CLEAN TECHNOLOGY, September 2005. 11(3) pp. 153~164

Pb-Free 도금용액 및 피막의 신뢰성평가

허진영, 구석본, 이홍기

한국생산기술연구원

(접수일자 : 2005. 8. 3 / 채택일자 : 2005. 8. 31)

A Reliability Test for Pb-free Plating Solution and its Deposit

Jin-Young Hur, Suck bone Koo, Hong-Kee Lee

Korea institute of industrial technology, Nano surface technology team, 21 October 2005

ABSTRACT : This study found a reliable evaluation for four kinds of pb-free plating solutions and it's layers, through pure Sn, SnAg, SnBi and SnCu. These four kind of solutions are widely used to pb-free plating. Hull-cell, Harring-blum, coverage, throwing power, current efficiency, stability, life-time, composition, hardness, roughness, abrasion, scratch, solderability, corrosion, contact angle, morphology, SIR(Surface insulation resistance) and Whisker test were experimented. Also, Using ICP, XRF, FE-SEM, EDS, temperature/humidity chamber, solderability tester, hardness tester, roughness tester, abrasion tester, salt spray tester, contact angle tester, SIR tester, and microscope. In this paper could be shown the systematic and various analysis for reliability about four kinds of pb-free plating solutions, processes and it's deposit surface.

Key words : Pb-free, Solder plating, Joint, Finishing surface, Reliability, Pb-free solder

1. Introduction

전자산업의 친환경화는 금세기 전자분야에서 매우 중요한 흐름의 하나로 환경오염물질에 대한 세계적 규제에 따라 특히 무연화에 대한 노력이 두드러진다. 최근 관련 전자부품의 폭발적 수요, 고성능화 및 경박단소화, 고집적화와 더불어 그 필요성이 매우 크다. H_2SO_4와 HNO_3가 포함된 Acid Rain이 전자제품 내 Pb에 노출되어 $PbSO_4$, $Pb(NO_3)_2$를 형성, 지하수를 오염시켜 인체에 흡수되어 지능저하, 중추신경장애, 생기기능 저하 등의 문제를 발생시킨다.[1] 이러한 문제는 1990년부터 검토되었으나 대체물질의 부진으로 주춤하였고 이것은 DTI(영국), NCMS(미국), IDEALS(유럽), NEDO(일본), NEMI(미국) 등의 대형 Project로 이어지며 중요성이 확대되고 있다. IEC, ISO, MIL, JIS, KS, JEDEC, EIAJ 등에서 환경을 관련하여 각종 규격들이 마련되었고, 이러한 규정들뿐만 아니라 기술력 및 흐름에 관련하여 각 분야의 기업체에서 실행되고 있는 자체시험 및 규정 또한 Pb-Free Technology에 매우 우수한 자료들이 되고 있다.[2)3)] Pb-Free에 대한 규제 및 관련규격으로는 국제규격 IEC, ISO, 국가규격 KS, MIL, JIS, 단체규격 JEDEC, EIAJ가 있고 그 스피드가 빠르다. EU은 1994년 다국적기업이 참여하여 IDEALS를 실시하였고 가장 큰 모델인 RoHS에 따르면 거의 모든 전자제품에 Pb, Hg, Cd, Cr^{+6}, PBB, PBDE 등이 2006년 7월 이후 거의 배제된다. 일본은 1994년 무연솔더 연구회로부터 시작되어 NEDO에서 개발자금을 지원, JEITA주관으로 EIAJ가 무연솔더 현황 조사, JIEP가 저온무연솔더, JWES로 재료특성 표준화연구가 시행되었다. 광범위한 컨소시엄과 업계의 자율적인 규제가 특징이며 JEITA에서 로드맵발표이후 빠르게 무연화가 진행되고 있다. 미국은 NCMS를 통하여 무연솔더 신뢰성평가가 수행되었으며 '99년 NEMI를 조직하였다. 중국은 EU의 WEEE, RoHS를 근간으로 '03년 유해물질 감량생산 보증을 마련, '06년 1월부터 사용이 금지된다. 우리나라의 경우 최근 3~4년간 산업자원부 주관으로 조사, 개발, 표준화 및 업체를 중심으로 대응방안이 진행되고 있다.[4)5)] Pb-Free 기술은 사용하지 않는다는 것을 제외하고 현재 Sn-Pb도금과 동등한 특성이 요구되나 전자제품에서 Pb의 완전배제는 불가능하며 1000(ppm/total weight) 이하의 Pb가 허용된다.[6)] 대체 물질로는 Sn, Ag, Bi, In, Zn, Au, Cu, Pd, Sb, Al, Ni, Fe 등으로 적용분야와 구분체계가 매우 다양하다.[7)] 이들을 잘 활용한다면 반드시 의도한 결과를 얻을 수 있을 것이다. 무연화를 위하여 현재 표면처리보다는 Solder분야에서 활발한 경향이 있다. Solder란 용융상태의 재료이며 고체를 접합하는 과정으로 450℃이하의 융점을 가지는 재료를 총칭한다.[8)] 종류가 다양하고 특징이 뚜렷하여 Process 및 요구특성에 따라 적용형태가 다르다. 현재 개발되어있는 무연솔더합금의 종류는 Sn-Bi계, Sn-Ag계, Sn-Sb계, Sn-Cu계를 중심으로 업체별로 적용 및 사용되어지는 수십개의 Solder가 있다. 제조시 요구되는 특성은 저용융점, 젖음성(Cu), 친환경성, 공급능력, 기존장비 호환, Ball을 만드는 능력, Cu pick-up률, 재활용성, 가공성 등이 있으며 신뢰성과 관련된 요구특성은 전기전도도, 열전도도, 열팽창계수, 전단력, 크리프특성, 피로특성, 부식 및 산화저항력, 금속층과의 계면반응 특성 등이 요구된다.[9)] 한편 Plating에는 전기도금, 화학도금, 용융도금, 화학증착, 진공증착, 음극스퍼터링 등이 있으며 솔더와의 상합성, 보존성, 젖음성 등이 요구된다.[5)8)10)] 대체물질은 Sn, Ag, Zn, Cu, Bi, Sb로 이루어진 2~4원계이며 9.3Sn-0.7Cu, 96.5Sn-3.5Ag, 96.2Sn-3.2Ag-0.5Cu가 주목되나 업체별 추진소재가 다양하다. 환경안전성, 석출안전성, 땜납성, 휘스커 억제능력, 접합강도 및 밀착성, 유연성, 저비용성, 작업성, 장기신뢰성, 배수처리성 등이 요구된다.[11)] Solder와 Plating 기술을 기반으로 접합부(Joint)에 대한 신뢰성연구 또한 대단히 중요하다. 기계적결함(Blowhole, 브리지, 고드름), 물리적결함(젖음불량, 땜납용식, 금속간 화합물), 화학적결함(Corrosion), 전기적결함(Migration, Bridge, Leck) 등 범위가 대단히 넓다.[12)] 적합하고 정확한 Data가 관건이며 소재 및 설계에서부터 불량요인을 파악하고 범위 및 유형을 설정하여 적절한 분석법을 선정하여 분석하고 이를 확인하는 절차가 필요하다. 물론 실험적으로 중복되는 부분이나 기술적으로 상관성이 있는 것들이 대부분이므로 난해함이 없진 않으나 Top사상에 충실한다면 접근이 가능할 것이

다.[13)14)15)] 본 연구에서는 솔더 접합부 표면처리를 위한 합금계 도금액 분석을 목적으로 SnAg, SnBi, SnCu, Pure Sn액을 대상으로 하며, 우선적으로 타용도의 도금액과 유사한 방식으로 액 및 피막에 대하여 분석을 실시하였고, Pb-Free 관련 분석과 실험법 및 장비에 대한 신뢰성시험을 실시하였다. 체계적인 분석을 통하여 이들을 다양한 Pb-Free 도금액과 비교분석하고 보다 신뢰할 수 있는 평가체계 구축을 목적으로 하였다.[16)]

2. 도금액 및 피막 분석

각각의 도금액들은 Sn, Acid, Additive와 각 금속 solution으로 구성된다. Anode는 Pure Sn 또는 Sn-Cu, 양극포, 여과 및 교반을 실시한다. SnBi는 30~50℃, 5~20A/dm^2, SnAg는 20~25℃, 1~10A/dm^2, SnCu는 25~30℃, 10~30A/dm^2, Pure Sn은 25~45℃, 5~25A/dm^{2}을 표준으로 한다. 소지는 모두 Fe, Cu로 비교시험 하였다. 분석법 및 측정장비에 대한 유효성 및 신뢰성, 필요성을 확인하기 위하여 측정 Data들을 비교하고 타종의 Pb-Free 표면처리액과 비교분석을 실시하였다.

1) Hull-Cell Test : 각 조건에서 Hull-Cell 시험실시, 도금상태 유관판정, 전류밀도별 도금두께, 액 및 피막 공석률, 음극 각부 전류밀도 등을 시험하였다. 각 표준 전류밀도에 60sec, 무교반, Pure Sn (99.99%) Anode, XRF(X-ray fluorescence spectrometer, Fischer, XDVM-XDAL), FE-SEM(Field emission scanning electron microscope, FEI Company, Sirion^{TM}), EDS(Energy dispersive X-ray spectrometer, Thermo Noran, Superdry II), ICP(Inductively coupled plasma, GBC scientific equipment, INTEGRA XL)로 표면상태, 도금두께, 피막 Morphology 관찰 및 조성, 액분석 등을 실시하였고 음극 각부의 전류밀도는 $Dk = I \times (5.447 - 5.596 \log L)$가 된다. 실험결과 공통적으로 고전류부 줄무늬 및 탐 현상 발생, 저전류부쪽에서 미도금 및 구름낌의 현상이 있으며 석출피막의 양호범위는 무교반, 동일처리조건에서 SnCu 〉 SnBi 〉 Pure Sn 〉 SnAg 순서로 범위가 넓었다. [Fig1]은 5A, 60sec, Fe소지 시험시편들의 XRF 두께측정결과로 기본적으로 각 액의 석출속도를 알 수 있다. Pure Sn 및 SnCu는 30A/dm^{2}까지 감소없이 안정적 석출을 보인 반면 SnBi, SnAg는 각 17~20A/dm^2, 12~15A/dm^{2}에서 감소가 시작된다. 이는 전류밀도를 높여도 석출이온이 음극면 주위에 고갈되어 급속히 전착상태가 나빠지게 되며, 이로 인해 도금속도가 거의 증가하지 못하게 되는 한계전류밀도로 판단되며 이와 유사한 결과를 타 연구[6)17)18)]에서 볼 수 있다. SnCu액 중 Cu^{2+}와 Sn^{2+}의 전위를 조절하여 Cu안정화에 중요한 착화제는 도금속도에는 큰 영향을 보이지 않았다[Fig2]. 이상의 분석된 결과들에 대한 신뢰도를 위하여 FE-SEM 및 EDS를 사용하여 피막 Morphology[Fig16],[Fig18],[Fig20] 및 Composition[Fig9],[Fig10], [Fig11]을 평가하였고, 공석률의 경우 XRF와 EDS data를 비교하여 [Table1]에 보였다. 여기서 XRF는 SnCu액 Cu소지에서 28wt% 또는 77wt%(back data)의 공석률을 보이는 등 신뢰할 수 없었으며 이보다는 각 원소 Detection이 양호한 EDS측정 data로의 평가가 바람직한 것으로 판단된다.

Table 1. Composition of alloy comparison (XRF with EDS)

	Metal (wt%)	XRF (wt%)	EDS (wt%)
Pure Sn	Sn	0.00	0.00
SnBi	Bi^{3+}	1.25	2.20
SnAg	Ag^{+}	4.45	5.50
SnCu	Cu^{2+}	28.45	1.24

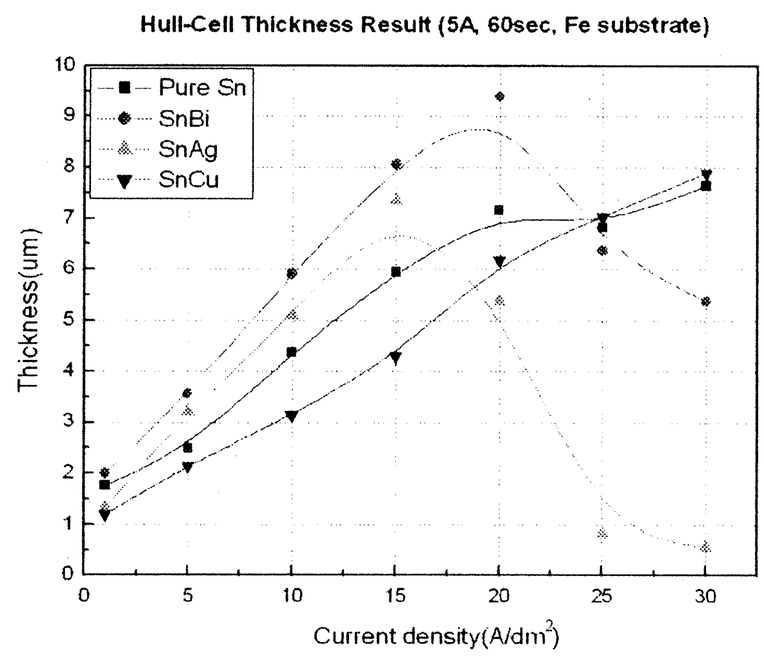

Fig. 1. Hull-cell test result for deposit rate.

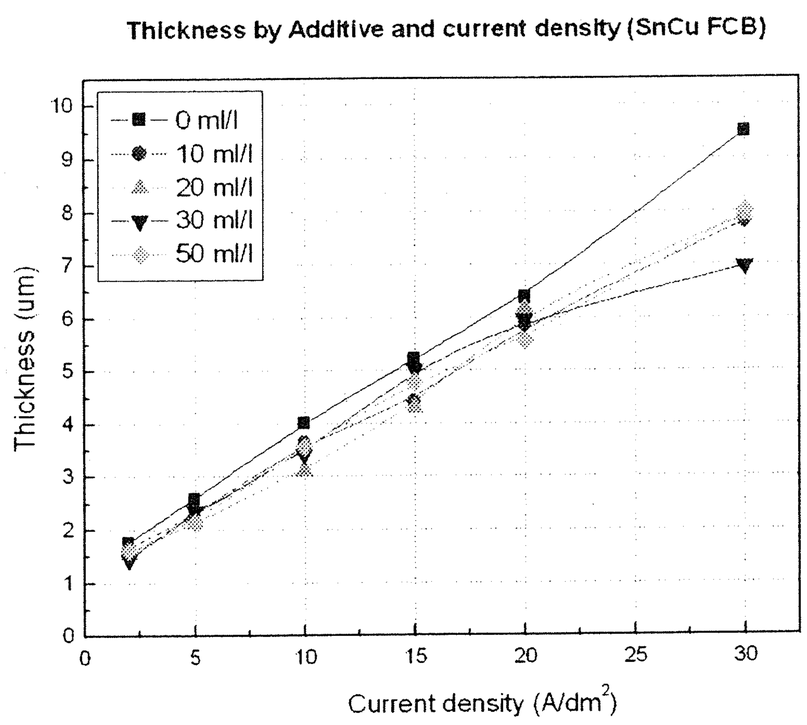

Fig. 2. Thickness by additive solutions density.

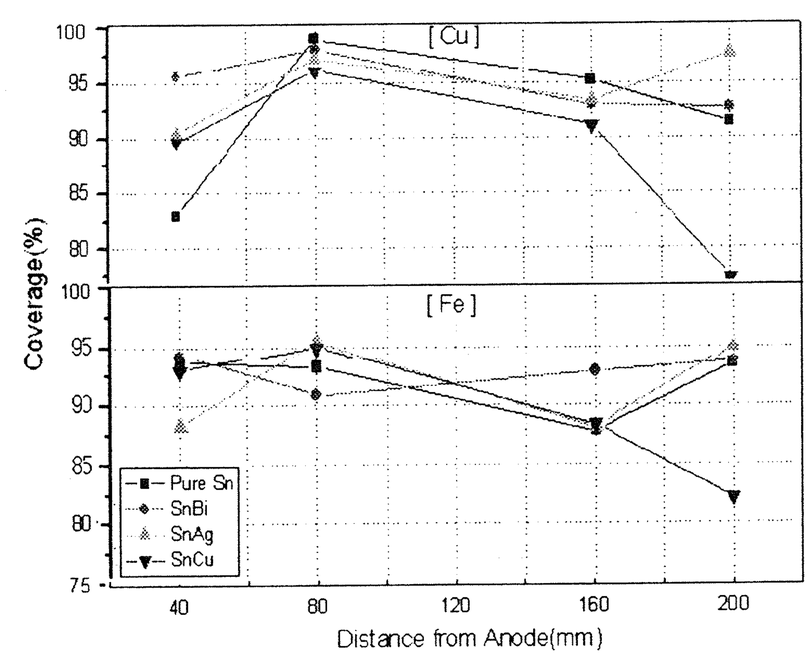

Fig. 3. Result of coverage on Fe and Cu substrate.

2) 도포성(Coverage) : Harring-Blum Cell test로 도금액의 도포성을 평가하였다. 극간거리 1:5(40㎜, 200㎜), 2:4(80㎜, 160㎜)에서 제작된 각 시편 5 position, 3회씩 도금두께 측정 후 평균으로부터의 오차를 백분율로 계산하였다. 측정결과 전체적으로 Pure Sn 92.06%, SnBi 93.83%, SnAg 93.15%, SnCu 89.09%로 통합해 볼 수 있으나 이는 극간거리, 소지 등을 통합한 결과로 큰 의미는 없으며 이 결과보다는 한 도금액에서 일정 극간거리에서의 도포성에 대한 결과가 보다 유용할 것이라 판단된다. [Fig3] 결과에서 보면 각 도금액 극간거리 80㎜부근이 대체적으로 도포성이 우수한편이었으며 극간거리 16㎝이상시 도포성이 감소하였고, Fe와 Cu에 대한 소지영향은 크지 않은 것으로 관찰되었다.

3) 분산성(Throwing power) : Harring-Blum Cell 균일전착성 시험으로 조건은 도포성 시험과 동일, 양극으로부터 음극판으로 가는 전류의 배분비(P)와 석출되는 금속의 무게(M)를 측정하여 계산하였다. 균일전착성에 영향을 주는 요인으로는 도금액, 거리, 소지이며 액조성, 첨가제, 온도, 전류밀도, 교반 등이 될 수 있다. 일반적으로 시안화 동도금액 25~30%, 산성 동도금액 2~5%, 전기니켈 도금액의 경우 25~28%정도로 알려져 있다. 실험결과를 [Fig4]에 나타내었다. SnCu(20.5%)〉 Pure Sn(18.5%)〉 SnAg(16.5%)〉 SnBi(9.5%)로 측정되었으며 수준은 대체적으로 비슷하다. 참고적으로 도포성과 분산성, 모두 Harring-Blum으로 액의 능력을 시험하는 것으로 전자는 Anode로부의 해당 거리에서의 한 시편에 대한 석출정도를 도금두께로써 비교하는 것이고 후자는 일정거리에 따른 석출량에 대하여 도금전후의 중량변화로부터 균일전착성을 보는 것으로 두 시편들간의 상대적 비교라 할 수 있다.

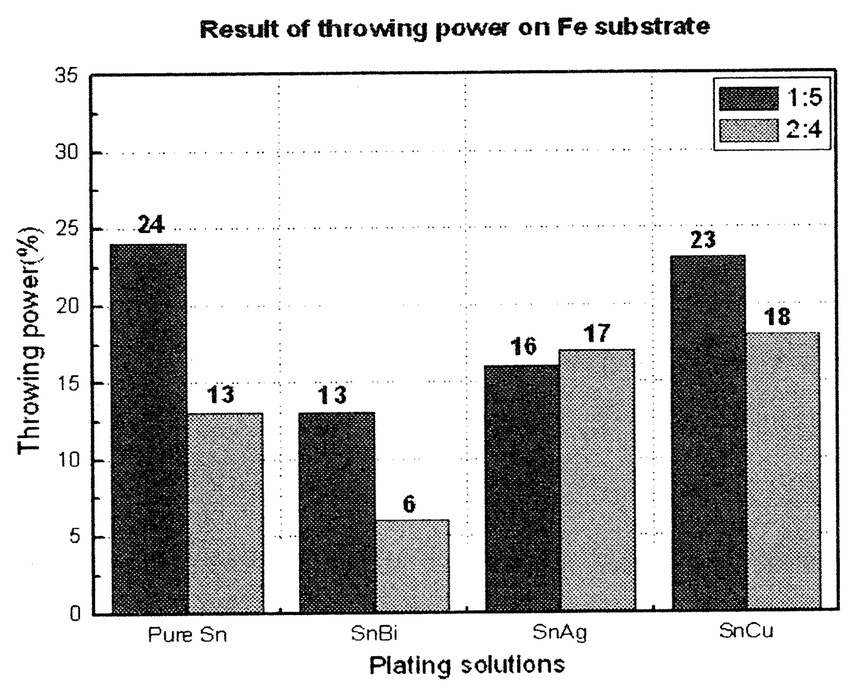

Fig. 4. Result of throwing power on Fe substrate.

4) 전류효율(Current efficiency, C.E(%)) : 각 4종 도금액에 대하여 도금시 전기분해에 사용된 전기량 중 얼마가 전기화학반응에 직접 이용되었는지를 알기 위하여 실제 석출량과 전체 통과전기량(이론석출량)의 비를 구하여 전류효율을 측정하였다. [Fig5]는 각 액의 표준범위 · 조건 · Fe소지에서 측정된 결과로 고전류로 갈수록 전류효율의 감소정도를 볼 수 있으며 이 결과는 Cu소지에서도 유사하다. [Fig6]는 SnCu액중 Sn농도를 변화시킨 결과이며 함량이 많을

수록 전류효율이 높고 하향폭이 적음을 알 수 있으며 소지간 영향이 적음도 Sn 45g/l Curve에서 볼 수 있다. [Fig7]은 Sn농도와 욕온도에 따른 전류효율 변화로 20, 25, 30℃에서 모두 70%이상을 보였으며 대략 10℃온도차에서 12~15%정도 상승되었고, 액 중 Sn함량이 고농도일수록, 액온이 높을수록 전류효율이 높다. 결과적으로 전류효율(%)은 Sn이 고농도, 고온, 저전류밀도에서 향상되는 것을 알 수 있다.

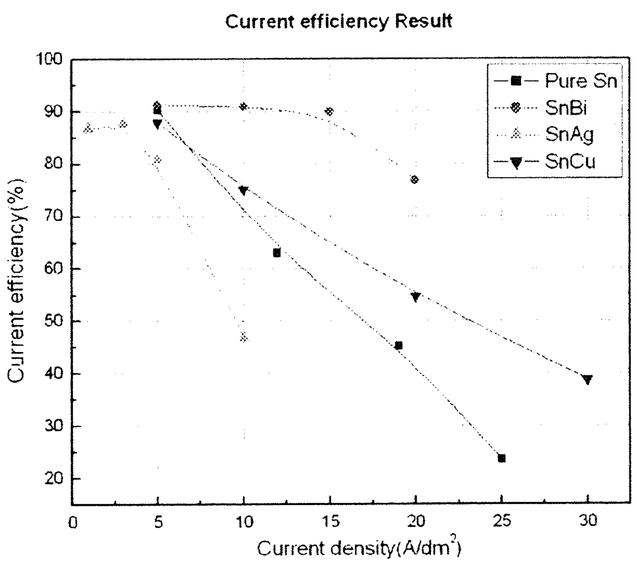

Fig. 5. Current efficiency test result.

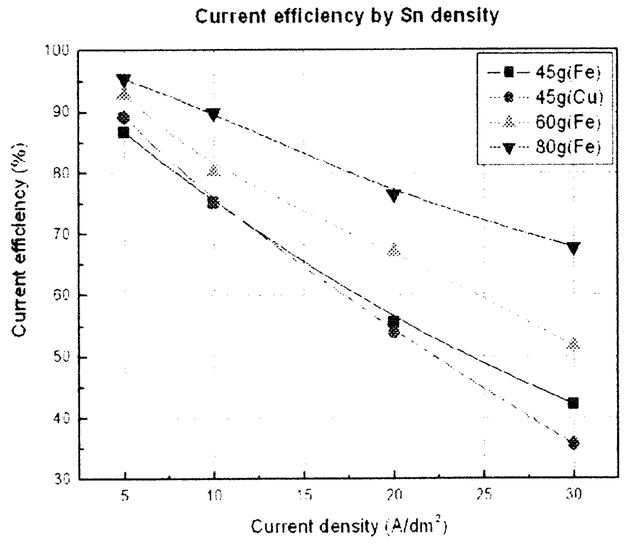

Fig. 6. Current efficiency by Sn density in SnCu solutions.

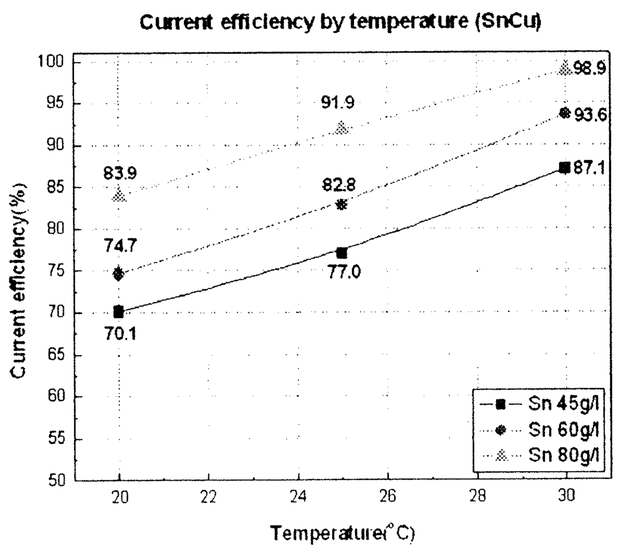

Fig. 7. Current efficiency by Sn density and Temperature.

5) 도금액 안정도(Stability) : 무통전시 안정제, 첨가제등에 의한 Anode로의 Cu^{+2}치환석출 정도를 시험하여 안정도를 평가하였다. 각 4종 도금액을 표준조성 1L씩 건욕 후 깨끗한 Pure Sn 양극을 침적, 무통전 24hr 실온에서 밀폐하여 방치하고 침적 후 외관변색 및 중량변화를 측정하였으며 양극은 Pure Sn과 42Alloys $1dm^2$를 사용하였다. 실험결과 침지시편의 외관은 SnBi 검은색으로 완전변색(Bi^{3+}), SnCu 약간변색(Cu^{+2})이며 SnAg는 변함이 없다(Ag^{+}). 액의 외관상 변화는 모두 없었다. 석출량은 SnBi(156.8 mg/dm^2)〉 SnCu(98.7mg/dm^2)》 SnAg(4.5mg/dm^2)〉 Pure Sn(-9.6mg/dm^2)을 보였다. Pure Sn은 중량이 감소된다. [Fig8]은 SnCu액내의 착화제량에 따른 석출정도를 시험한 결과이며 첨가량이 증가할수록 Anode로의 석출량이 감소되어 75~100ml/l에서 안정됨을 볼 수 있다. 또한, 침지시험 전 · 후 액중 Cu함량을 ICP로 분석한 결과 착화제의 첨가량이 증가함에 따라 침지 후 액내 Cu 함유율의 증가 정도를 알 수 있다. 즉, 착화제가 증가할수록 도금액내 Cu가 안정적으로 유지됨을 알 수 있다.

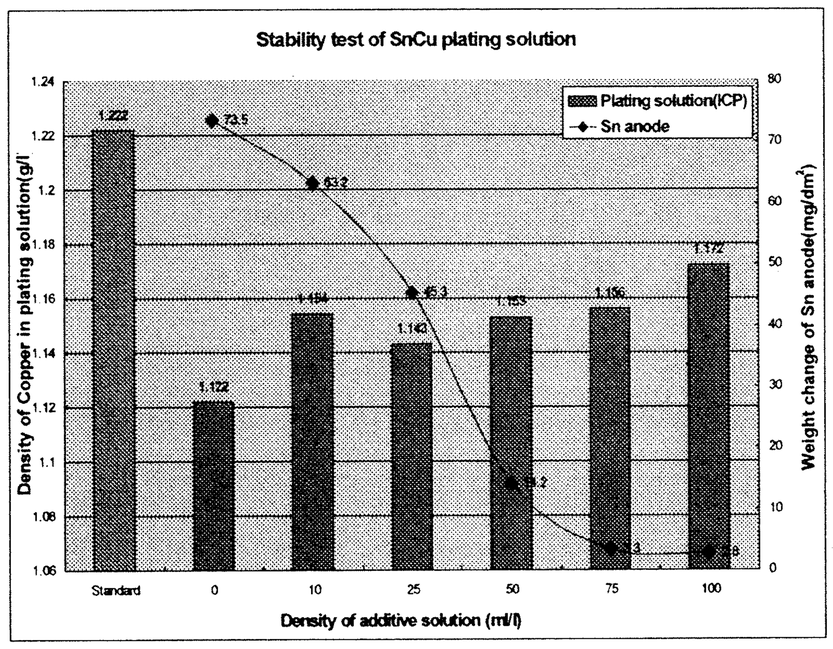

Fig. 8. Result of stability test in SnCu solution.

6) 액노화도(Life-Time) : 표준액으로 실온에서 3개월간 방치하였으며 3일을 주기로 -10℃와 60℃로 가혹 보관하여 15Cycle, 3개월간 방치하고 침전물, 변색, 투명도, 금속농도 등으로 평가하였다. 실험결과 모든 액이 공통적으로 액온상승시 부피증가와 현탁현상이 있으며 SnCu의 경우 일부 액에서 침전 및 혼탁을 보였다. SnBi는 3개월 후 침전물이 많이 발생

하였고 SnAg 침전, 혼탁, Pure Sn은 약간의 혼탁과 침전이 있다. 4종의 도금액은 모두 Sn이 주성분인 특성상 수명이 그리 길진 못하였다.

7) 피막 공석률(Composition of Alloy(%)) : 각 도금액 표준조건 Hull-Cell 시편으로 전류밀도에 따른 피막 공석률을 보았다. 또한 SnCu액으로 안정제량, Cu농도, 온도의 영향을 보았다. XRF(5min), FE-SEM, EDS(30kv, Sput-size 3, Position 50)로 측정하였으며 XRF의 신뢰도를 위하여 실험전·후 액에 대하여 ICP로 금속함유량을 확인하였다. 측정 후 평균값을 [Table1]에 보였다. [Fig9]은 SnCu Hull-cell 시험시편을 EDS로 측정한 것으로 큰 전류밀도 변화에도 대체적으로 일정하다. Cu 피막공석률은 첨가제량에 큰 영향을 받지 않았고 Cu소지에서의 XRF data는 신뢰성이 없음을 [Fig10]에서 볼 수 있다. 액 중 Cu농도에 대하여는 함유량이 많을수록 공석률은 크게 증가하였으며 대략 액중에서 증가된 농도만큼 피막에서도 증가됨을 알 수 있었고 역시 전류밀도 차이는 크지 않다[Fig11]. 온도의 영향실험에서는 높을수록 감소, 고전류부에서 증가되었으나 역시 거의 차이가 없었다. 결과적으로 액중 Cu함유량이 많을수록, 고전류밀도, 저온에서 피막의 Cu공석률이 증가하며, 모두 변화량이 매우 적으나 필요에 따라 액중 Cu농도로 조절함이 효과적으로 보여진다.

8) 피막경도(Hardness) : 3~5분(4~8㎛)처리된 표준시편, Micro vickers hardness tester(AFFRI-R, DM-8), Micro hardness(Las-Navas Instrument, HMV-2), UST Hardness test(Universal surface tester, Innowep GMBH, UST-1000) 3가지 장비를 사용하였다. 경도가 매우 낮으므로 UST로 측정깊이를 확인하고 Microscope로 소지침식을 확인하였다. 전체적으로 SnCu 20~35Hv, Pure Sn 10~20Hv로 SnPb의 20~30Hv와 비슷하였다. 측정결과 Micro vickers hardness tester의 경우 SnAg 〉 SnCu 〉 SnBi 〉 Pure Sn의 순서로 측정되었고 UST는 40mN(≒ 0.0041kg)로 측정시 SnAg≒SnBi 〉 SnCu 〉 Pure Sn의 순서로 나타났으나 차이는 미미하다[Fig12].

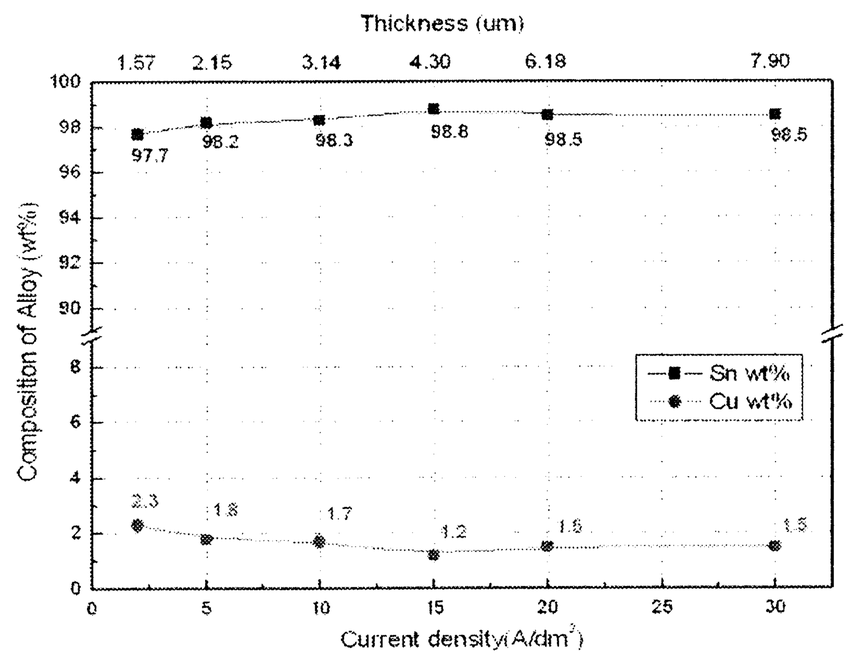

Fig. 9. Alloy Composition by current density.

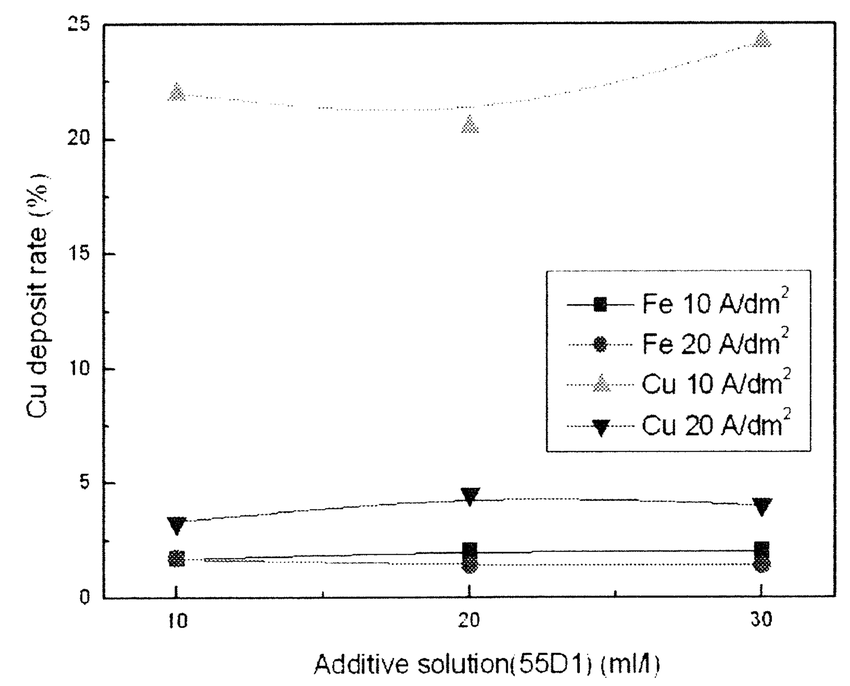

Fig. 10. Cu composition by density of additive solutions.

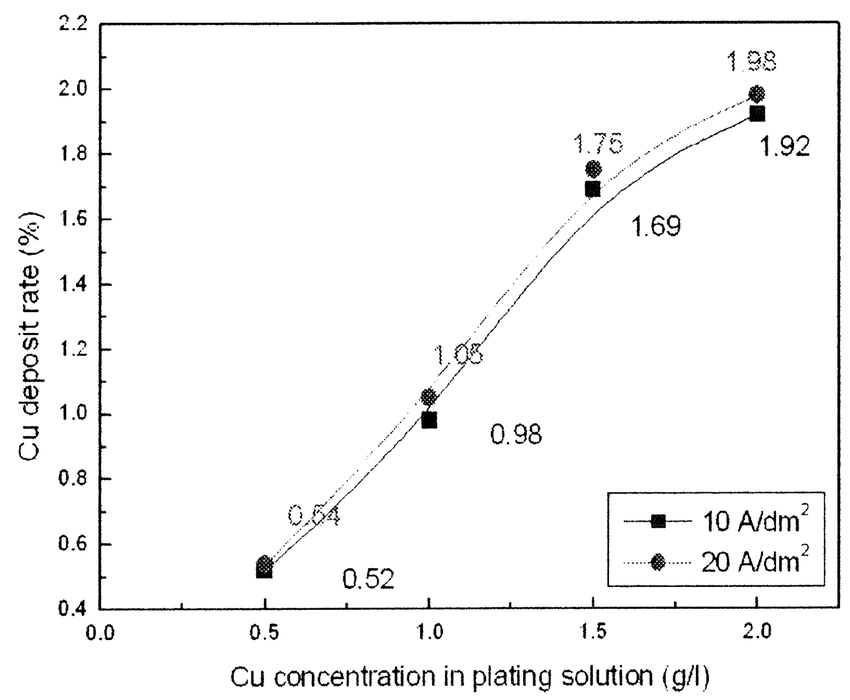

Fig. 11. Cu composition by Cu density in solutions.

9) 표면조도(Roughness) : 표준시편, Roughness tester(Mahr-Perthometer, M1, 접촉식), UST(접촉), Non Contact 3D Measuring System(InsisAF, 비접촉) 3가지 장비로 Ra값을 비교하였다. 표면조도는 도금시 전류밀도, 액상태, 교반정도나 소지상태 등 많은 요인으로 쉽게 변화할 수 있다. 측정결과 M1과 InsisAF는 비슷하나 UST는 전반적으로 낮았고, 대체적으로 SnAg와 SnBi의 조도가 높아 표면이 Rough했으며 SnCu는 낮은 조도로 표면이 고르다. Pure Sn은 SnCu보다 Rough하다. Topography 측정결과 특이사항은 없으며 광택 SnCu액에서 조밀함이 보인다. 추가적으로 광택제 및 착화제량에 따른 표면상태를 보기 위하여 음극시편에 굴곡을 주고 두 개 양극으로의 거리를 달리하여 각 조건으로 도금하여본 결과 착화제 함량변화에 따른 큰 변화는 없었으며 광택제가 초과다량일 경우 외관은 오히려 표면이 양호해졌으며 조도는 크게 거칠어 졌다[Fig13].

10) 내마모성(Abrasion) : 표준시편, UST Abration tester로 내마모시험을 실시하여 [Fig14]에 나타내었다. 즉, Diamond tip으로 Scratch 방식을 사용하며 일정 하중으로 Scratch를 반복하여 처음값과 시험종료 후의 Data를 비교하여 측정된다. 이는 Hardness, Scratch test와도 연관된다. 마찬가지로 소지 침식의 우려가 있으므로 주의하여야 하며 100mN-2cycle, 30mN-20cycle 두 가지 시험결과 Pure Sn〉 SnBi〉 SnCu〉 SnAg의 순서로 동일하게 측정되었고 전체적으로 매우 낮은 수준으로 계중 Pure Sn의 내마모성이 높게 나타났다.

11) 긁힘성(Scratch) : 표준시편, UST scratch Tester로 측정, 측정방식은 Diamond tip으로 일정 하중하에서 3단계로 먼저 하중을 가하지 않고 표면을 읽고 다음 Finial load로 Scratch 후(Total) 하중없이 다시 표면을 읽는다. 이때 영구변형된 값(Permanent)과 Elastic값을 읽는다. 실험결과 Total값 즉 Abrasion값과 유사한 값을 보면 Pure Sn 6.75㎛ 〉 SnBi 4.95㎛ 〉 SnCu 4.24㎛ 〉 SnAg 3.77㎛의 순서로 측정되었다. Permanent는 Pure Sn이 가장 심하고 Elastic값은 SnCu가 좋게 나타났다.

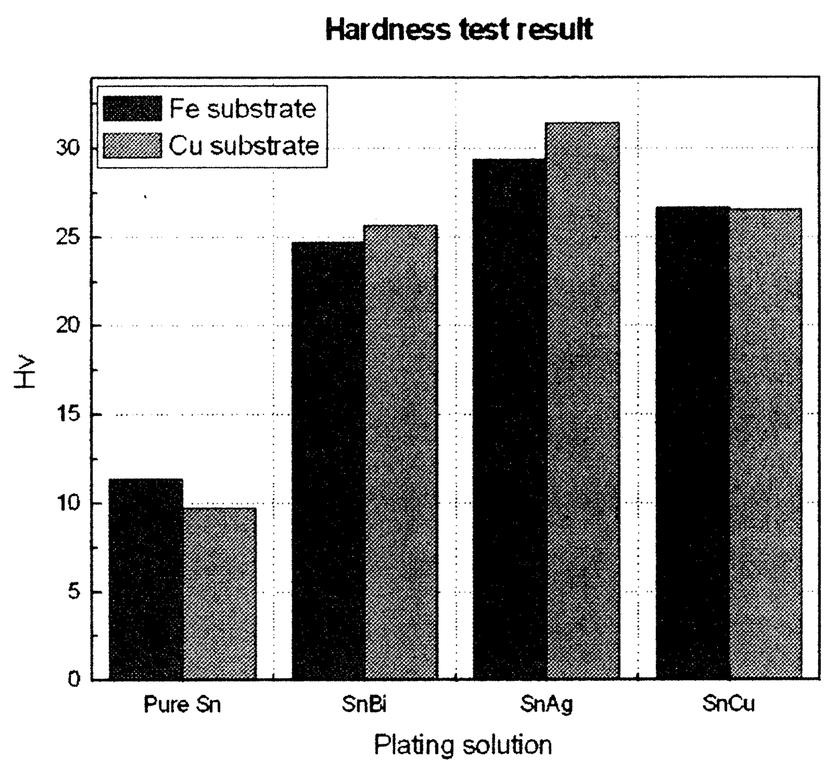

Fig. 12. Vickers Hardness.

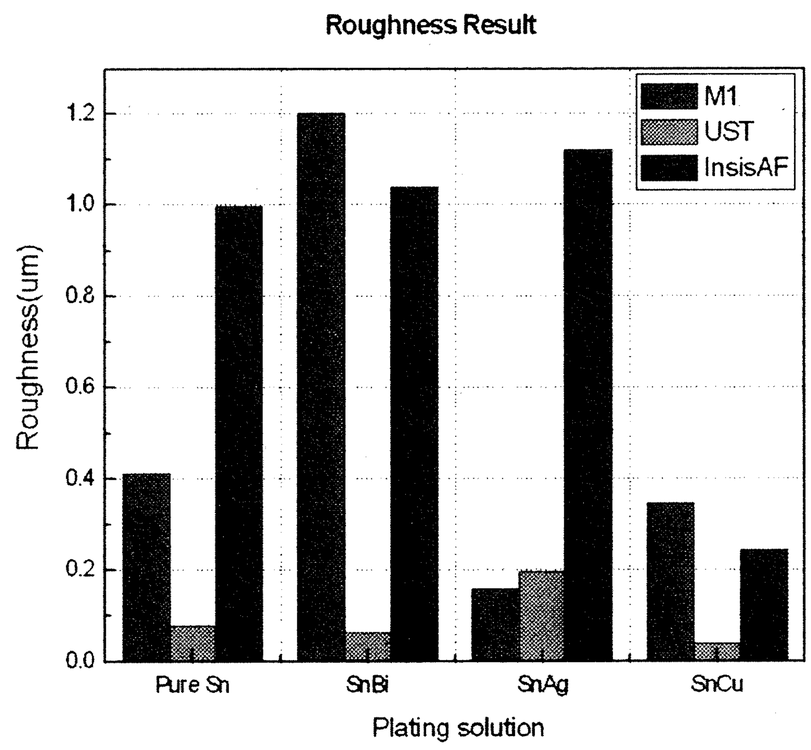

Fig. 13. Roughness result.

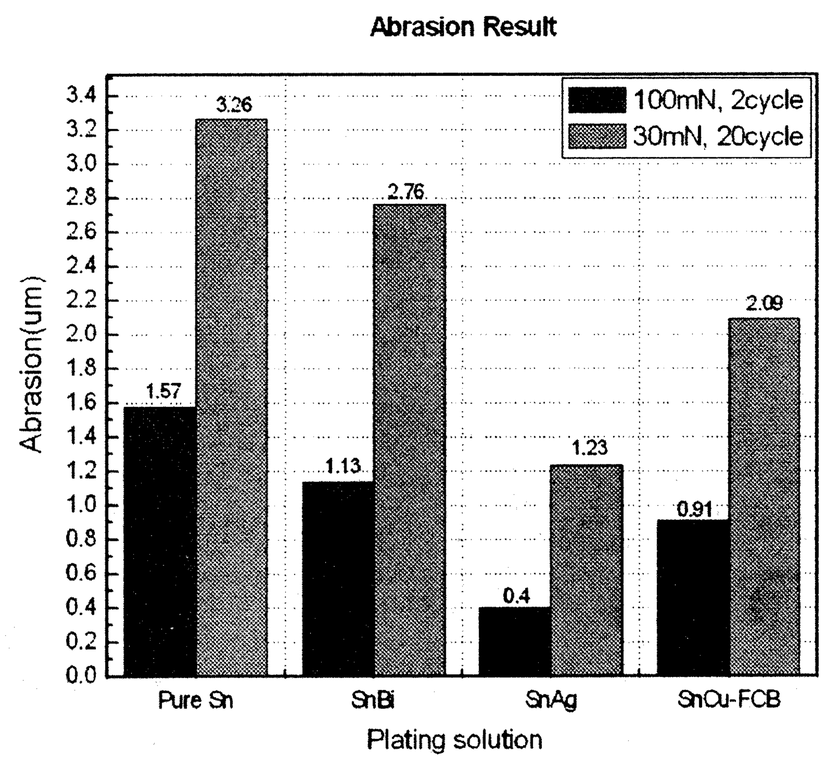

Fig. 14. Abrasion result.

12) 납땜성(Solderability) : Solderability Tester (Concoat, MUST-Ⅱ SE) 침지평형법으로 측정하였으며 샘플은 Substrate Cu & Fe의 Plate와 Wire이고 하지는 EL-Ni-P의 유무로 하였다. Sn-3.0Ag-0.5Cu Pb-free solder를 사용하였고 Flux는 Active5와 SM, 245℃±1℃, Test time 5sec, 침적각 0°, 45°, 90°에 타 조건은 J-STD-003과 Multicore사 Glouble method 표준을 따랐다. Plate시편은 Bath, Wire는 Glouble test 방식이다. Tb(s), Tmax2/3(s), F1(mN), F2(mN), A.U.C(mN/s), De-wet(%), Fmax(mN), TFmax(s) 등으로 평가되며 실험결과 대체적으로 Plate는 Data가 불규칙하고 Wire는 양호하게 측정되었다. Tb(s)값은 SnBi(1.535s) 〉 SnCu(0.559s) 〉 Pure Sn(0.380s) 〉 SnAg(0.272s)의 순서로 측정되었고, 2/3Tmax(s)값은 SnBi(2.544s) 〉 SnCu(0.883s) 〉 SnAg(0.416s) 〉 Pure Sn(0.206s)로 측정되었다. 또 45°보다 90°에서 젖음성이 높게 측정되었다. 현재 무연솔더의 젖음성 시험에 대한 여러 시험규격이 있으나 절대적이진 않으며 이보다는 업체별 제품 및 공정에 따른 적절한 시험기준이 필요할 것이다[Fig15].[11)19)]

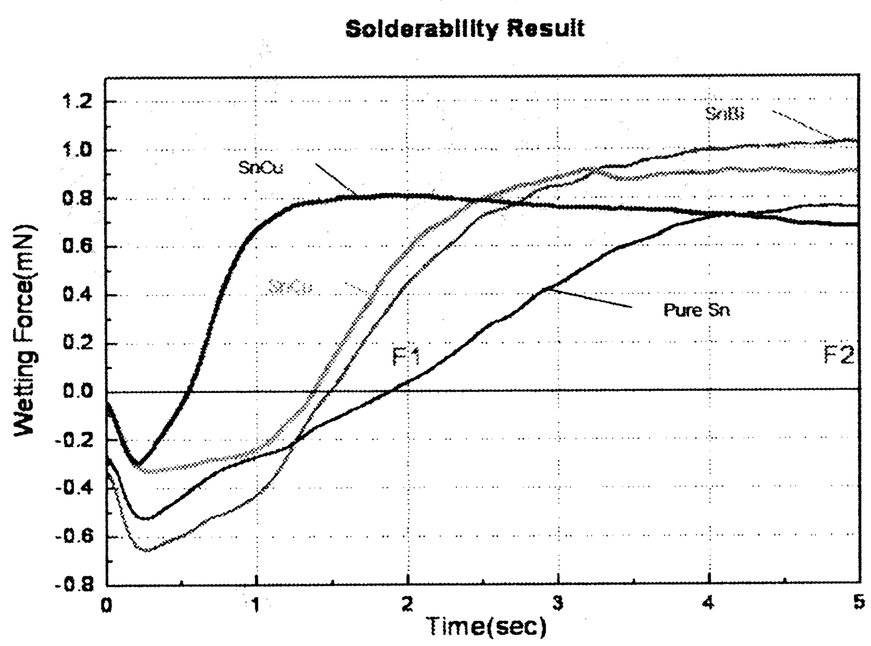

Fig. 15. Solderability result.

13) 휘스커(Whisker) : Cu plate 및 PCB 표준도금 실시후 60℃, 85%Rh에서 1000hr 방치하였다. 또 PCB coupon 25℃, 50%Rh 조건에서 3개월(2160hr)간 방치, FE-SEM으로 조직을 촬영하였다. Whisker 성장 시험은 각 업체별로 제품이나 사용처에 따라 조건이 틀리므로 일반적으로 실시되어지고 있는 표준조건으로 설정하였다. 전 조건에서는 [Fig16]과 같이 SnAg를 제외한 모든 시편에서 Whisker 성장을 보였다. 반면 후 조건에서는 모든 Sample에서 Whisker가 발생하지 않았다.[20)21)22)]

14) 내식성(Corrosion) : Salt spray test system (Erichsen GMBH & CO,KG, 608/400L)과 KS D 9502로 168hr 시험 후 Numbering하여 평가하였다. SnCu에 대하여는 착화제량을 6종 샘플로하여 평가하였다. 일반적으로 SnCu 합금도금의 내식성은 대단히 우수한 것으로 알려져 있으며 본 실험에서도 시험결과 모든 샘플들은 7일 동안 발청이 없음으로 확인할 수 있었다.

15) 접촉각(Contact angle) : Drop shape Analysis system(KRUSS)과 High-temperature Measurement cell(TC20)을 사용한 Sessile drop방식으로 각 표면에 대한 접촉각을 측정, ①Water(Gebhardt)로 Drop하여 평가 ② Solder Sn-3.5Ag-0.5Cu와 63Sn-37Pb solder ball을 사용하였다. 시편은 Cu substrate 표준도금후 1㎠로 절단하였으며 Flux는 Active5, SM, ≤245℃. 결론적으로 D.I수로의 평가는 가능하나 Solder로 측정은 다소 시험장비의 보완이 필요하다. Sn의 표면에너지는 매우 작으므로 산화방지 및 Clean을 위한 Flux 사용시 Solder는 즉시 시편 전체로 퍼져버린다.

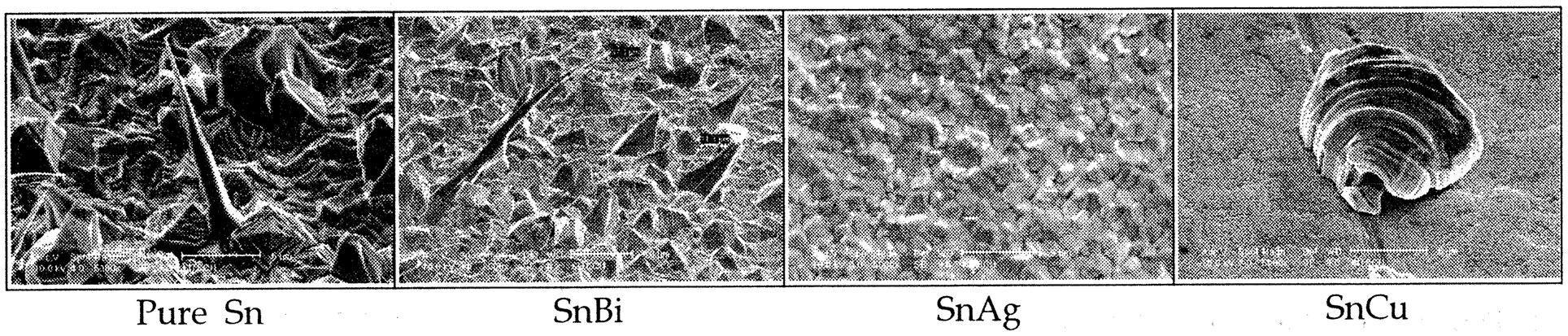

Fig. 16. Whisker test (60℃, 85%Rh, 1000hr).

반면 표면에너지가 큰 Cu의 표면은 어느정도의 물방울 모양을 띄거나 Ni 표면의 경우는 젖음성이 거의 없는 원 모양이 유지된다. 따라서 Cu소지에서 Solder의 평가는 가능하나 Sn소지를 측정하기 위하여는 측정장비의 Seeling이나 Heating, Gas분위기, Flux 도포법 등에 대한 장비개선이 필요할 것으로 판단된다. D.I로의 측정결과는 SnCu(87.5°), SnAg(89.5°), SnBi(98.1°), Pure Sn(99.2°)로 나타났으며 참고적으로 [Fig17]에 Cu소지에서 측정한 온도에 따른 다양한 솔더들의 접촉각을 측정한 국외 연구결과를 보였다.[23)]

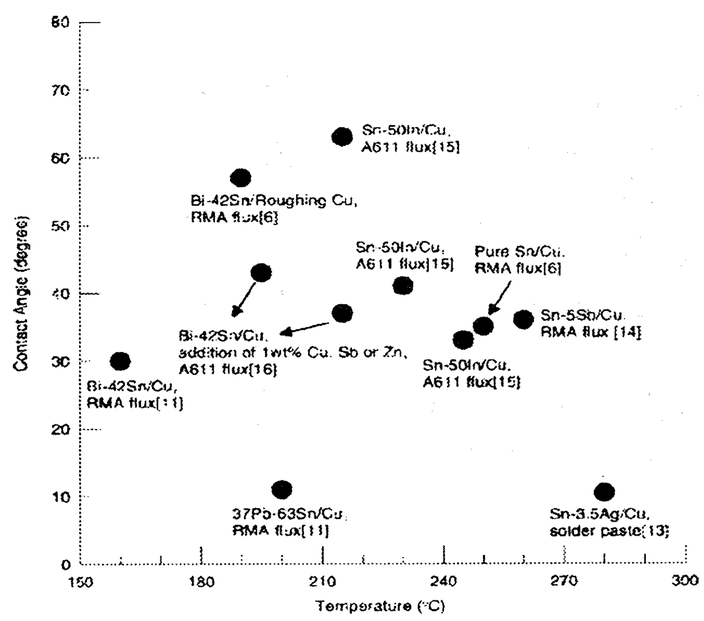

Fig. 17. Contact angles of various solders on Copper (Source: Surface Science 2003).

16) 피막조직(Morphology) : FE-SEM으로 2000x, 5000x, 45°Tilt, 단층 등을 보았다[Fig18]. 단층샘플의 층은 SnCu(or Sn)/Ni-P(EL)/Cu(substrate)/SnCu(or Sn) 층으로 구성하였다.[24)25)26)]

17) 표면절연저항(Surface Insulation Resistance) : PCB기판 표준도금 후 항온항습챔버와 SIR장비(Concoat systems-Auto SIR)로 시험하였다. 시험 후 FE-SEM과 Data로 시간에 따른 Dendrite와 IR, 마이크로 Ion-migration에 대하여 평가하였다. 본 연구에서는 200㎛(Ch-1), 100㎛(Ch-2), 75㎛(Ch-4), 50㎛(Ch-3)의 Space와 Line으로 4개의 Pattern(Channel)로 Coupon을 제작[Fig19]하여 사용하였으며 Test rack에 연결하여 항온항습기에서 측정하였다. ISO, IPC, JIS, Bellcore, SAE, NPL 등에 표준시험규격이 있으나 절대적인 것은 아니며 제품에 따라 적절한 Coupon 및 방법을 설정하는 것이 적절할 것이다.

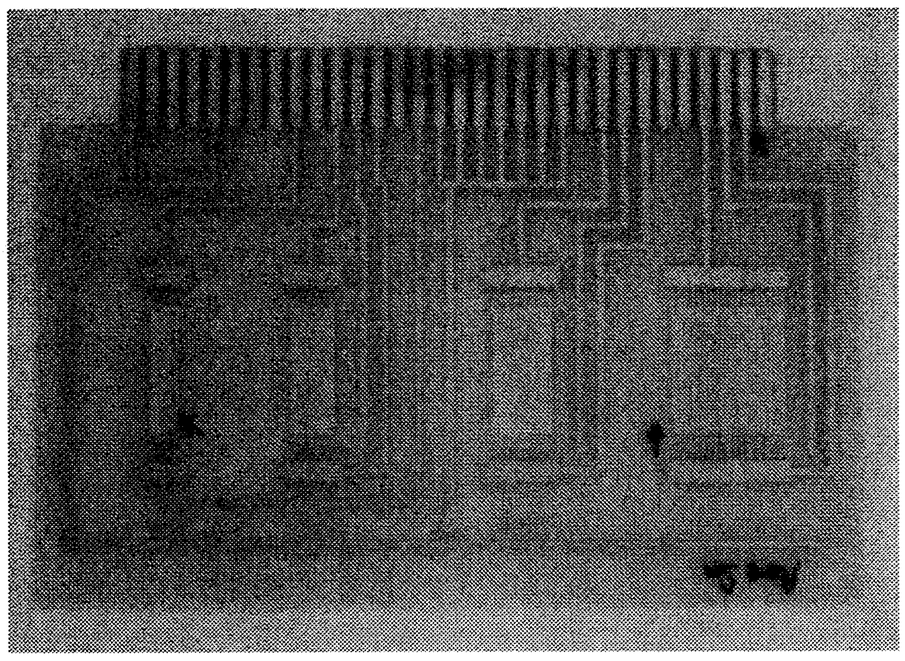

Fig. 19. used coupon (standard: IPC-B-24).

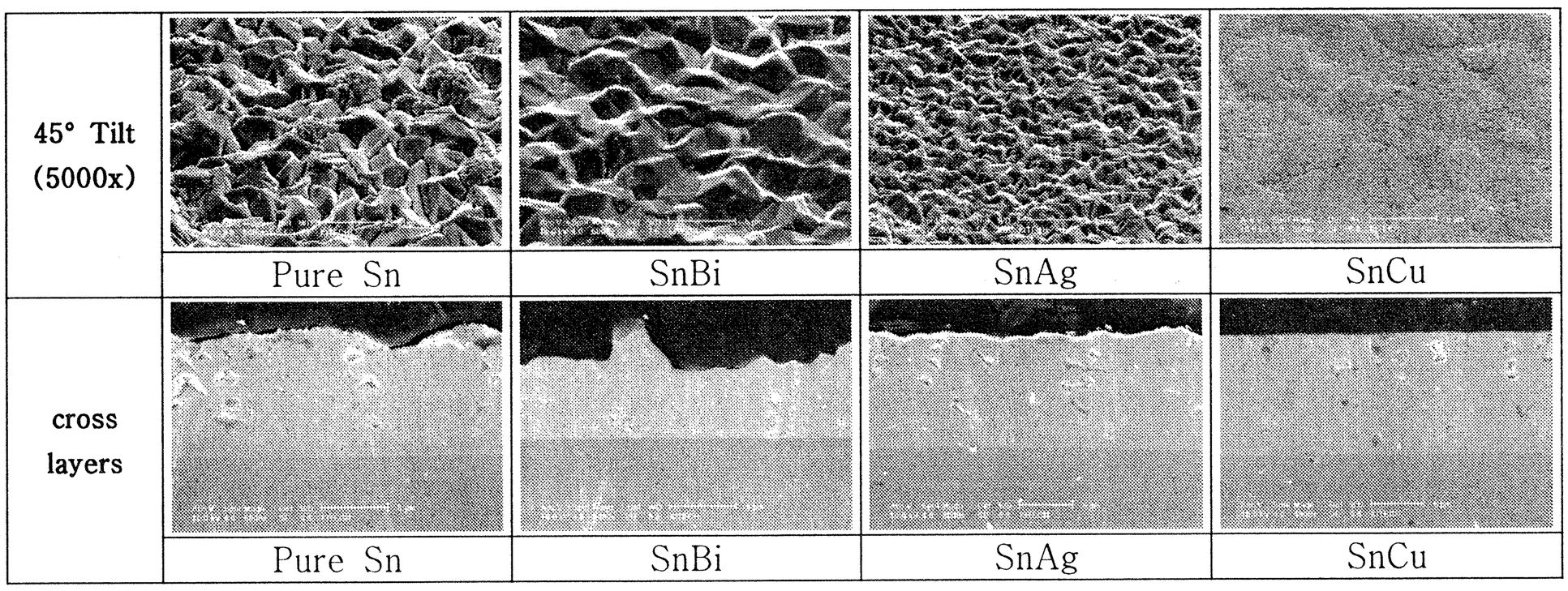

Fig. 18. FE-SEM morphologies of surface and it's layer.

조건은 85℃/85w% Test, 측정전압 100V, 인가전압 50V, 168(7일+60min)hr, 측정간격 30min으로 하였다. SIR값의 변화요인은 Temperature, Humidity, Test Voltage, Test Pattern, Frequency, Board Finishing 등이며 Board 및 Pattern의 상태에 따라 매우 다른 값을 갖는다. 일반적으로 Dendrite는 Low Voltage, 고온고습(Ion의 유동성 증가, 수분흡수)에서 더 잘 발생되며 SIR값은 감소한다. 또 Pattern space가 넓을수록 SIR값이 커지는 경향이 있으며 가는 Pattern Line은 Dendrite가 형성되는 위험을 증가시키는 요인이 될 수 있다. [Fig20], [Fig21]에 시험 후 표면과 SIR Curve(Resistance(log(Ohm)))를 보였다. 실험결과 각 피막은 부식(Ag, Bi)이나 피막의 미세한 조대화 정도 차이가 있으나 절연열화로 인한 Short는 현 조건에선 발생치 않았다. SnAg는 시험 후 표면의 조대화정도가 큰 특징이 있다. 따라서 현 조건에서 모두 충분히 사용가능하며, 또 중요한 점은 피막과 회로는 함께 고려되어야 한다.[27)28)]

3. 결 론

본 연구에서는 Lead(pb) 대체를 위한 3종의 합금

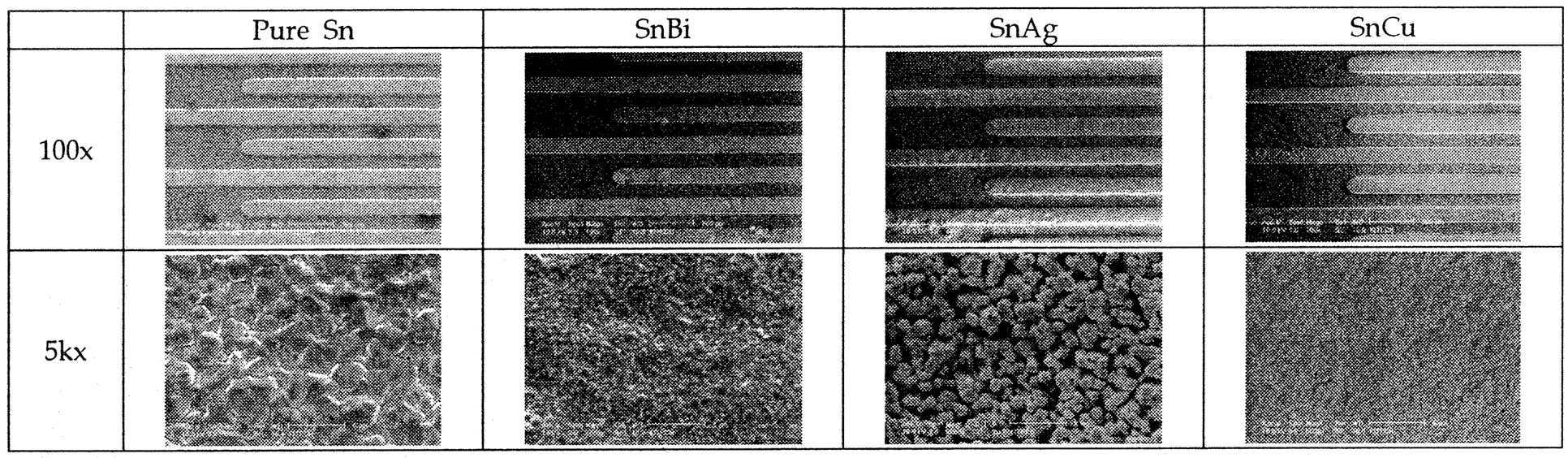

Fig. 20. Surface morphology after 85℃/85w% Surface insulation resistance test.

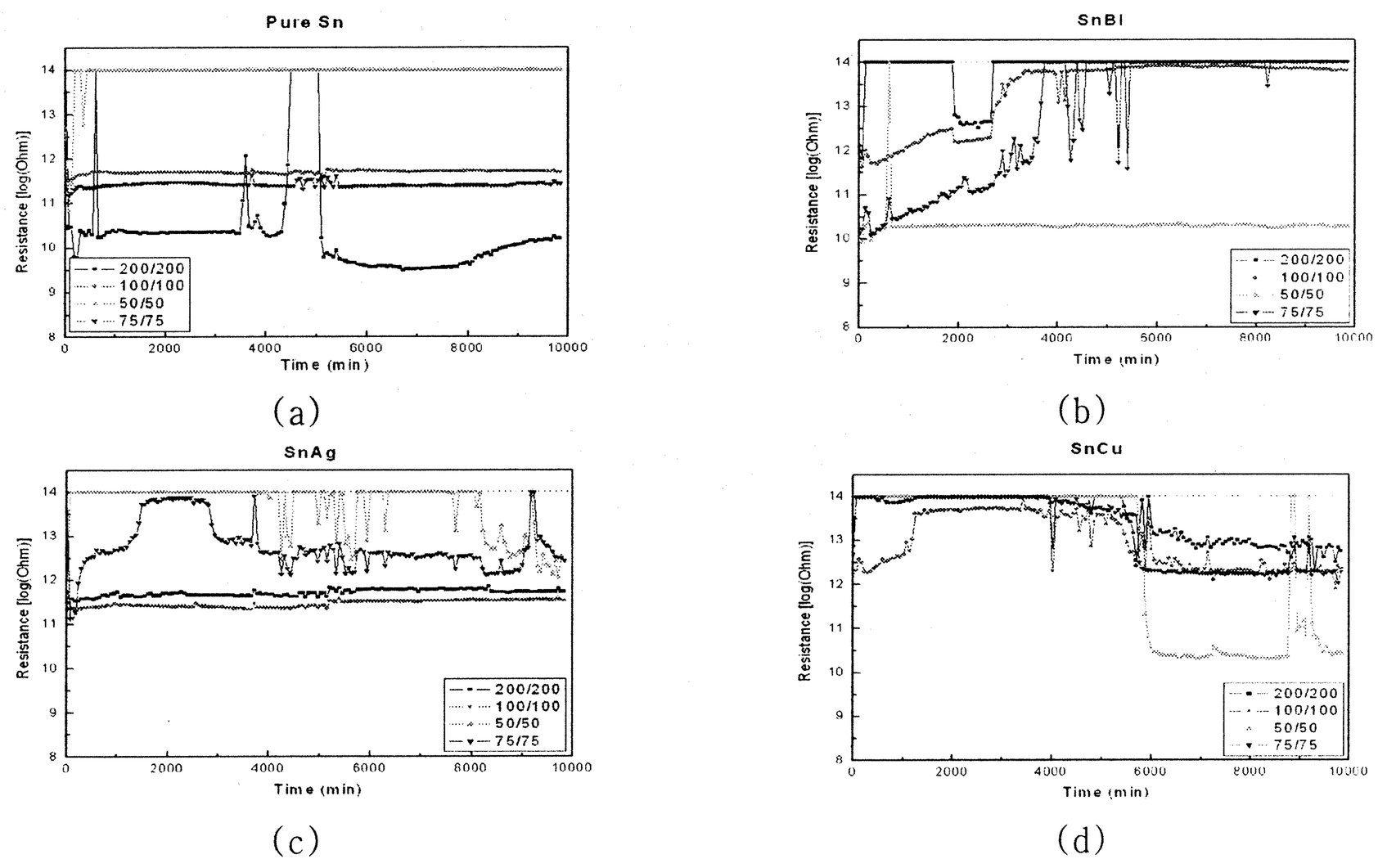

Fig. 21. SIR curve of Surface Insulation Resistance measurements.

계 도금액인 SnBi, SnAg, SnCu를 대상으로 Pure Sn 액과 비교하여 다양한 평가 및 신뢰성 시험을 수행하였다. 신뢰성평가 항목으로는 Hull-cell, Harring-blum, coverage, throwing power, current efficiency, stability, life-time, composition, hardness, roughness, abrasion, scratch, solderability, corrosion, contact angle, morphology, SIR(surface insulation resistance), Whisker 등의 시험이 실시되었으며 분석 장비로는 ICP, XRF, FE-SEM, EDS, Solderability tester, Hardness tester, Salt spray tester, SIR(Surface insulation resistance tester), temperature/humidity chamber, solderability tester, hardness tester, roughness tester, abrasion tester, salt spray tester, contact angle tester, SIR tester, and microscope 등을 사용하였다. 진행된 모든 실험들은 시험평가 특징에 따라 개별적으로 수행되었으나 측정된 data 및 결과들은 모두 밀접한 상호관계가 있는 것으로 분석확인 되었다.

3종의 합금도금액과 Pure Sn 도금액은 무교반시 작업범위는 SnCu가 가장 넓었고 도금속도는 SnBi, SnAg, Pure Sn, SnCu의 순서로 나타났고 착화제량에 따른 도금속도변화는 크지 않았다. 도포성은 모두 89% 이상으로 80㎜에서 대체적으로 우수하였으며, 분산성은 비슷, 전류효율은 각기 특징에 따라 다르게 나타났다. Anode 석출안정도(치환량)는 액중의 착화제 농도와 관계가 크며 Pure Sn과 SnAg는 안정적인 반면 SnCu는 약간의 석출(98.7mg/dm^2)을 보였고 SnBi에서는 다량(156.8mg/dm^2)이 석출되었다. 액노화도에 있어서는 3개월후 모두 변색침전 되었으며 일부 SnCu 도금액에서 안정된 것을 찾을 수 있었다. 피막공석률은 다양한 변화요소중 액중 금속(Bi, Ag, Cu)농도에 대한 영향이 가장 컸다. 피막경도는 모두 대단히 무르며 표면조도는 광택제를 사용한 SnCu액이 우수하였다. 젖음성은 각 표준조건에서 SnBi, SnCu, Pure Sn, SnAg의 순서로 측정되었으나 이는 도금조건에 따라 달라질 수 있다. Whisker 발생은 상온(60℃, 85%Rh) 1000hr에서 SnAg를 제외한 모든 시편에 발생되었으며 25℃, 50%Rh, 2160hr 조건에서는 모두 발생치 않았다. 내식성은 Sn합금도금이므로 모두 우수하며 각 표면의 접촉각(D.I water)은 SnCu가 87.5°로 가장 낮아 젖음성이 좋았으며 Pure Sn은 99.2°로 가장 높게 측정되었다. 이는 응력과 관계되어 휘스커가 잘 발생됨을 보인다. 피막조직은 Pure Sn이 가장 거칠며 SnAg가 조밀하고 광택 SnCu 액에서 가장 치밀함을 보였다. Pure Sn에 비하여 합금도금액이 전체적으로 피막물성이 우수하였으며 Whisker는 SnAg가 적었다. 각각의 합금도금액들과 Pure Sn액의 Surface Insulation Resistance 측정결과는 수행된 조건인 회로(50~200㎛)및 부하(85℃/85w%, IPC-TM-650, JIS-Z-3284)에서 커다란 차이나 이상은 보이지 않았다. 현 시장의 추세에 따라 약 15㎛정도의 Pitch 및 간격에서의 Surface Insulation Resistance에 대한 연구가 필요할 것이며, 또한 EQCM을 활용한 마이크로 Ion-Migration 측정기술 등의 확보에 대하여는 추가진행의 필요성이 있다.[29)30)]

이상과 같이 본 연구에서는 다양한 이론 및 실험을 수행하여 도금액 및 피막의 시험분석, 제품의 신뢰성 평가에 대한 과정을 체계화할 수 있었다. 이는 Pb-free 합금도금액뿐만 아니라 타 도금액에 적절히 적용하여 도금액 및 제조기술을 확보할 수 있을 것으로 관련된 많은 연구에 도움이 될 것이다. 또한 이에 따른 넓은 파급효과를 기대할 수 있을 것이다.

참고문헌

[1] 조일제 : Korea IMS secretariat data (2003)
[2] 김우영 등 : Journal of the korean welding society Vol.20, No.3, pp.287~292(2002)
[3] 이순복과 박태상 : Micro-joining & packaging기술 산학연 심포지엄 data(2003)
[4] 송병석과 조재립 : Journal of the korean society for quality management (2004)
[5] 유충식 : Samsung electro-mechanics data(2003)
[6] 辻本 : Journal of electronic engineering Vol.1, pp.85-90(2001)
[7] 정석원 등 : The korean institute of surface engineering Vol.36, No.5, pp.386~392(2003)
[8] 이호영 : Journal of the korean institute of surface engineering Vol.35, No.4, pp.1~15(2002)

[9] 김형태 : Micro-joining & packaging기술 산학연 심포지엄 data(2004)
[10] 지성근 : EP&C Vol.10, pp.144-151(2001)
[11] 강경인 등 : Journal of the korean welding society Vol.20, No.3(2002)
[12] 이순복 : EP&C Vol.2, pp.38~45(2003)
[13] 이창배 등 : Journal of the korean welding society Vol.20, No.3, pp.272~279(2002)
[14] 김정관 : Journal of the microelectronics & packaging society Vol.9, No.4, pp.61~68(2002)
[15] Bongtae Han : Korea electronics show data (2003)
[16] Components materials reliability infrastructure technology diffusion workshop data(2004)
[17] 정석원 등 : Journal of the Microelectronics & packaging society Vol.10,No.4, pp.39~46(2003)
[18] C.M.L. Wu and others : Materials science and engineering Vol.44, pp.1~44(2004)
[19] 홍원식 등 : Journal of the korean institute of plant engineering Vol.7, No.1(2002)
[20] TaeKyeng Lee : University of california a master's thesis(2001)
[21] K. Zeng and K.N. Tu : Materials science and Engineering Vol.38, Issue 2,pp.55~105(2002)
[22] Xianzhang Zeng : Journal of alloys and compounds Vol.348,Issues1-2, pp.184~188(2002)
[23] Kwang-Lung Lin : Surface Science Vol.214, Issues1-4, pp.243-258(2003)
[24] 김주연 : University of Suwon a master's thesis(2000)
[25] Xin Ma and others : Materials letters Vol.57, Issues22-23, PP3361-3365(2003)
[26] 윤정원과 정성보 : Journal of alloys and compounds Vol.396,Isues 1-2, pp.122~127(2005)
[27] 윤규식 : Prospectives of industrial chemistry Vol.3, No.5(2000)
[28] Hirokazu Tanaka and others : Espec technology report Vol.12, pp.17~22(2002)
[29] Hirokazu Tanaka : Espec technology report Vol.14, pp.1~9(2002)
[30] Sachio Yoshihara : Journal of japanese surface engineering Vol.49, No.11(1998)