연구논문

Sn-3.5Ag 공정 솔더의 젖음특성

윤정원* · 이창배* · 서창제* · 정승부*

*성균관대학교 신소재공학과

The Wetting Property of Sn-3.5Ag Eutectic Solder

Jeong-Won Yoon*, Chang-Bae Lee*, Chang-Chae Shur* and Seung-Boo Jung*

*Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract

Three different kinds of substrate used in this study : bare Cu, electroless Ni/Cu substrate with a Nilayer thickness of 5㎛, immersion Au/electroless Ni/Cu substrate with the Au and Ni layer of 0.15㎛ and 5㎛ thickness, respectively. The wettability and interfacial tension between various substrate and Sn-3.5Ag solder were examined as a function of soldering temperature, types of flux. The wettability of Sn-3.5Ag solder increased with soldering temperature and solid content of flux. The wettability of Sn-3.5Ag solder was affected by the substrate metal finish used, i.e., nickel, gold and copper. Intermetallic compound formation between liquid solder and substrate reduced the interfacial energy and decreased wettability

(Received October 22, 2001)

Key Words : Sn-3.5Ag solder, Wettability, Interfacial tension

1. 서 론

솔더는 프린트 회로기판(Printed Circuit Board)과 소자(device)를 전기적, 기계적으로 접촉시키는 역할을 한다. 전자패키징 분야에서 가장 널리 사용되고 있는 Pb-Sn계 솔더는 Pb로 인한 환경문제와 인체에 대한 유해성 때문에 무연솔더에 관해 다양한 개발이 이루어지고 있다[1-4]. 현재 많이 연구되고 있는 솔더로서는 Sn-Ag계, Sn-Bi계, Sn-Cu계 솔더등이 있지만 특히, Sn-Ag계 솔더는 연성이 좋고 젖음성 및 열피로 저항성 등이 우수하여 가장 주목을 받고 있다. 새로운 무연솔더의 개발에 있어 가장 중요하고 기본적인 것은 솔더와 기판과의 젖음성이며, 이는 솔더링 초기에 솔더와 기판과의 접합특성에 큰 영향을 미치며 접합부의 장기적인 신뢰성에 영향을 준다. 젖음성이란 솔더링 공정중 솔더와 모재간의 계면반응과정에서 계면장력에 따라 솔더와 모재가 상호반응하는 능력으로 정의될 수 있다. 일반적으로 솔더의 젖음성은 젖음각(wetting angle), 젖음시간(wetting time) 그리고 젖음력(wetting force)으로서 판단하게 된다. 즉, 젖음각이 작을수록, 젖음시간이 짧을수록 그리고 젖음력이 클수록 젖음성이 좋으며 플럭스 및 도금층의 종류에 따라서도 젖음성의 차이가 발생한다. 플럭스의 주된 기능은 산화물과 오염물질을 제거하고 솔더링 공정중 열전달을 향상시키며 접합되는 표면 주위의 분위기를 조절하여 재산화를 방지하는 역할을 한다[5].

따라서 본 실험에서는 Sn-3.5Ag 공정 솔더와 bare Cu, 무전해 Ni/Cu 및 무전해 Au/무전해 Ni/Cu 3종류의 기판을 사용하여 플럭스의 종류 및 솔더링 온도에 따른 젖음 특성을 비교 평가하였으며 이때의 계면장력 값을 계산하였다.

2. 실험 방법

솔더 제조를 위해서 순도가 99.9mass% 이상인 Sn과 Ag를 사용하였고, 시료의 산화를 방지하기 위해 아르곤 분위기에서 전기저항가열로를 이용하여 용해하였다. 주조온도는 300℃이고 유지시간은 1시간이었다.

퍼짐성 측정을 위한 솔더 시편은 두께 약 1mm, 직경 6mm의 디스크(disk) 형상으로, 기판(substrate)은 30×30×0.2mm로 가공하였다. 도금층에 따른 젖

음 특성을 관찰하기 위해 실험에 사용된 기판의 종류는 bare Cu, 무전해 Ni/Cu, 무전해 Au/무전해 Ni/Cu의 3종류를 사용하였으며 각 기판의 Ni층은 5~7㎛, Au 층은 0.15㎛ 두께로 무전해 도금을 하였다. 각각의 퍼짐성 시편은 10%H_2SO_4 + 90%CH_3OH 용액으로 산세 처리하여 표면의 산화피막 및 오염물질을 제거한 후 아세톤(acetone)으로 세척하였다. 기판 위에 솔더 시편을 올려놓고 플럭스(Flux)를 분사 후 hot plate 위에서 퍼짐성 실험을 하였다. 본 실험에 사용된 플럭스는 R과 RMA type 3종류를 사용하였으며 각 플럭스의 물성은 Table 1에 나타내었다. 젖음각(wetting angle)의 경우 Mei[6]가 제시한 방법에 따라 측정하였으며 계산식은 $\sin\theta = 2/((L/2h)+(2h/L))$로써 젖음각 는 퍼짐성 실험후 시료의 높이(h)와 지름(L)을 측정하여 계산하였으며 8개의 시편을 제작하여 그 평균값을 취하였다.

젖음성 시험은 IPC-TM-650 규격에 기초하여 실험하였으며 시편의 크기는 7×30×0.2mm 크기로 가공하였다. 가공된 시편은 산세처리하여 표면의 산화막을 제거하였고 도금층이 젖음성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 3종류의 기판(Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu)을 사용하여 실험하였다. 젖음성 시험은 웨팅 밸런스 시험기(wetting balance tester; Rhesca Co.Ltd.,SAT-5100)를 사용하였고 시험전에 각 시편은 플럭스에 침적한 후 실험하였다. 본 실험에 사용된 젖음성 시험조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 1 Characteristics of flux

Type	Specific gravity(25℃)	Solid content(%)	Cleaning method
Flux A (R)	0.795	3.3	Non-clean
Flux B (RMA)	0.818	15	Solvent/ Aquous
Flux C (R)	0.836	12	Non-clean

Table 2 Wetting balance test condition

Specimen size	7×30×0.2(mm)
Atmosphere	Air
Immersion time	10(sec)
Immersion depth	5(㎜)
Immersion speed	10(㎜/s)
Sensor	20(mN)

3. 실험 결과

3.1 퍼짐성 시험 결과

Fig. 1은 bare Cu 기판 위에 솔더링 온도 및 플럭스의 종류에 따른 젖음각의 변화를 나타낸 것이다. 플럭스의 종류에 따라 젖음각은 큰 차이를 나타내지 않았으나, 고형분이 상대적으로 높은 플럭스를 사용하였을 경우 젖음각은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 솔더링 온도가 증가함에 따라 젖음각은 감소함을 알 수 있는데 젖음성이 향상되는 원인은 아래의 열역학적 평형관계식[7]으로부터 판단할 수 있다.

$$\cos\theta = (\gamma_{sf} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lf} \quad (1)$$

식(1)에서, γ_{sf}는 기판(substrate)-플럭스(flux)의 계면장력, γ_{sl}은 기판(substrate)-액상 솔더(liquid solder)의 계면장력 그리고 γ_{lf}는 액상 솔더(liquid solder)-플럭스(flux)의 계면장력이다. 젖음성의 향상

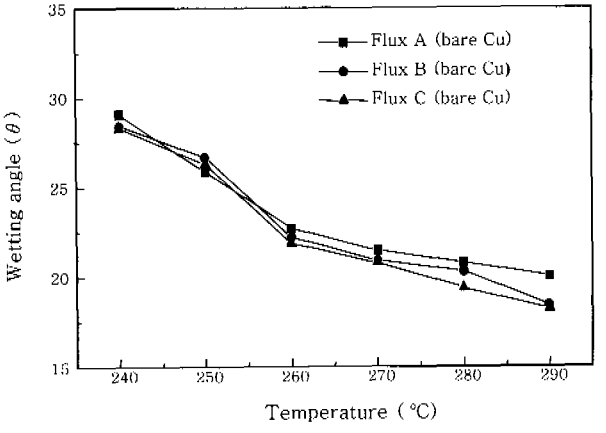

Fig. 1 Temperature dependency on wetting angle for Flux A, B and C

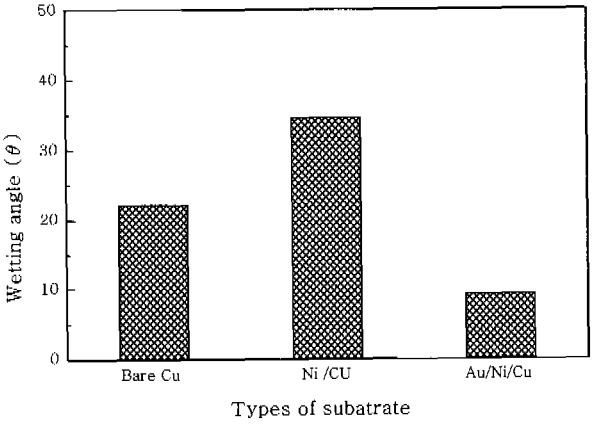

Fig. 2 Variations of wetting angle with various substrate type for Sn-3.5Ag

은 보다 활성이 높은 플럭스의 작용에 의한 Cu 기판 표면의 산화물 및 오염물질의 제거에 의해 γ_{sf}가 증가하고 γ_{lf}가 감소하는 것이 중요한 원인중 하나이다. 또한, 온도가 증가함에 따라 γ_{sl}은 감소하게 되며, 이는 열역학적 평형관계식으로부터 낮은 젖음각을 갖게 된다.

Fig. 2에 도금층의 종류에 따른 Sn-3.5Ag 공정 솔더의 젖음각을 나타내었다. Bare Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu 3종류의 기판을 사용하였으며, 솔더링 온도는 솔더의 용융점보다 40℃ 높은 온도로 고정시킨 뒤 플럭스 B를 사용하여 실험하였다.

Au/Ni/Cu가 도금된 기판의 경우 젖음각은 9.24°로 가장 낮은 젖음각을 나타내었으며 Ni/Cu가 도금된 기판의 경우 34.54°로서 가장 높은 값을 나타내었다. 젖음각이 Ni/Cu, Cu, Au/Ni/Cu 기판 순으로 증가하는 이유는, Au는 Cu나 Ni에 비하여 솔더와의 반응성이 높으므로 상대적으로 작은 γ_{sl}을 갖게 되어 낮은 젖음각을 갖게 된다. 그러나, Ni/Cu 기판의 경우 Ni와 솔더의 반응성이 낮기 때문에 상대적으로 큰 γ_{sl}값을 갖게 되며 젖음성은 저하되게 된다.

3.2 젖음성 시험 결과

Fig. 3과 4는 각각 솔더링 온도에 따른 젖음력 및 젖음시간의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 전체적으로 솔더링 온도가 증가할수록 젖음력은 증가함을 확인할 수 있고, 고형분이 낮은 플럭스(Flux A)를 사용했을 경우에 비하여 고형분이 높은 플럭스(Flux B,C)를 사용하였을 때 높은 젖음력을 나타내었다. 또한, Fig. 4로부터 솔더링 온도가 증가할수록 젖음시간은 감소하였고, 고형분이 낮은 플럭스(Flux A)에 비해 고형분이 높은 플럭스(Flux B,C)일 경우 젖음시간은 감소하였다.

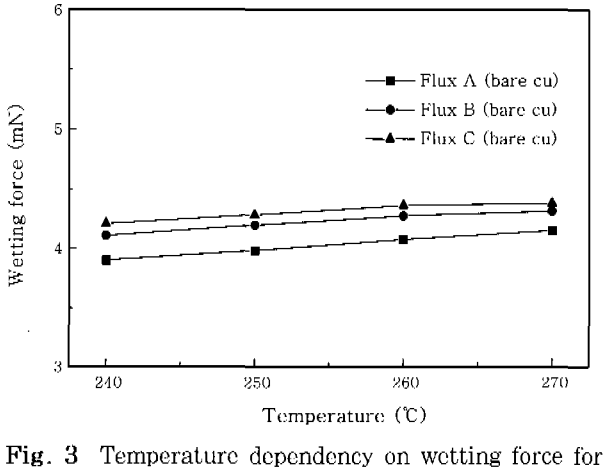

Fig. 3 Temperature dependency on wetting force for flux A, B and C

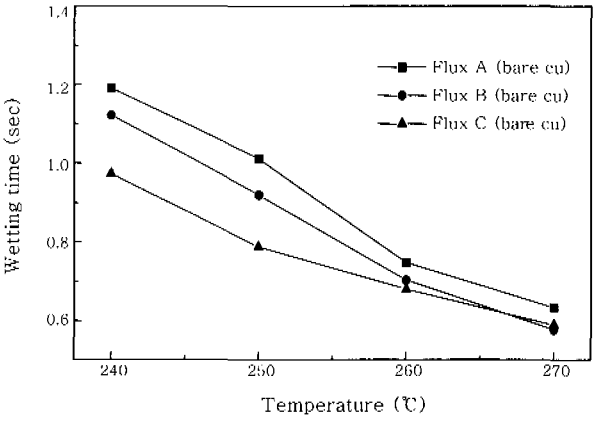

Fig. 4 Temperature dependency on wetting time for flux A, B and C

Fig. 5와 6은 각각 솔더링 온도 및 도금층에 따른 젖음력과 젖음시간의 변화를 나타낸 것으로 플럭스 B를 사용한 경우이다. Fig. 5에서 젖음력은 솔더링 온도가 증가할수록 증가하며, Au/Ni/Cu 기판의 경우가 가장 높은 젖음력을 나타내었고, Cu, Ni/Cu 순으로 낮은 젖음력을 나타내었다. 250℃의 경우를 예로 들면, Au/Ni/Cu 기판을 사용하였을 경우 젖음력은 4.47 mN이었고, Cu, Ni/Cu 기판일 경우 각각 4.19mN과 3.26mN의 젖음력을 나타내었다. 따라서 젖음성이 낮은 Ni 기판 위에 Au를 도금을 함으로써 젖음성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6에서 솔더링 온도가 증가할수록 젖음시간이 감소하는 경향을 나타냈으며, Au/Ni/Cu 기판의 경우가 가장 짧은 젖음시간을 가졌고, Cu, Ni/Cu 기판 순으로 젖음시간은 증가하였다. 260℃의 경우, Au/Ni/Cu 기판을 사용하였을 때의 젖음시간은 0.63초였고, Cu, Ni/Cu 기판일 경우는 각각 0.70초와 1.59초의 젖음시간을 가졌다. 따라서, Ni/Cu 기판을 사용하였을 경

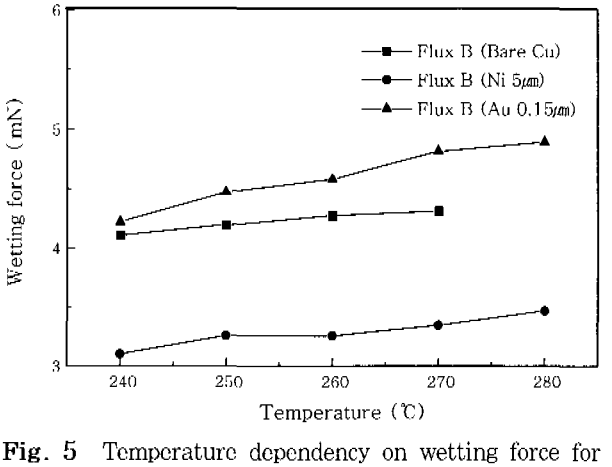

Fig. 5 Temperature dependency on wetting force for various substrate types

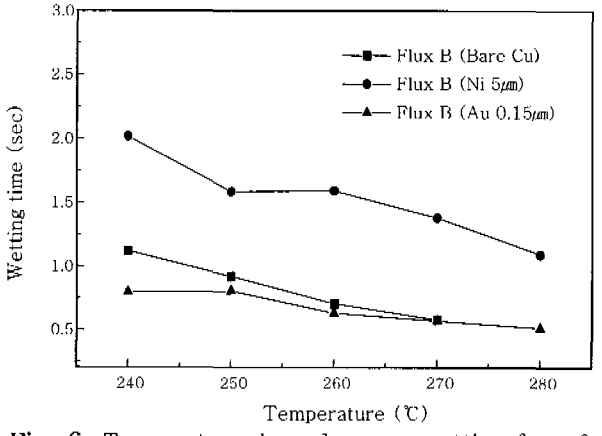

Fig. 6 Temperature dependency on wetting force for various substrate types

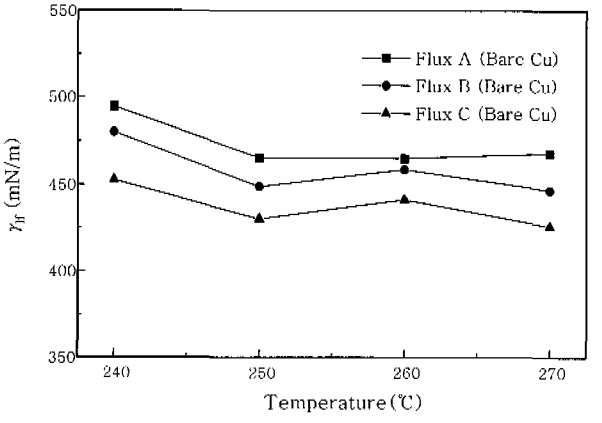

Fig. 7 Variations of γ_{lf} with soldering temperature for Sn-3.5Ag

우, 다른 기판보다 2배 이상의 젖음시간을 가짐을 확인하였다.

3.3 솔더의 계면장력 측정 결과

솔더의 표면장력 및 젖음각은 Vianco[8]등이 제시한 다음의 식(2)와 식(3)으로부터 구할 수 있다.

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

$$\theta = \sin^{-1}\left[\frac{4F^2 - (\rho g P H^2)^2}{4F^2 + (\rho g P H^2)^2}\right] \quad (3)$$

여기서, ρ는 솔더의 밀도, g는 중력가속도, P는 젖음성 시편의 주변길이(perimeter), H는 메니스커스 높이(meniscus height), F는 젖음력(wetting force)이다.

본 연구에서는 웨팅 밸런스 시험(wetting balance test)을 통하여 얻은 젖음력(F) 값과 메니스커스 높이(H)를 측정한 후, 식(2)와 식(3)에 대입하여 솔더의 계면장력 및 젖음각을 계산하였고, 온도 및 플럭스의 종류와 도금층에 따른 계면장력의 변화를 측정하였다.

Fig. 7과 8에 온도 및 플럭스 변화에 따른 계면장력(γ_{lf}, $\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$)의 변화를 나타내었다. Fig. 7에서 온도가 증가할수록 계면장력(γ_{lf}) 값은 감소하는 경향을 나타내었으며, 플럭스 A, 플럭스 B, 플럭스 C 순으로 높은 계면장력(γ_{lf}) 값을 나타내었다. Eotvos의 법칙[9]에 의하면 계면장력과 온도는 반비례하므로 온도가 증가할수록 원자의 열운동이 활발해져 낮은 계면장력(γ_{lf})을 갖게되고, 낮은 계면장력(γ_{lf})은 식(1)에 의하여 낮은 젖음각을 갖게 된다.

식(1)에 의하면 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$)은 $\gamma_{lf}\cos(\theta)$와

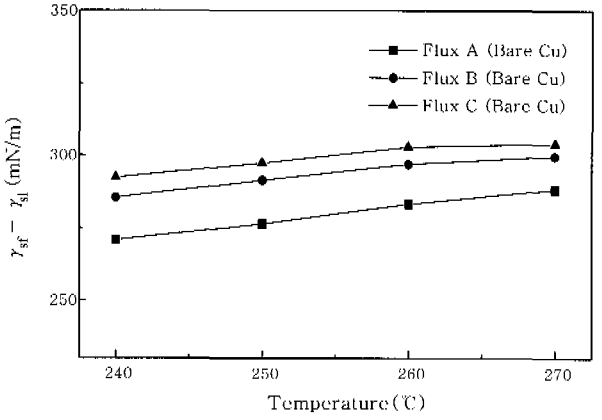

Fig. 8 Variations of $\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$ with soldering temperature for Sn 3.5Ag

같은 값을 갖는다. γ_{lf}는 식(2)에 의해 나타낼 수 있으며 젖음력(F)과 메니스커스 높이(H) 값에 따라 변화한다. γ_{lf}는 특히 메니스커스 높이(H) 값에 따라 오차가 발생할 수 있지만, ($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$) 값은 젖음력에 의존하여 변화하고 γ_{lf}와 $\cos(\theta)$의 조합에 의해 결정되기 때문에 계면장력(γ_{lf})값에 비하여 더욱 정확한 값이라고 할 수 있다. 즉, 메니스커스 높이(H) 값이 변함에 따라서 계면장력(γ_{lf})와 $\cos(\theta)$값이 동시에 변화하여 항상 일정한 값을 가지게 되므로 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$) 값은 변화하지 않게 된다. Fig. 8에서 온도의 증가에 따라 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$)은 증가하였고, 고형분이 낮은 플럭스 A에 비하여 고형분이 높은 플럭스 B, C를 사용하였을 경우 높은 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$)을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 9는 플럭스 B를 사용하였을 때 온도와 도금층의 종류에 따른 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$)의 변화를 나타낸 것이다. 솔더링 온도가 증가할수록 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$) 값은 증가하였고, Au/Ni/Cu, Cu, Ni/Cu 기판 순으로 높은 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$) 값을 나타내었다. 일반적으로 솔더링시 솔더와 기판 계면에서는 솔더와 기판 원

소간의 상호확산에 의하여 금속간화합물이 형성되며, 이러한 자발적인 반응은 계 전체의 자유에너지를 감소시키게 된다. 따라서 계면에서 형성된 금속간화합물과 솔더사이의 계면장력(γ_{sl})은 기판과 솔더 사이의 계면장력(γ_{sl})보다 낮게 된다[10]. 또한, 솔더링 온도가 높을수록 계면장력(γ_{sl}) 값의 감소폭은 더 커지므로 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$) 값은 증가하게 된다.

Cu 기판과 솔더 계면에 형성되는 금속간화합물은 Cu_6Sn_5[11] 이며, Au/Ni/Cu 및 Ni/Cu 기판 위에서 형성되는 금속간화합물은 Ni_3Sn_4[12]이다. Au/Ni/Cu 및 Ni/Cu 기판과 솔더 계면에는 Ni_3Sn_4 금속간화합물이 생성되지만, Au 도금을 하였을 경우 Ni 기판보다

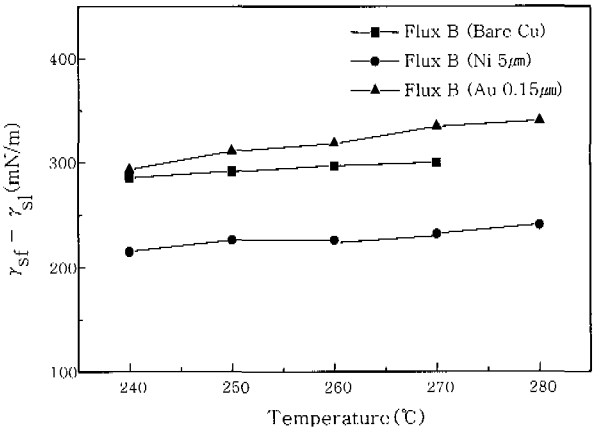

Fig. 9 Variations of $\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$ with soldering temperature and various substrate type for Sn-3.5Ag

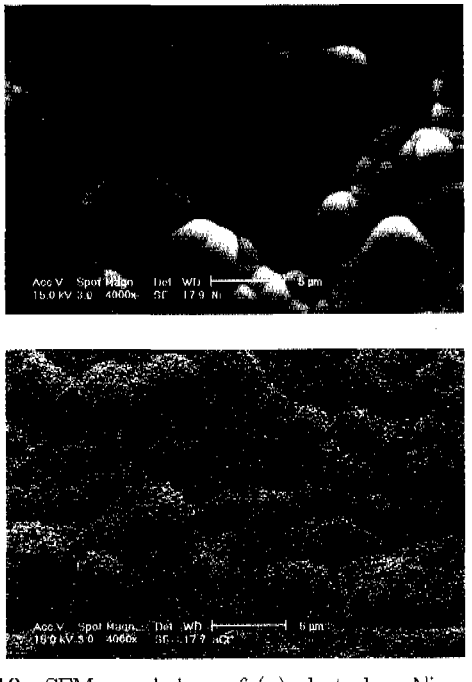

Fig. 10 SEM morphology of (a) electroless Ni surface finish substrate and (b) immersion Au/electroless Ni surface finish subatrate

높은 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$)을 나타내는 이유는, Au 기판과 솔더 계면에서의 반응성의 증가로 인하여 Ni 기판보다 상대적으로 작은 계면장력(γ_{sl})을 갖게 되기 때문이다[13]. 또한, Fig. 10에서 알 수 있듯이 Ni 기판 위의 Au 도금은 표면에 매우 작은 입자의 요철을 확인할 수 있다. 즉, Ni 기판에 비하여 Au 기판의 경우 단위 면적 당 표면적이 넓기 때문에 계면장력(γ_{sf}) 값은 Ni 기판에 비하여 상대적으로 증가하게 된다.

4. 결 론

Sn-3.5Ag 공정 솔더를 사용하여 솔더링 온도(240℃-280℃), 플럭스(A:고형분3.3%, B:고형분15%, C:고형분12%) 및 기판(Cu, Ni/Cu, Au/Ni/Cu)의 종류에 따른 젖음성 실험결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 퍼짐성 시험 결과, Au/Ni/Cu가 도금된 기판의 경우 젖음각은 9.24 °로 가장 낮은 젖음각을 나타내었으며 Ni/Cu가 도금된 기판의 경우 34.54 °로서 가장 높은 값을 나타내었다.

2) 젖음성 시험 결과, 250℃의 경우 Au/Ni/Cu 기판을 사용하였을 경우 젖음력은 4.47mN이었고, Cu, Ni/Cu 기판일 경우 각각 4.19mN과 3.26mN의 젖음력을 나타내었다. 따라서 젖음성이 낮은 Ni 기판 위에 Au를 도금을 함으로써 젖음성을 향상 시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3) 고형분이 높은 플럭스를 사용할 경우 고형분이 낮은 플럭스에 비해 젖음시간은 감소하고 젖음력은 증가하게 된다. 따라서, 고형분이 높은 플럭스는 계면장력(γ_{sf})를 증가시키고 계면장력(γ_{sl})를 감소시켜 젖음성을 향상시킴을 실험을 통하여 확인하였다.

4) Au 도금을 하였을 경우 Ni 기판에 비하여 단위 면적당 표면적의 증가로 인하여 보다 높은 계면장력(γ_{sf})값을 갖게 되고, 젖음 초기의 Au와 솔더의 높은 반응성에 따른 계면장력(γ_{sl})의 감소에 의하여 계면장력($\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$) 값은 증가하게 된다.

후 기

본 논문은 한국과학재단(목적기초연구, 과제번호 : R01-2000-00227)의 지원하에 이루어진 것으로 관계자 여러분께 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Glazer : Metallurgy of low temperature Pb free solders for electronic assembly, International

Materials Reviews, **40** (1995), 65-93
2. P. T. Vianco and F. J. Yost : Sandia Report, SAND92-0211, Sandia Nat. Lab., Apil (1992), 1-9
3. J. A. Kern, M. W. Weiser, C. A. Drewien, F. J. Yost and S. Sackinger : Sandia Peport, SAND96-1431, Sandia Nat. Lab., June (1996), 1-5
4. W. B. Hampshire : Some Problems in Switching to Lead-free Solders, **9** (1997), 11-12
5. F. J. Yost, F. M. Hosking and D R. Frear : The mechanics of solder alloy wetting and spreading, Van Nostrand Reinhold, New York, (1993), 37-38
6. Z. Mei and J. W. Morris : Characterization of Eutectic Sn-Bi Solder Joints, J. Electron. Mater., **21** (1992), 599
7. A. J. Sunwoo, H. Hayashigatani, J. W. Morris and G. K. Lucey : The Effect of Pretinning on the Solderability of Copper, JOM, **43** (1991), 21-24
8. P. T. Vianco and D. R. Frear : Issues in the Replacement of Lead-Bearing Solders, JOM, **45** (1993), 14-19
9. A. W. Adamson and A. P. Gast : Physical chemisty of surface Sixth Edition, A WILEY-INTERSCI NE-NCE PUBLICATION, 51
10. A. J. Sunwoo, J. W. Morris and G. K. Lucey : Solderability of Pre-Tinned Cu Sheet, J. Electron. Mater., **21** (1992), 549-557
11. Max Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto /London, (1958), 633
12. D. Gur and M. Bamberger : Reactive Isothermal Solidification in the Ni-Sn System, Acta Mater., **46** (1998), 4917
13. Chang-Bae Lee, Seung-Boo Jung, Young-Eui Shin and Chang-Chae Shur : The Effect of Bi Concentration on Wettability of Cu Substrate by Sn-Bi Solders, Materials Transactions, **42** (2001), 751-755