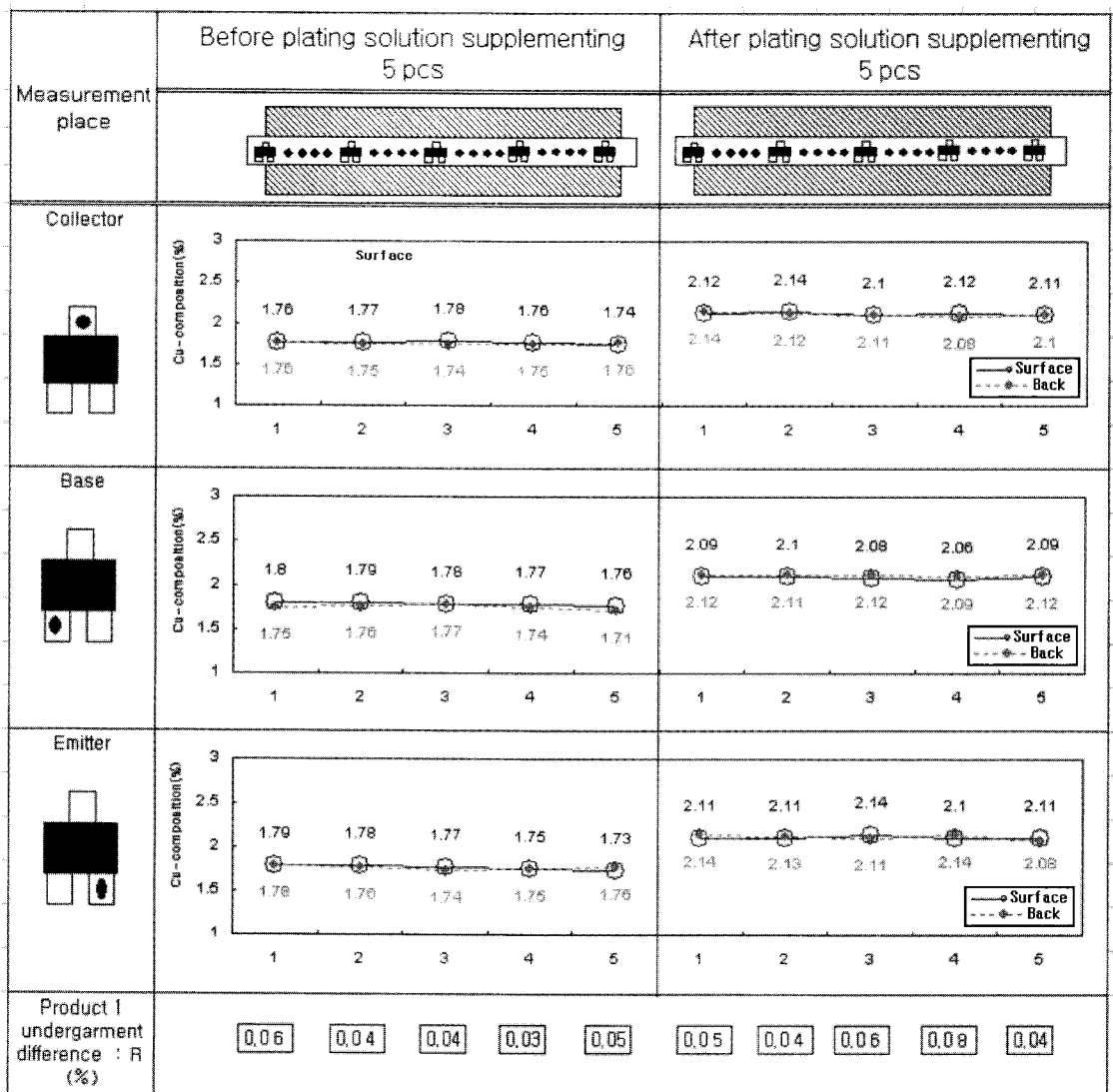


Fig. 6 Before plating misfortune supplementing, kind Copper creation result

도금액 보충 전후의 동농도 확인결과 도금액 보충전 제품 5 개를 각 단자별로 측정된 결과 최대 0.06%의 차이를 나타내고 있으며, 도금액 보충 후 제품 5 개를 측정된 결과 0.08%의 오차를 보이고 있다. 이는 도금액 보충 전과 보충 후에도 동농도 조건은 변하지 않음을 나타내며, 동농도는 제품 1 개 내에서 최대 0.08%의 차이를 Fig. 6 에 나타내었다.

보충전 제품 5 개를 각 단자별로 측정된 결과 최대 0.12 μ m 의 차이를 나타내고 있으며, 도금액 보충 후 제품 5 개를 측정된 결과 0.17 μ m 의 오차

를 보이고 있다.

이는 도금액 보충전과 보충후에도 도금두께 조건은 변하지 않음을 나타내며, 도금두께는 제품 1 개 내에서 최대 0.17 μ m 의 차이를 나타내었다(Fig. 7).

도금액 보충 전후의 단자 외관 상태는 금속현미경으로 50 배 확대하여 확인한 결과 도금액 보충 전 제품과 도금액 보충 후 제품 모두 외관상태가 양호하고, 표면과 이면에서 도금외관 상태가 양호한 소견을 보이고 있다(Fig. 8). 도금입자는 미세하고 균일한 도금조직을 갖고 있으며, 도금 규

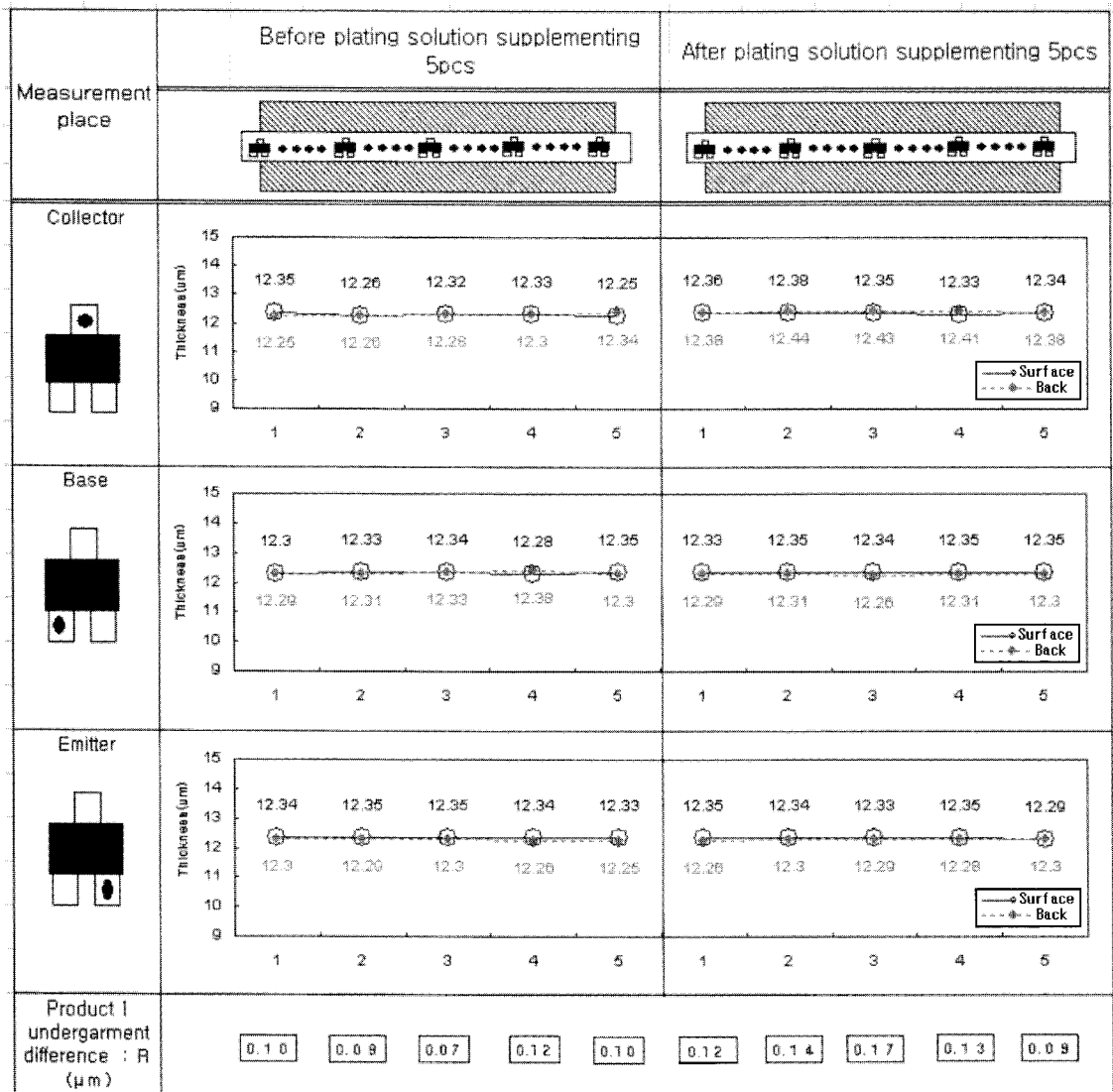


Fig. 7 Before plating misfortune supplementing, kind plating thickness result

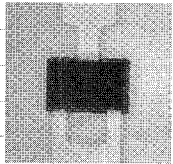
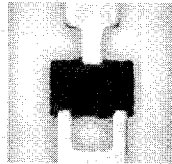
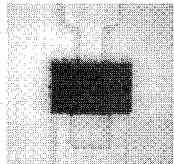
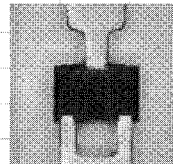
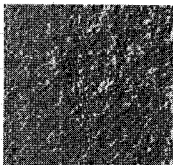
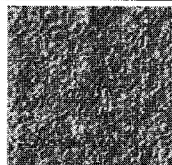
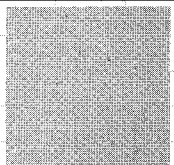
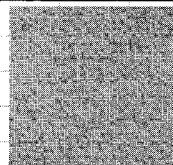
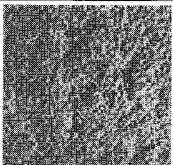
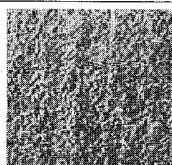
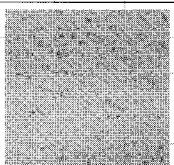
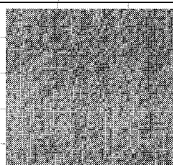
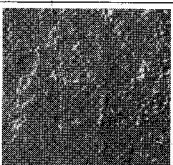
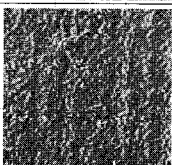
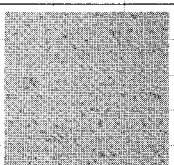
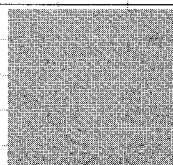
| | | Before plating solution supplementing product | | After plating solution supplementing product | | Remark |
|----------------------------|--------------------|--|--|--|---|--|
| | | Surface | Back | Surface | Back | |
| Appearance condition | |  |  |  |  | Terminal appearance Metal Microscope (× 5 0) |
| | Collector Terminal |  |  |  |  | Particle condition S E M (×1000) |
| Plating particle condition | Emitter Terminal |  |  |  |  | Particle condition S E M (×1000) |
| | Base Terminal |  |  |  |  | Particle condition S E M (×1000) |
| | | | | | | |

Fig. 8 Terminal appearance and plating particle condition confirmation result

격을 만족하는 소견을 보이고 있다. 도금액 보충 전후는 제품의 외관과 도금조직에 영향을 미치지 않는 결과를 나타내고 있음을 본 실험에서 확인할 수 있었다.

4. 결론

Pb free 고속 Sn/Cu 합금 반광택 도금액의 보충이 도금제품의 피막특성에 미치는 영향에서 도금두께는 $12 \pm 3 \mu\text{m}$ 을, 동조성은 $2 \pm 1\%$ 의 규격관리가 중요하다. 이를 확인하기 위하여 도금액 보충 전후의 동조성, 두께분포, 도금피막의 단자의외관상태의 변화를 실험한 결과 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) 도금액 보충 전과 보충 후에도 동농도 조건은 변하지 않음을 나타내며, 동농도는 제품 1개 내에서 최대 0.08%의 차이를 나타내었다.

(2) 도금액 보충전과 보충후에도 도금두께 조

건은 변하지 않음을 나타내며, 도금두께는 제품 1개 내에서 최대 0.17 μm 의 차이를 나타내었다.

(3) 도금액 보충 전후의 단자 외관 상태는 급속현미경으로 50 배 확대하여 확인한 결과 도금액 보충 전 제품과 도금액 보충 후 제품 모두 외관상태가 양호하고, 표면과 이면에서 도금외관 상태가 양호한 소견을 보이고 있다.

(4) 도금액 보충 전후의 도금두께 편차나 동조성의 확인결과 도금두께의 변화와 동농도의 변화가 미세하므로 단자 부품 등의 미세단자에 정밀도금이 가능함을 확인할 수 있었다.

(5) 도금액 보충 전후는 제품의 외관과 도금조직에 영향을 미치지 않는 결과를 나타내고 있음을 본 실험에서 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Kim, Y. K. and Jeong, H. D., "Eco-process in a

- Semiconductor Manufacturing Process,” Journal of the Korean Society of Precision Engineering, Vol. 18, No. 9, pp. 25-30. 2001.
2. Won, K. G., “Plating solution analysis method,” Dongmyongsa, p. 144, 1989.
 3. Lau, J. H., “Solder joint reliability,” Van Nostrand Reinhold, pp. 406-449, 1991.
 4. Sunwoo, A. J., Morris, J. W. and Lucey, G. K., “The growth of Sn-Cu inter-metallics at a pre-tinned copper/solder interface,” Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 23, No. 4, pp. 1323-1332., 1992.