

# Sn-Cu계 Pb-free solder에서 P함량이 solderability 특성에 미치는 영향

## Effects of solderability properties with P content in Sn-Cu base Pb-free solder alloys

김이환<sup>\*\*\*</sup>, 김종현<sup>\*</sup>, 신승용<sup>\*</sup>, 김정한<sup>\*</sup>, 김목순<sup>\*\*</sup>, 나태엽<sup>\*\*\*</sup>, 고명완<sup>\*\*\*</sup>

\*한국생산기술연구원

\*\*인하대학교 금속공학과

\*\*\*(주) 에코조인

### 1. 서론

현재, 주석-납(Sn-Pb) 합금 뿔납이 전자부품의 실장기술에 주로 사용되어지고 있으나, 납의 환경, 인체에 미치는 유해성이 문제로 대두됨에 따라 납의 사용을 규제하려는 움직임과, 또한 이를 법제화하려는 움직임이 본격화되고 있다. 이러한 시점에서 주석-납(Sn-Pb) 합금 뿔납에 대처할 수 있는 Pb-free solder 합금 개발이 활발히 이루어지고 있다.

Pb-free solder 합금 개발은 고온 Pb-free solder인 Sn-Ag계를 중심으로 주로 reflow soldering용 Sn-Bi계, Sn-Zn계 합금의 기계적 성질 및 특성에 관한 연구가 진행되고 있으나, flow soldering용 Sn-Cu계 Pb-free solder에 관한 연구는 미비한 실정이다.

이에 따라, 본 연구에서는 Sn-Cu계 Pb-free solder의 개발을 위해 Sn-Cu계 solder에 제 3원소로 Sb, Ni를 첨가하고, 제 4원소로 P를 첨가한 합금을 제조하였으며, 제조된 solder의 P함량에 따른 산화량, spreading test, 경도, 인장 시험을 통하여 solderability 및 기계적 성질을 조사하였다.

또한, SEM 분석을 통하여 첨가원소(제3원소(Sb, Ni), 제4원소(P))에 따른 솔더 접합부의 미세조직 및 금속간화합물(Intermetallic compound)의 성장 거동에 대해 관찰하였다.

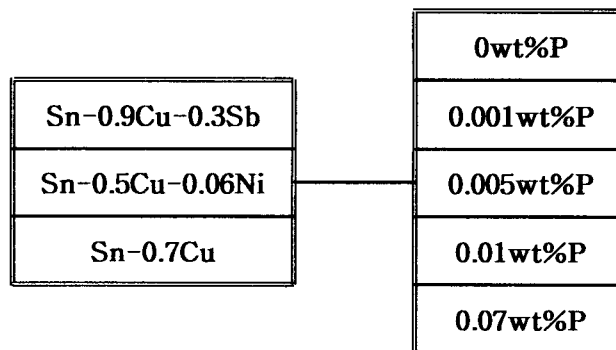


Fig. 1. Sn-Cu base Pb-free solder alloys

### 2. 실험방법

Pb-free solder 제조를 위해서 순도가 99.9mass% 이상인 Sn, Cu, Sb 및 Ni를 사용하였고, 용해중에 산화를 방지하기 위해 Ar 분위기에서 고주파 유도로를 이용하여 용해하였다. 용탕의 주입온도는 330~350℃이고, 용해시간은 30min으로 하였다. 용해한 합금은 각각 sample를 채취하여 DSC분석(5℃/min)으로 용점을 측정하였다.

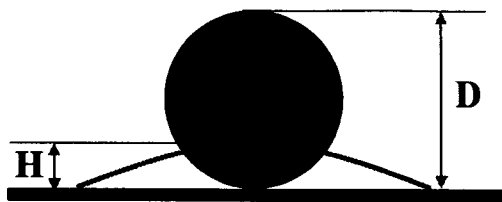
산화량 test는 솔더 2kg를 직경 160mm의 SUS 도가니에 넣고 hot plate를 사용하여 250℃에서 가열하였다. 산화 시험중 직경 140mm의 교반자를 사용하여 60rpm의 회전속도로 1시간동안 교반한 후 산화물을 채취하여 무게를 측정하였다. 교반을 시작하기 전에 솔더 표면에 부착되어 있는 슬래그를 제거하여 실험의 정확성을 높였다.

Spreading test를 위하여 Cu 기판(substrate)은 30×30×0.4mm<sup>3</sup>크기의 무산소동(99.99%) 을 사용하

였으며, Cu 기판 표면에 존재하고 있는 산화막을 제거하기 위하여 10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 산세 처리한 후 아세톤(acetone)으로 세척하였다.

Fig. 2와 같이 Cu 기판위에 구형솔더(0.1g)를 올려놓고 플럭스를 적당히 분사한 후 solder bath(250℃)에서 퍼짐성 실험을 하였다. 실험에 사용된 플럭스는 RMA-type의 무광무세척의 것을 사용하였으며, 퍼짐을 측정은 JIS Z 3197에 제시한 방법에 따라 측정하였다.

실험 계산식은



$$\text{Spread factor}(\%) = \frac{(D-H)}{D} \times 100$$

$$D = 1.24 V^{\frac{1}{3}}$$

$$V = \text{Mass}/\text{Density}$$

Fig. 2. Design of spreading test

로써 퍼짐성 실험 후 시료의 높이(H)와 solder ball의 무게를 측정하여 계산하였으며, 5개의 시편의 평균값을 산출하였다.

또한, 경도와 인장 시험(0.5mm/min)을 통하여 기계적 성질을 평가하였다.

첨가원소(제3원소(Sb, Ni), 제4원소(P))에 따라 솔더 접합부에 형성되는 금속간화합물(Intermetallic compound)의 성장 거동을 살펴보기 위하여 spreading test한 시편을 반으로 절단하여 각각의 시편을 120℃의 오븐에 100, 250, 500min 동안 등온시효 처리하였고, 각 단계의 시편을 연마하여 에칭한 후 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope)으로 미세 조직을 관찰하였으며, 첨가원소와 시효 시간에 따른 금속간화합물의 두께를 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Table 1은 각 합금 조성의 용점을 DSC분석으로 측정한 결과를 나타내었다. P함량이 증가함에 따라 Sn-0.9Cu-0.3Sb, Sn-0.5Cu-0.06Ni, Sn-0.7Cu 모두 용점이 상승함을 알 수 있었다.

Table 1. DSC result of Sn-Cu Pb-free solders

조성	용점(℃)	조성	용점(℃)	조성	용점(℃)
Sn-0.9Cu-0.3Sb	226.37	Sn-0.5Cu-0.06Ni	227.08	Sn-0.7Cu	226.88
Sn-0.9Cu-0.3Sb-0.005P	227.52	Sn-0.5Cu-0.06Ni-0.005P	228.07	Sn-0.7Cu-0.005P	227.05
Sn-0.9Cu-0.3Sb-0.07P	227.88	Sn-0.5Cu-0.06Ni-0.07P	228.15	Sn-0.7Cu-0.07P	227.29

산화량 발생량은 Fig. 3에서와 같이 0.001P, 0.005P 첨가재의 산화량(0.005P기준으로 Sn-0.9Cu-0.3Sb-0.005P(225g), Sn-0.5Cu-0.06Ni-0.005P(223g), Sn-0.7Cu-0.005P(198g))은 P를 첨가하지 않은 합금조성(Sn-0.9Cu-0.3Sb(327g), Sn-0.5Cu-0.06Ni(540g), Sn-0.7Cu(536g))에 비해 급격하게 감소하였고, 0.005P이상에서 완만한 감소를 나타내었다. 따라서, P의 미량 첨가에 의하여 flow soldering시 발생하는 산화량을 줄일 수 있었다.

Fig. 4는 P함량과 퍼짐율과의 관계를 나타낸 것으로 표에서 알 수 있듯이 P함량이 증가할수록 퍼짐율이 저하되며, 0.005P이하일 때는 퍼짐율이 모두 71%이상을 나타내어 P이 첨가되지 않은 solder와 유사한 퍼짐율을 나타내었다.

Fig. 5, 6는 각 Solder의 경도와 인장강도를 나타내었다. Sn-0.9Cu-0.3Sb, Sn-0.5Cu-0.06Ni의 경우 0.001P, 0.005P 첨가시 경도가 낮아지다가 0.01P이상 첨가시부터 증가하는 경향을 나타내었으며, 인장강도는 P함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

기계적 성질 및 solderability 특성이 가장 좋다고 판단되는 0.005%P를 첨가한 시편들을 120℃에서 각각 0h, 500h 동안 등온시효 처리하였으며, Table 2는 시효시간이 증가함에 따른 계면의 미세조직의 변화를 나타낸 주사전자현미경 사진 및 금속간화합물(IMC)층의 두께를 측정된 결과를 나타내었다. 시효시간의 증가에 따라 계면의 금속간화합물 층은 성장하였으며, 솔더 접합부는 EDS 분석을 통하여 솔더 접합계면에 형성된 금속간화합물이  $Cu_6Sn_5$ 임을 알 수 있었다.

시효처리 전의 금속간화합물 형태는 굴곡이 심한 부채꼴 모양이지만, 시효시간이 길어짐에 따라 굴곡이 완만한 모양으로 변화하였다.

또한, Ni이 미량 첨가된 Sn-0.5Cu-0.006Ni-0.005P시편이 금속간화합물의 두께가 가장 작게 나타났다. 이는 Ni의 미량 첨가로 인하여 금속간화합물의 성장이 억제된 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 P의 함량이 0.005% 이상인 경우 산화량은 감소하나, 경도와 인장강도가 높아지고, solder의 퍼짐율이 떨어지는 경향을 보였다. 따라서, 본 연구에서는 0.005% P를 함유한 solder가 flow soldering용으로 가장 적합한 것으로 판명되었다.

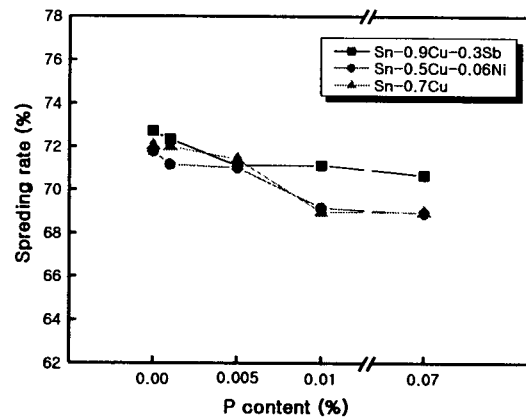
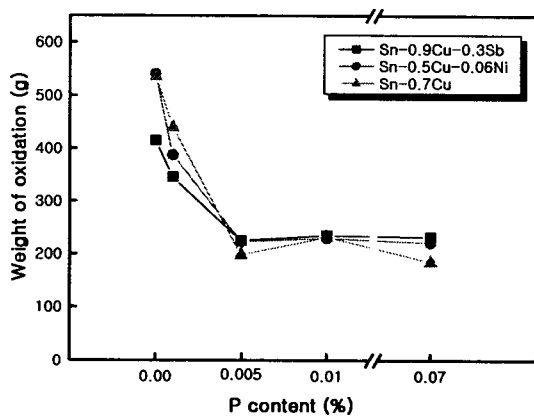


Fig. 3. The weight of oxidation distribution with P content in Sn-Cu base Pb-free solders

Fig. 4. The spreading rate distribution with P content in Sn-Cu base Pb-free solders

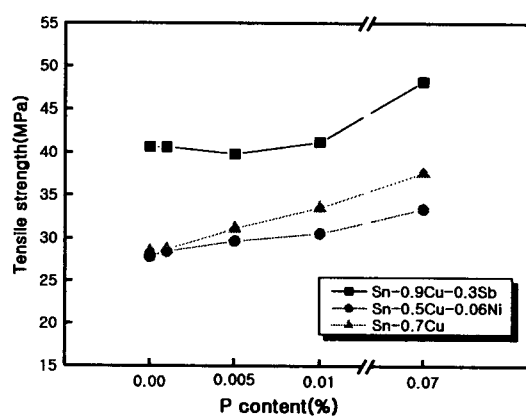
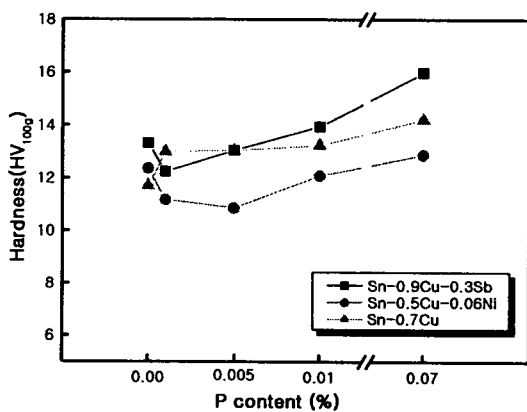
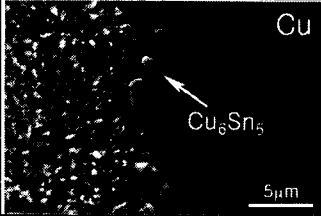
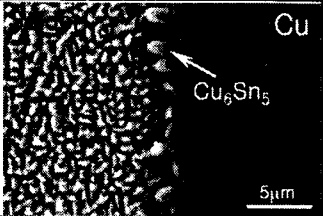
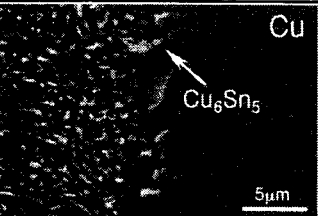
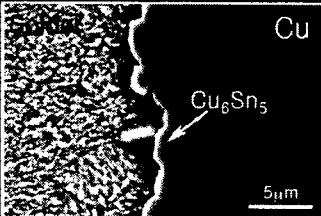
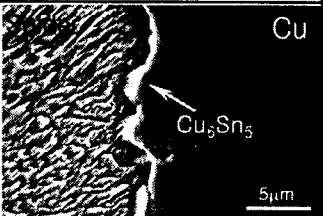
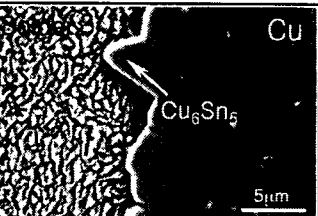


Fig. 5. The hardness distribution with P content in Sn-Cu base Pb-free solders

Fig. 6. The tensile strength distribution with P content in Sn-Cu base Pb-free solders

Table 2. SEM microstructure & intermetallic layer thickness  
/aged at 120°C

	Sn-0.9Cu-0.3Sb-0.005P	Sn-0.5Cu-0.06Ni-0.005P	Sn-0.7Cu-0.005P
SEM Image (aging0h) (×5000)			
IMC layer thickness	2.48µm	2.05µm	2.33µm
SEM Image (aging500h) (×5000)			
IMC layer thickness	4.69µm	3.90µm	4.57µm

#### 4. 참고문헌

- 1) 菅沼 克昭 : 鉛フリーはんだ付け技術, 工業調査會, 2000
- 2) 須賀 唯知 : 鉛フリーはんだ技術, 日刊工業新聞社, 1999