

Sn-Zn계 땀납의 납땀성 및 계면반응에 관한 연구

심종보 · 이경구* · 이도재

전남대학교 공과대학 금속공학과

*한려산업대학교 제철금속학과

A Study on Solderability and Interfacial Reaction of Sn-Zn System Solder

Jong Bo Shim, Kyung Ku Lee* and Doh Jae Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwang-Ju, 500-757

*Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo Sanup University, Kwangyang, 545-800

(1997년 9월 5일 받음, 1997년 11월 18일 최종수정본 받음)

초 록 Sn-Zn계 solder에서 Zn함량의 변화에 따른 납땀성을 납땀분위기 및 용제를 달리하여 연구하였다. 계면에서의 미세 조직 관찰은 열처리온도를 80°C와 100°C로 달리하여 100일간 열처리한 후 관찰하였다.

젖음성 측정 결과, Zn함량이 증가함에 따라 젖음성은 감소하였고 RMA-용제를 사용한 경우가 R-용제를 사용한 경우에 비해 젖음성이 향상되었다. Sn-9Zn의 접촉각은 약 45도이고, 공기중에서 보다 질소 분위기에서 납땀한 경우가 젖음성 개선을 나타냈다. Sn-9Zn땀납과 Cu기판에서의 계면반응을 XRD, EDS로 분석한 결과 계면화합물은 γ 상(Cu₃Zn₈)으로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 시효처리에 따라 접합부의 solder쪽에는 Zn상의 고갈이 나타남을 확인할 수 있었다.

Abstract The solderability of Sn-Zn base solder on Cu substrate with varying Zn content was examined as a function of soldering atmosphere and types of flux. Specimens were aged for up to 100 days at 80°C and 100°C to see the changes of microstructure of interfacial area.

Analysing the wettability, the contact angle of Sn-9Zn solder on Cu substrate was about 45° with RMA flux, and it was also observed that wettability of Sn-Zn base solder was improved in N₂ atmosphere. Through the EDS and XRD analysis of Cu/Sn-9Zn solder joint, it was found that the intermetallic compound was composed of γ -Cu₃Zn₈ phase. Increasing of aging time, depletion of Zn appeared at region of solder in reaction layer.

1. 서 론

60Sn-40Pb합금 조성의 땀납은 Cu기판과의 젖음성 및 물리적 성질이 우수하며 낮은 용점을 가지고 있기 때문에 전자부품의 패키징(packaging) 및 리드프레임(lead-frame)과 인쇄회로기판(PCB)의 상호접합으로 가장 널리 사용되고 있다¹⁻³⁾. 그러나 오늘날에는 전자부품의 소형화, 고기능화 및 복잡화로 등으로 인해 납땀에 관계되는 문제점 등이 야기되고 있고, 현재 일부 국가에서는 수도관과 같은 음용수의 배관재에 Pb계의 땀납을 사용하지 못하게 하고 있으며, 미국등 선진국에서는 환경오염 측면에서 머지않아 전자제품에 Pb계 땀납의 사용을 법적으로 제한 또는 금지할 것으로 예상된다. 현재 42Sn-58Bi³⁾와 58Sn-42In⁴⁾합금은 저온용 땀납으로, 96.5Sn-3.5Ag⁵⁾와 95Sn-5Sb⁶⁾합금은 고온용 땀납으로서 산업현장에 응용이 가능한 땀납으로 개발되었으나, Pb를 함유하지 않는 땀납의 경우 실제적으로 PCB조립을 위해선 60Sn-40Pb (m.p:188°C)와 거의 비슷한 용점을 가져야 한다는 점에선 아직도 많은 연구가 필요한 실정이다. 이러한 점에서 Sn-Zn계 땀납은 용점이 기존의 Sn-Pb계 땀납과 비슷하여 제조공정의 수정없이 바로 응용이 가능한 땀납임에도 불구하고 Zn의 산화성과

부식에 대한 민감성 때문에 이에 대한 연구가 거의 진행되지 않았으며, 이러한 문제점만 해결되면 가장 주목받는 무연땀납(Pb-free)이 될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 Sn-Zn계 무연땀납의 기본적인 특성을 조사하기 위해 Zn함량을 달리하여 Sn-Zn합금을 제조한 후, Cu기판과의 직접적인 납땀을 통하여 Zn함량, 용제의 종류 및 납땀 분위기가 납땀성에 어떠한 영향을 미치는가를 검토하였다. 또한 XRD 및 EDS 분석을 통하여 납땀시 또는 실제 사용 중에 열적영향에 의해 발생하는 Cu와 땀납 접합부의 미세조직 및 계면반응 등을 검토하였다.

2. 실험 방법

기판으로 사용한 Cu판은 순도 99.7%의 무산소 동판으로, 10x10x0.8mm 크기로 절단하여, 표면의 압연결함을 제거하기 위해 약 0.1mm 깊이까지 연삭하고 0.3 μ m의 Al₂O₃로 연마하였으며, 납땀직전 10% H₂SO₄에 침지하여 표면의 산화피막을 제거하였다. 땀납으로 사용될 합금은 Sn-Zn조성으로 순도가 99.9% 이상인 각각의 원소를 Zn의 무게비를 달리하여(100Sn, Sn-1Zn, Sn-3Zn, Sn-5Zn, Sn-7Zn, Sn-9Zn) 10⁻⁴torr의 진공 분위기 중에서 용해하였다. 제조된 땀납의 조성은 ICP분석을 통하여 확인하였으

며, DSC분석을 통하여 용해온도 범위를 예측하였다. 납땜성 평가를 위한 납땜의 준비는 용해된 합금을 일정한 부피의 디스크(직경: 3mm, 무게: 약 0.3g) 형태로 제조하여 사용하였다. 퍼짐면적 측정(area of spread test) 장치는 실험실에서 자체 제작하였으며⁷⁾, 목적온도로 가열된 가열판에 전처리된 Cu기판과 납땜을 동시에 올려놓고 입체 현미경을 사용하여 퍼짐이 진행중인 면적을 연속적으로 촬영하였다. 납땜을 위해 사용된 용제는 Alpha-metal사의 R-용제 및 0.2% 염화물이 함유된 RMA-용제를 사용하였으며, 이와 같은 용제를 Cu기판에 도포한 후 건조시켜 실험하였다. 젖음성의 정도를 나타내는 접촉각은 Z. Mei⁸⁾의 방법에 따라 계산하였으며, 그 후 납땜된 면을 수직으로 절단하여 접촉각을 직접 측정한 후, 계산값과 비교하였다. Cu기판과 Sn-Zn계 납땜 계면에서 형성되는 반응층의 종류와 성장속도 등을 조사하기 위하여 80°C 및 100°C에서 유지시간을 달리하여 열처리한 후 반응층의 두께를 관찰하였으며 XRD와 EDS분석을 통하여 계면 생성물을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 10% H₂SO₄ 처리로 표면의 산화피막을 제거한 Cu기판에 납땜을 올려놓고 공기중에서 퍼짐면적을 측정한 결과로 용제는 R-용제를 사용하였으며, 납땜온도는 상태 상의 액상선 온도에서 약 30°C를 상승시킨 온도로 표 1과 같다. 그림에서 100Sn과 Sn-1Zn을 제외하고는 원래 장입된 디스크의 면적보다 접촉면적의 크기가 감소하였으며, Zn함량이 3~9wt%의 조성범위를 갖는 시료들은 퍼짐성에 비슷한 양상을 보였다. 퍼짐성은 R-용제의 Cu기판에 대한 산화피막 제거능력, 납땜의 표면장력, 납땜분위기, 납땜과 Cu기판과의 계면반응 등과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되며, Sn-Zn계 납땜의 경우 Zn이 산화에 민감하므로 퍼짐성은 납땜 분위기 및 용제의 기능에 커다란 연관이 있을 것으로 추측된다. 일반적으로 Zn은 액체상태에서 높은 반응성으로 인해 공기중의 수분과 쉽게 반응하여 납땜표면에 안정한 탄산염을 형성함으로써 표면에 백색의 막을 형

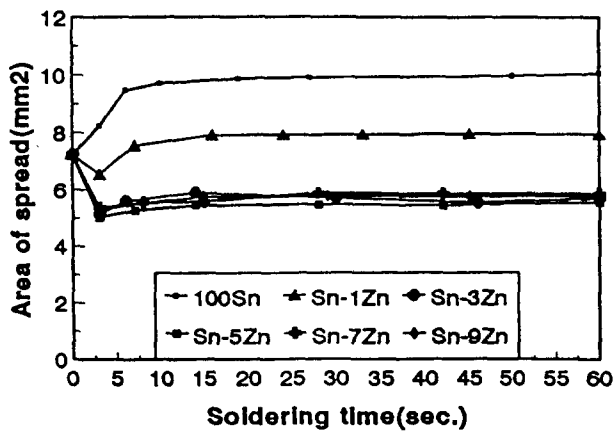


Fig. 1. The area of spread with soldering time under R-flux treatment on Cu plate. All specimens are tested at 30°C above the melting point in air.

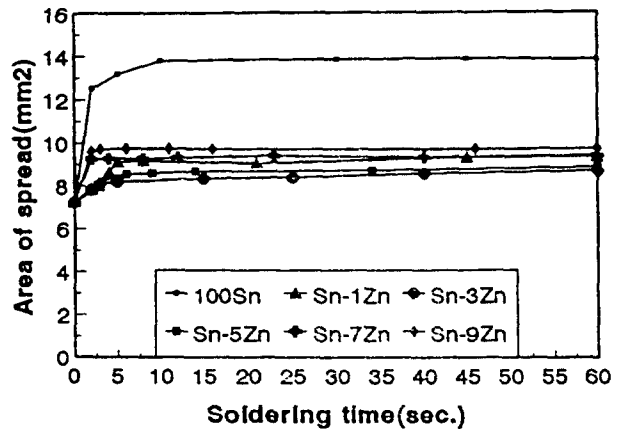


Fig. 2. The area of spread with soldering time under RMA-flux treatment on Cu plate. All specimens are tested at 30°C above the melting point in air.

Table 1. Melting point and soldering temperature of fabricated solders.

Composition(wt%)	Melting point(°C)	Soldering temperature(°C)
100Sn	232	262
Sn-1Zn	226	256
Sn-3Zn	215	245
Sn-5Zn	207	237
Sn-7Zn	202	232
Sn-9Zn	199	230

성시키는데⁹⁾ 본 실험에서도 납땜후 표면에 백색의 막이 형성되는 것으로 보아 탄산염이 형성되어 납땜-용제의 계면장력($\gamma_{\text{solder-flux}}$)을 증가시킴으로서 납땜성을 저해한 것으로 판단된다. 그림에서 1wt% Zn과 3wt% Zn의 경우 납땜성에 차이가 나타나는데 이는 1wt% Zn에서는 납땜시 표면에 형성된 탄산염층이 미량이어서 커다란 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

그림 2는 그림 1의 실험조건과 모두 동일하며, 용제만을 RMA-용제로 달리하여 실험한 결과로, R-용제를 사용하였을 때와는 달리 납땜이 표면장력 감소를 위해 원래의 디스크 면적보다 줄어드는 경향은 나타나지 않았고, 납땜의 용해온도에 이르면 지체없이 퍼짐을 알 수 있다. 용제에 따른 퍼짐면적은 Sn-9Zn의 경우 R-용제를 사용했을 때보다 약 68%정도 개선되었으며 전반적으로 납땜성이 개선되었음을 알 수 있는데, 이는 RMA-용제내에 존재하는 염화물의 높은 활성으로 인하여 Cu기판의 우수한 산화피막 제거능력과 납땜표면의 탄산염 형성이 억제되기 때문으로 판단된다. 그림에서 Sn-9Zn의 경우가 Sn-1Zn보다 퍼짐성이 우수함을 알 수 있는데 이는 R형용제를 사용한 그림 1과는 다른 결과로서 R형용제를 사용할 경우에는 표면에 형성되는 탄산염에 의해 퍼짐성이 억제되어 Zn이 적게 첨가된 경우가 가장 유리할 것으로 판단되며, RMA형 용제를 사용할 경우에는 정확한 분석은 어려우나 탄산염의 영향이 배제되어 다른 조성에 비해 용점이 낮은 Zn-9Zn의 경우가

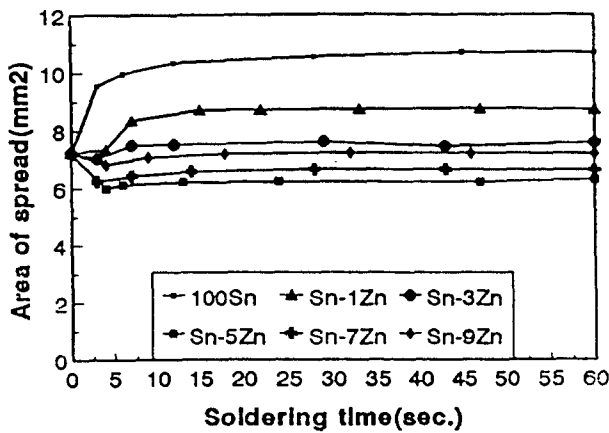


Fig. 3. The area of spread with soldering time under R-flux treatment on Cu plate. All specimens are tested at 30°C above the melting point in N₂.

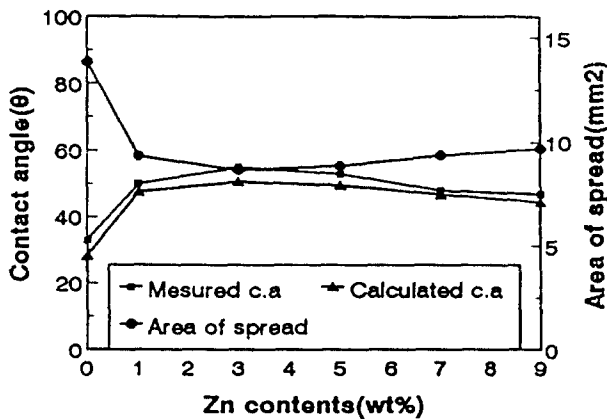


Fig. 4. The area of spread and contact angle with Zn contents under RMA-flux in air atmosphere.

퍼짐성에 유리할 것으로 판단된다.

그림 3은 그림 1의 조건과 동일하며 퍼짐면적 측정을 위한 분위기를 N₂에서 행한 결과로, 100Sn의 경우를 제외하고 전반적으로 납땀성이 개선되었으며, Zn함량에 따른 퍼짐면적도 공기중에서와는 달리 차이가 뚜렷함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 볼 때 Sn-Zn계 땀납의 젖음성은 분위기에 따라 민감하게 변함을 알 수 있으며, 산화성 분위기에서는 Zn의 산화로 인하여 젖음성이 불량함을 알 수 있

다. 따라서 Sn-Zn계 땀납의 납땀성은 새로운 용제 개발 및 납땀 분위기의 발전에 의해 향상될 것으로 판단된다.

그림 4는 그림 2와 동일한 조건에서 측정된 퍼짐 면적과 Z. Mei의 방법에 기인하여 계산한 접촉각⁸⁾, 납땀된 면을 수직으로 절단하여 측정된 접촉각을 비교한 결과이다. Mei에 따른 접촉각 계산식은 $\sin 2\theta = 2 / \{ (L/2h + 2h/L) \}$ 로 접촉각 θ 는 납땀후 응고된 시료의 높이 (h)와 퍼진 땀납의 지름 (L)을 측정함으로써 계산할 수 있다. 그림에서 계산값이 측정값보다 낮게 나오는 것을 알 수 있는데, 이는 납땀후 땀납의 응고수축에 의한 것으로 판단된다. 조성에 따른 접촉각은 100Sn의 경우가 30°로 젖음성이 가장 우수함을 알 수 있으며, Zn의 첨가량에 따른 접촉각의 차이는 5° 이내로 그다지 차이가 없음을 알 수 있다.

그림 5-a는 Sn-9Zn땀납을 0.1% HCl 용액에서 부식시킨 후 SEM으로 관찰한 사진이며, 5-b와 c는 Sn과 Zn에 대해 mapping한 결과로 미세 조직상에서 검게 나타난 부분이 Zn, 밝은 부분이 Sn임을 알 수 있었다. Sn-Zn이원계 평형상태도에서 β -Sn은 Zn를 거의 고용하지 않기 때문에 Sn-rich상에 Zn이 석출하는 2상 구조를 형성하게 되며, 미세 조직상에서도 미세하고 균일한 공정조직에 디스크 형태의 Zn-rich상이 석출되었음을 알 수 있다. 그러나 Zn이 9wt%임을 감안하면 평형상태와는 달리 Zn이 Sn에 과포화되어 고용된 상태임을 알 수 있다.

그림 6은 100°C에서 유지시간을 달리하여 열처리한 후 미세조직을 관찰한 사진으로 a는 납땀직후의 상태이고 b와 c는 각각 30일, 100일 동안 열처리한 경우이다. 그림에서 열처리에 의해 디스크상의 Zn이 조대화 되어 감을 알 수 있는데, 이는 합금제조시 기지에 과포화 상태로 고용되어 있던 Zn이 열처리에 의해 고상확산으로 석출된 것으로 판단된다.

그림 7은 Sn-9Zn의 땀납을 Cu기판에 납땀한 후 100°C에서 50일간 유지시킨 후의 계면 사진으로, EDS분석 결과 반응 생성물은 Cu와 Zn의 화합물로 이루어졌음을 알 수 있으며, 일반적으로 Sn기 땀납에서는 Cu와 Sn의 화합물이 생성되는 점을 감안하면 매우 특이한 현상이다. 계면에 생성되는 화합물은 정량분석 결과 Cu와 Zn의 화학적인 조성비 (wt%)가 66.9 : 33.1로 이는 Cu-Zn 이원계 평형상태도상에서 나타나는 γ 상 (Cu₂Zn) 상에 접근함을 알 수 있

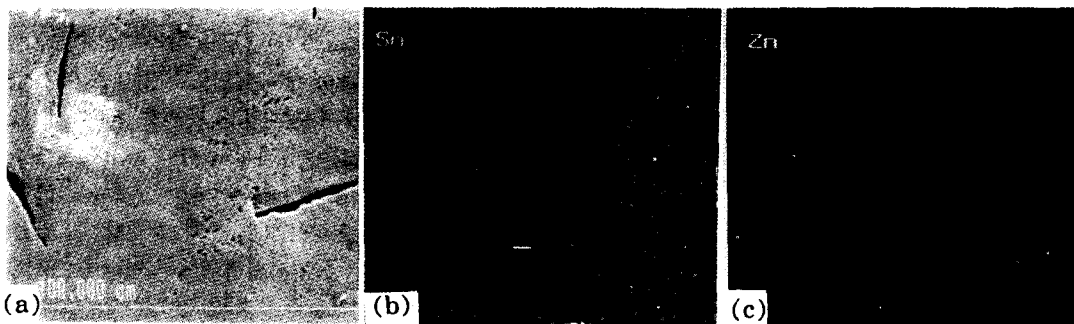


Fig. 5. SEM microstructure of Sn-9Zn solder(a), and EDS maps of Sn(b) and Zn(c).

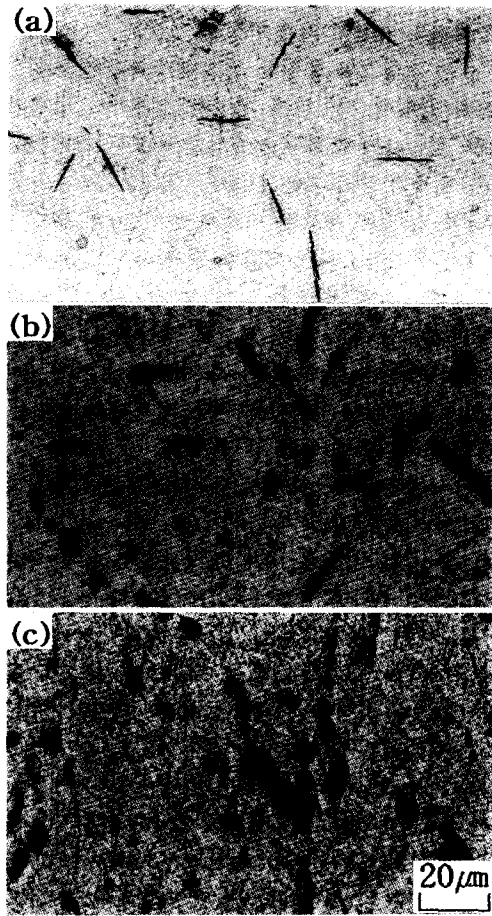


Fig. 6. Optical micrographs of Sn-9Zn solder after aging for 0 day(a), 30 days(b) and 100 days(c) at 100°C.

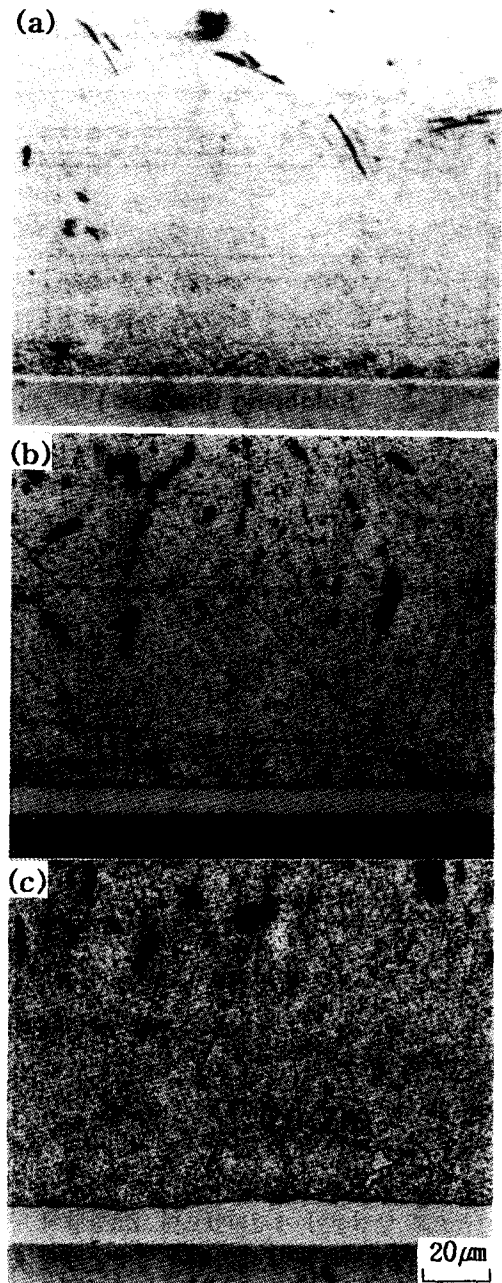


Fig. 8. Optical micrographs of Sn-9Zn/Cu joint region after aging for 0 day(a), 30 days(b) and 100 days(c) at 100°C.

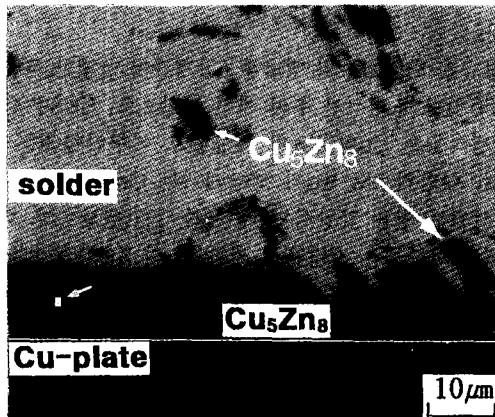


Fig. 7. SEM microstructure of Sn-9Zn/Cu joint region after aging for 50 days at 100°C.

었다. 일반적으로 Cu는 Sn기 solder에 침입형 확산을 하면서 용해해 들어가는 것으로 알려져 있으며¹⁰⁾, γ상 형성을 위한 자유에너지가 가장 낮아 계면에서 Cu-Sn의 화합물보다 먼저 생성된 것으로 판단된다.

그림 8은 100°C에서 열처리 시간에 따른 Cu/Sn-9Zn 땀납 접합부 사진으로 시효시간이 증가함에 따라 계면근처의 Zn함량이 많은 상이 점점 고갈되면서 Cu-Zn 금속간 화합

물층이 두꺼워지고 있으며, 땀납 기지 내에서는 Zn상이 조대화 되어감을 알 수 있었다. 이러한 결과는 계면근처에 존재하는 Zn상이 시효가 진행됨에 따라 Cu기판과 금속간 화합물을 형성함으로써 상대적으로 계면부근의 Zn성분이 고갈되고 Sn-rich상이 존재하는 것으로 판단된다. 그림 8-c에서 시효처리 시간이 증가함에 따라 화살표로 표시된 상이 형성되는데 이는 계면에서 형성된 γ상보다 Cu농도가 적은 화합물임을 EDS 정량분석을 통해 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 열처리 동안 계면부위에서 땀납쪽으로 Cu원자의 확산이 나타나고 있음을 추측할 수 있다.

그림 9는 80°C와 100°C에서 시효시간에 따른 금속간 화합물의 두께변화를 나타낸 것으로서 금속간 화합물 성장곡

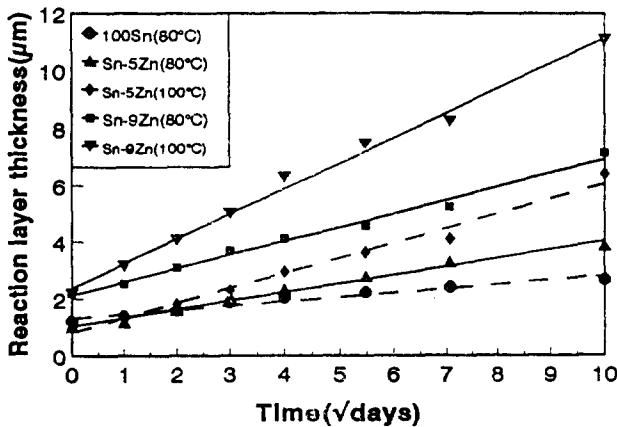


Fig. 9. The thickness of reaction layer for the 100Sn, Sn-5Zn, and Sn-9Zn solders after aging treatment at 80°C and 100°C.

선은 시효시간의 제곱근에 의존한다는 것을 알 수 있었고 이러한 \sqrt{t} 의존성으로 봐서 체적확산이 금속간 화합물층 성장속도를 좌우하는 기구임을 알 수 있다¹¹⁻¹²⁾. 그림에서 Sn-5Zn에 비해 Sn-9Zn가 금속간 화합물 성장이 큰 것으로 보아 Zn함량이 증가함에 따라 금속간 화합물층의 성장이 빠르다는 것을 알 수 있다. 이는 금속간 화합물층이 주로 Cu와 Zn의 확산에 의해 지배받는다 가정했을 경우, Sn-9Zn의 경우는 Sn-5Zn에 비해 확산에 의해 Cu와 화합물을 형성할 수 있는 Zn의 양이 상대적으로 많기 때문에 금속간 화합물 성장속도가 빠른 것으로 생각된다.

4. 결 론

1) Sn에 Zn이 첨가되면 퍼짐면적이 감소되었고, R-용제를 사용한 경우에는 공기중에서 보다 질소 분위기에서 납뿔한 경우가 젖음성이 개선되었으며, Sn-9Zn의 경우 R-용제에 비해 RMA-용제를 사용한 경우의 퍼짐 면적이 약 68% 정도 증가되었다.

2) Cu와 100Sn, Cu와 Sn-9Zn뿔납 접합부를 100°C에서 50일간 시효처리한 후 계면을 분석한 결과, Cu와 100Sn의 경우는 계면에 형성된 화합물이 η 상(Cu₃Sn₂), ϵ

상(Cu₆Sn)의 두 상이고 Cu와 Sn-9Zn의 경우는 γ 상(Cu₃Zn₂)임을 알 수 있었다.

3) 시효처리에 의한 금속간 화합물 성장은 포물선 성장속도를 나타내었고 시효처리 시간에 따라 Zn상의 조대화 및 계면부위에서 Zn상이 고갈됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 재료계면공학연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.O.G. Parent, D.D.S.Chung and I.M.Bernstein, *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 2564
2. P.T.Vianco and D.R.Frear, *JOM*, **45**(7) (1993) 14
3. C.H.Raeder, L.E.Felton, V.A.Tanzi and D.B.Knorr, *J. Electron. Mater.*, **23**(7) (1994) 611
4. J.W.Morris and Z.Mei, *JOM*, **45**(7) (1993) 25
5. W.Yang, R.W.Messler and E.Felton, *J. Electron. Mater.*, **23**(8) (1994) 765
6. E.P.Wood and K.L.Nimmo, *J. Electron. Mater.*, **23**(8) (1994) 709
7. 이경구, 이재진, 이도재 : *대한금속학회지*, **33** (1995) 1075
8. Z.Mei and J.W.Morris, *J. Electron. Mater.*, **21** (1992) 599
9. S.Budavari, *The Merck Index*, Eleventh Edition, 1597 (1989)
10. B.F.Dyson, T.R.Anthony and D.Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967) 3408
11. Z.Mei, A.J.Sunwoo and J.W.Morris, *Metall Trans. A*, **23A** (1992) 857
12. Y.Wu, T.A.Sees, C.Pouraghabagher, L.A.Foster, J. L.Marshall, E.G.Jacobs and R.F.Pinizzotto, *J. Electron. Mater.*, **22** (1993) 769