

Microstructure of Sn-Ag-Cu Pb-free solder

Jung-Il Lee, Ho Jun Lee, Yo Han Yoon, Ju Yeon Lee, Hyun Su Cho, Hyun Cho* and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

*Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received April 15, 2017)

(Revised April 18, 2017)

(Accepted April 19, 2017)

Abstract In the past few years, Sn-3.0Ag-0.5Cu (weight%) solder composition has been a representative material to electronic industries as a replacement of Pb-base solder alloy. Therefore, extensive studies on process and/or reliability related with the composition have been reported. However, recent rapid rise in Ag price has demanded solder compositions of low Ag content. In this study, Sn-3.0Ag-0.5Cu solder bar sample was fabricated by melting of Sn, Ag and Cu metal powders. Crystal structure and element concentration were analyzed by XRD, optical microscope, FE-SEM and EDS. The Sn-3.0Ag-0.5Cu solder sample was composed of β -Sn, ϵ -Ag₃Sn and η -Cu₆Sn₅ phases.

Key words Pb-free solder, Sn-3.0Ag-0.5Cu, β -Sn, ϵ -Ag₃Sn, η -Cu₆Sn₅

Sn-Ag-Cu 무연합금의 미세구조 분석

이정일, 이호준, 윤요한, 이주연, 조현수, 조현*, 류정호[†]

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 27469

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241

(2017년 4월 15일 접수)

(2017년 4월 18일 심사완료)

(2017년 4월 19일 게재확정)

요약 최근 수년 동안 Sn-3.0Ag-0.5Cu(weight%) 조성의 합금은 주요 전자 제조업체들의 대표 무연솔더 조성으로 다양한 전자제품의 제작에 적용되어 왔다. 그러나 최근 Ag 가격의 급격한 상승과 전자산업의 저가격화 전략으로 인해 솔더 재료에서의 Ag 함량의 감소가 지속적으로 요구되고 있다. 본 연구에서는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성의 무연솔더를 주석, 은 및 구리 금속분말의 용융을 이용하여 합금화 하였다. 제조한 Sn-3.0Ag-0.5Cu 샘플에 대한 결정구조 및 미세구조를 XRD, 광학현미경, FE-SEM 및 EDS 분석을 이용하여 검토하였다. 분석결과, 제조된 Sn-3.0Ag-0.5Cu 샘플은 β -Sn, ϵ -Ag₃Sn 및 η -Cu₆Sn₅ 결정으로 구성되어 있었다.

1. 서론

현재, 전자기기의 소형화, 경량화 추세에 따라 기관 실장 기술도 미세화, 집적화 기술에 대한 개발이 활발해지고 있다. 한편 환경보호 관점에서 이미 프레온 가스의 사용이 엄격히 규제되고 있고, 납(Pb)도 앞으로 사용이 규제될 전망이다기 때문에 이에 대한 대책 방안이 시급히 이루어져야 할 것이다. 주석-납(Sn-Pb)계 솔더는 용접, 접합성, 가격 등과, 작업성이 양호하기 때문에 전자기기 실장에 사용되어 왔고, 모든 실장 장치도 Sn-Pb 솔더용

으로 만들어져 있다. 그러나 솔더 중의 Pb는 사용할 수 없다는 분위기가 점차 확산되고 있으며, 이것은 Pb가 인체에 들어가면 중추신경을 손상 시킨다고 알려져 있기 때문이며, 결국 지구상의 환경 보호 차원에서 앞으로 Pb 사용이 규제될 것임은 틀림이 없다[1-3].

현재까지 사용되어 오던 Sn-Pb계 solder를 대체하는 무연솔더(lead-free solder)는 완전히 합금계를 변경하는 것이 아니라 Sn을 주소재로 하고 여기에 Pb 대신에 다른 원소들을 첨가한 합금개발을 위한 공정 및 합금설계에 대한 데이터를 구축하고 동시에 신뢰성 평가를 실시하여 그 가능성을 평가하는 것이다. 무연솔더 조성 개발 시 고려해야 할 점은 첫째 합금계가 독성이 없어서 인체에 무해할 것, 둘째 합금 매장량 및 생산량이 충분하여

[†]Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

공급상의 문제가 없고 가격이 낮을 것, 셋째 솔더링 공정상의 측면에서 용점이 약 200°C 이하 일 것, 넷째 기판 및 리드선 재료와 젖음성이 양호할 것, 그리고 마지막으로 열피로 특성 등의 기계적 성질이 우수할 것 등이다. 또한 solder재의 경우 인쇄성이 양호하여야 하고 분말 및 ball로 만들기 쉬워야 하며 안전하게 보존하기 위해서는 내산화성이 양호하여야 한다. 접합부의 신뢰성 문제로 접합부의 기계적, 물리/화학/전기적 성질이 우수하여야 하며 특히, 기계적 성질 중에서 열피로 특성은 신뢰성의 가장 중요한 인자이다[4-6].

주된 연구의 대상이 되는 2원계 솔더 합금으로서는 Sn-Bi, Sn-Ag, Sn-Zn, Sn-In, Sn-Sb계 등이 있는데, 이 상과 같은 2원계 합금 중에서는 기존의 Sn-Pb 솔더를 대체할 수 있을 만한 성질을 갖춘 재료가 없으므로, 본 연구에서는 Cu를 제3 원소로서 첨가한 Sn-Ag-Cu[7-10] 조성의 합금조성을 제조하여 개발하여 결정구조, 이차상(secondary phase) 및 미세구조를 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Sn-3.0Ag-0.5Cu(weight%) 조성으로 무연솔더 샘플을 제조하였다. Sn, Ag 및 Cu 금속소재는 고순도화학(Kojundo Chemical)의 분말 제품(99.9%, -200 mesh)을 사용하였다. 각각의 금속 분말을 혼합한 후 Ar 분위기에서 용융하여 솔더바 샘플을 제조하였다. 용융 제조된 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 결정상 분석을 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 또한 미세구조 분석을 위하여 샘플을 경면 폴리싱(mirror plane polishing) 및 산처리(acid treatment) 후 광학현미경(optical microscope, OM)과 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 미세구조 분석과 동시에 EDS(Energy dispersive X-ray spectrometer) 분석을 통하여 미세성분 분석을 실시하였다. 산처리는 에탄올 95%, 질산 4% 및 염산 1% 혼합 용액을 사용하여 10~30초 동안 실시하였다. Fig. 1에는

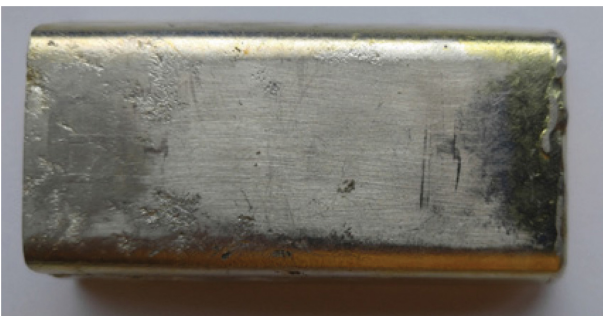


Fig. 1. Sn-3.0Ag-0.5Cu (weight%) solder bar sample.

용융제조한 Sn-3.0Ag-0.5Cu 샘플을 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 Sn-Ag 합금계는 전형적인 공정조성(eutectic composition)을 가지고 있으며, 공정조성은 Sn-3.5Ag (Sn-3.8at%Ag), 공정온도는 221°C를 나타낸다. Sn-Ag 합금의 경우, Sn-Pb 합금에서 두 원소간 상호 고용도를 가지는 것과는 달리 Sn 원소 중에 Ag 원소가 거의 고용되지 않는다. 상태도에서 나타낸 바와 같이 조직상은 공정조성의 β -Sn 및 ϵ -Ag₃Sn상으로 구성된다. Sn-Pb 합금의 라멜라 구조(lamella structure)와는 달리 ϵ -Ag₃Sn상은 β -Sn 상을 매트릭스로 해서 섬유상(fabric type)으로 분산되어 있으며, 그 전형적인 조직 ϵ -Ag₃Sn상은 안정한 화합물로 알려져 있으며, 한번 생성되면 고온방치 되더라도 조대화(coarse)되지 않기 때문에 Sn-3.5Ag 합금은 내열성이 양호하다고 할 수 있다. 또한, 이러한 1 μ m 이하의 미세한 분산 ϵ -Ag₃Sn상의 특징으로 인한 분산강화효과(dispersed strengthen effect)로 인해 기계적 강도가 공정조성인 3.5 wt%Ag에서 가장 뛰어난 것으로 알려져 있다. 과공정(hypereutectic) 조성인 4.0 wt%Ag 조성이 될 경우, 10 μ m 정도의 조대한 초정(primary phase) ϵ -Ag₃Sn상의 정출(crystallization)로 인해, 다소 기계적 강도는 저하된다고 보고되고 있다[12, 13].

Sn-Ag-Cu 합금계는 세계적으로 표준합금으로써 자리를 잡고 있다. 각국마다 공정조성에 대한 이해가 조금씩 다르지만 다수의 최근 연구결과에 따르면 Sn-3.6Ag-0.7Cu 근방의 조성으로 알려져 있다[11-13]. 또한, 각국의 특허와 복잡하게 얽혀있어 최적 조성의 인식이 다르지만, 일본의 추천합금인 Sn-3.0Ag-0.5Cu 합금이 Ag 함유량이 높은 조성에서 생성될 수 있는 조대한 ϵ -Ag₃Sn상의 형성을 회피할 수 있는 조성으로 적합하다고 알려져 있다[14]. Sn-Ag 합금과는 달리 ϵ -Ag₃Sn상 이외에도 미량의 Cu 첨가에 의해 η -Cu₆Sn₅상이 생성된다[15]. 이러한 합금조성의 응고순서는 초정 β -Sn \rightarrow β -Sn + ϵ -Ag₃Sn \rightarrow β -Sn + ϵ -Ag₃Sn + η -Cu₆Sn₅ 순으로 정출된다. 금속 조직학적인 측면에서 보면 Sn-Ag 합금과 유사한 조직특성을 나타내기 때문에 Sn-Ag-Cu 합금의 인장강도 및 연신율은 Sn-Ag 합금과 거의 비슷한 값을 나타낸다고 알려져 있다[16, 17]. Fig. 2는 제조한 Sn-3.0Ag-0.5Cu(weight%) 솔더바 샘플의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 β -Sn 상이 주요한 결정상임을 보여주고 있으며, 2차상(secondary phase)으로 Ag₃Sn 및 Cu₆Sn₅ 결정상이 나타나고 있으며, 이러한 결과는 상기에서 설명한 Sn-Ag-Cu 합금계에서의 기존연구결과와 일치한다.

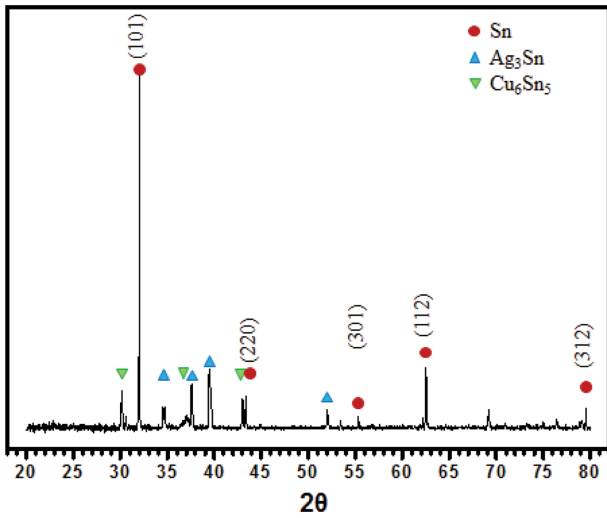


Fig. 2. XRD patterns of the Sn-3.0Ag-0.5Cu solder bar sample.

Fig. 3은 산처리 시간(10~30 seconds)에 따른 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 표면 광학현미경 사진이다. 일반적으로 Sn-Ag계 솔더는 0.04% 이하의 Ag가 함유된 거의 순수한 β-Sn상과 ε상(Ag₃Sn)으로 미세조직이 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. β-Sn 기지 상에 생성된 침상 형태의 ε상은 Sn-Pb에서 관찰되는 층상 형태를 보이지 않고, 응고방향을 따라 성장한다. 또한, 솔더링 공정 중

에 받게 되는 열의 강도가 높고 냉각속도가 빠르면 핵생성은 촉진되는 반면 ε상의 성장이 방해되어 미세하게 분산된 조직을 나타내지만, 반대의 경우는 침상 형태로 성장하게 된다. Sn-3.5 wt%Ag 공정 합금은 순수한 Sn에 가깝기 때문에 β-Sn에서 볼 수 있는 whisker growth가 일어나는 경향이 있다. 무연솔더의 대표적 후보 합금인 Sn-3.5Ag-0.7Cu는 Sn-3.5Ag 합금과 유사한 미세조직을 보인다. 그러나 극히 미세한 Ag₃Sn상의 바깥에 Cu₆Sn₅ 화합물이 존재하고, 또 β-Sn 상의 길이도 Sn-3.5Ag 2원계 합금보다 작지 않은 경향을 보인다. Fig. 3에서는 β-Sn, ε-Ag₃Sn, η-Cu₆Sn₅ 조직들을 바로 구분할 수는 없었으나, 20초 동안 산처리한 광학현미경 사진에서는 20~40 μm 정도의 다른 결정상들이 혼재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 FE-SEM 및 EDS를 이용한 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 표면 미세구조와 성분분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이, 사진의 3부분의 성분분석을 한 결과, Sn, Ag 및 Cu의 성분차이가 큰 결과를 확인할 수 있다. 사진의 왼쪽 부분의 경우에는 Cu와 Sn의 성분비가 거의 6:5에 가까운 결과를 보여주고 있으며 Ag 성분은 거의 분석되지 않았다. Fig. 4의 중간 부분은 대부분이 Sn으로 이루어져 있었으며 Cu 및 Ag 성분은 각기 0.50 및 0.57 atomic%로 이루어져 있었다.

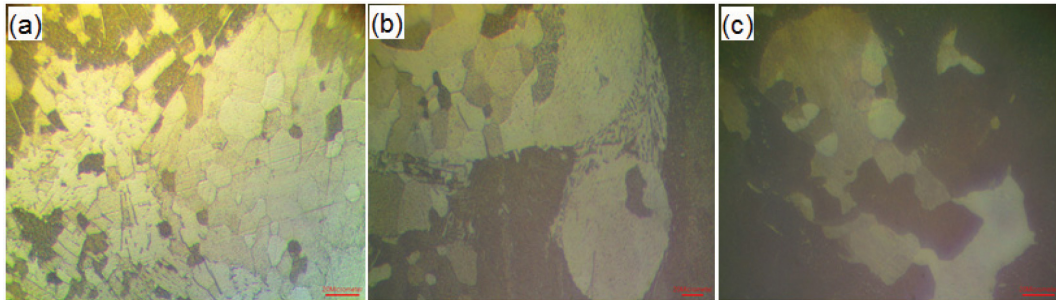


Fig. 3. Optical microscope pictures of Sn-3.0Ag-0.5Cu (weight%) solder bar sample after acid treatment for (a) 10, (b) 20 and (c) 30 seconds. The scale bar is 20 μm.

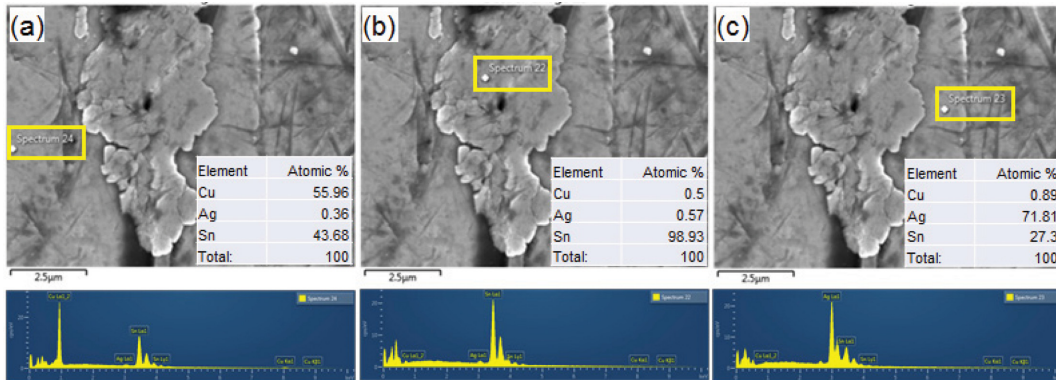


Fig. 4. FE-SEM and EDS results of Sn-3.0Ag-0.5Cu (weight%) solder bar sample.

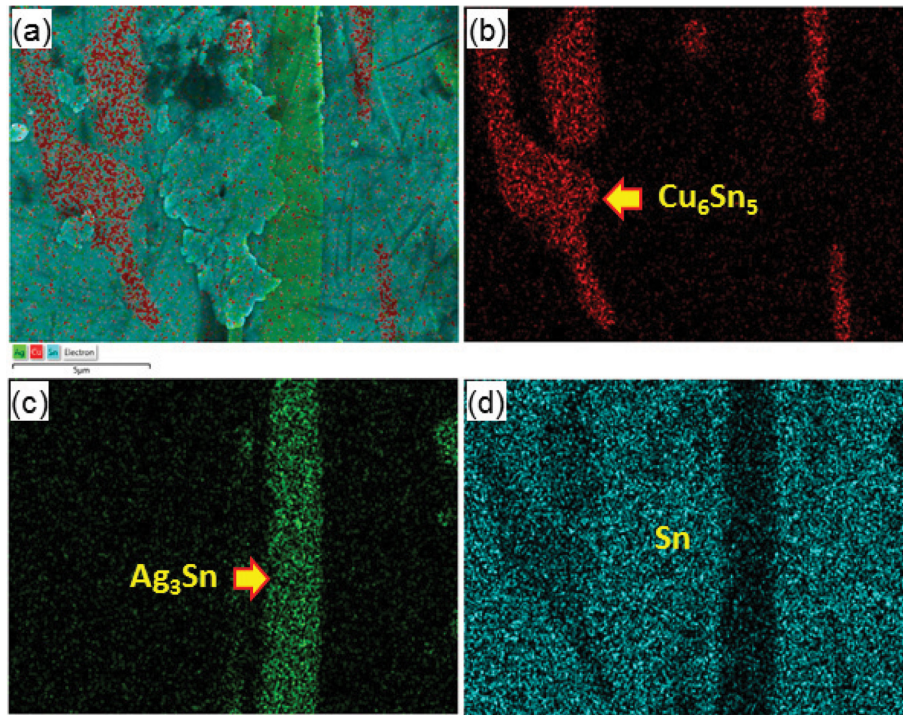


Fig. 5. FE-SEM and EDS mapping results of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder bar sample. Sn, Cu and Ag are presented by cyan, red and green, respectively.

Fig. 4의 오른쪽 부분은 Ag와 Sn의 성분비가 거의 3:1에 가까운 결과를 보여주고 있으며 Cu 성분은 1 atomic% 미만이었다. 따라서 이러한 EDS 결과를 통하여 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바는 β -Sn + ϵ -Ag₃Sn + η -Cu₆Sn₅로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, 이러한 EDS 결과는 XRD 분석과 일치하는 결과이다.

상기 Fig. 4에서의 조성차이 결과를 보다 시각적으로 확인하기 위하여 동일 위치에서의 Sn, Cu 및 Ag 금속 조성에 대한 EDS mapping을 실시하였고, 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, Sn은 cyan, Cu는 red, Ag 원소는 green색으로 표시하였다. Fig. 5의 mapping 결과에서 확인할 수 있듯이, Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바 샘플은 β -Sn, ϵ -Ag₃Sn 및 η -Cu₆Sn₅ 결정으로 구성되어 있음을 시각적으로 바로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성의 무연솔더를 주석, 은 및 구리 금속분말의 용융을 이용하여 제조하였다. 제조한 Sn-3.0Ag-0.5Cu 샘플에 대한 결정구조 및 미세 구조를 XRD, 광학현미경, FE-SEM 및 EDS 분석을 이용하여 검토하였다. XRD 분석결과 β -Sn 상이 주요한 결정상임을 보여주고 있으며, 2차상(secondary phase)으로 ϵ -Ag₃Sn 및 η -Cu₆Sn₅ 결정상으로 구성되어 있었다.

따라서, 본 연구를 통해 구현된 Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성은 최적 솔더 조성을 기반으로, 향후 보다 저렴한 원재료, 우수한 젓음성, 합금의 기계적 성질 등에 대한 보다 진전된 연구가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 (주)천지산업과의 위탁연구용역에 의해 지원되었습니다.

References

- [1] D.R. Frear, "Issues related to the implementation of Pb-free electronic solders in consumer electronics", J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 18 (2007) 319.
- [2] O. Unal, D.J. Barnard and I.E. Anderson, "A shear test method to measure shear strength of metallic materials and solder joints using small specimens", Scr. Mater. 40 (1999) 271.
- [3] C.M. Miller, E.A. Iver and J.F. Smith, "A viable tin-lead solder substitute: Sn-Ag-Cu", J. Electron. Mater. 23 (1994) 595.
- [4] A.K. Larsson, L. Stenberg and S. Lidin, "The superstructure of domain-twinned η '-Cu₆Sn₅", Acta Crystallogra. Sect. B-Struct. Sci. 50 (1994) 636.
- [5] J.M. Song, C.F. Huang and H.Y. Chuang, "Crystalliza-

- tion, morphology and distribution of Ag_3Sn in Sn-Ag-Cu alloys and their influence on the vibration fracture properties”, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 466 (2007) 9.
- [6] L.R. Garcia, W.R. Osorio and A. Garcia, “The effect of cooling rate on the dendritic spacing and morphology of Ag_3Sn intermetallic particles of SnAg solder alloys”, *Mater. Des.* 32 (2011) 3008.
- [7] D. Swenson, “The effects of suppressed beta tin nucleation on the microstructural evolution of lead-free solder joints”, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 18 (2007) 39.
- [8] I.E. Anderson, J.K. Walleiser, J.L. Haringa, F Laabs and A. Kracher, “Nucleation control and thermal aging resistance of near-eutectic Sn-Ag-Cu-X solder joints by alloy design”, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 2770.
- [9] C.-M. Chuang and K.-L. Lin, “Effect of microelement addition on the interfacial reaction between Sn-Ag-Cu and the Cu substrate”, *J. Electron. Mater.* 32 (2003) 1426.
- [10] C. Andersson, Z. Lai, J. Liu, H. Jiang and Y. Yu, “Comparison of isothermal mechanical fatigue properties of lead-free solder joints and bulk solders”, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 394 (2005) 20.
- [11] K. Suganuma, S.H. Huh, K.S. Kim, H. Nakase and Y. Nakamura, “Effect of Ag content on properties of Sn-Ag binary alloy solder”, *Mater. Trans. JIM* 42 (2001) 286.
- [12] K.S. Kim, S.H. Huh and K. Suganuma, “Effects of Intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints”, *J. Alloy. Compd.* 352 (2003) 226.
- [13] C.W. Hwang and K. Suganuma, “Interface microstructures between Ni-P alloy plating and Sn-Ag-(Cu) lead-free solders”, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2540.
- [14] C.W. Hwang, K. Suganuma, M. Kiso and S. Hashimoto, “Influence of Cu addition to interface microstructure between Sn-Ag solder and Au/Ni-6P plating”, *J. Electron. Mater.* 33 (2004) 1200.
- [15] S.W. Kim, J.W. Yoon and S.B. Jung, “Interfacial reactions and shear strengths between Sn-Ag-based Pb-free solder balls and Au/EN/Cu metallization”, *J. Electron. Mater.* 33 (2004) 1182.
- [16] J.W. Yoon, W.C. Moon and S.B. Jung, “Interfacial reaction of ENIG/Sn-Ag-Cu/ENIG sandwich solder joint during isothermal aging”, *Microelectron. Eng.* 83 (2006) 2329.
- [17] T.C. Chiu and K.L. Lin, “Electromigration behavior of the Cu/Au/SnAgCu/Cu solder combination”, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 264.