

Fabrication and characterization of Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu and Sn-0.3Ag-0.5Cu alloys

Jung-Il Lee, Jong Min Paeng, Hyun Su Cho, Su Min Yang and Jeong Ho Ryu[†]

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

(Received June 5, 2018)

(Revised June 17, 2018)

(Accepted June 18, 2018)

Abstract In the past few years, various solder compositions have been a representative material to electronic packages and surface mount technology industries as a replacement of Pb-base solder alloy. Therefore, extensive studies on process and/or reliability related with the low Ag composition have been reported because of recent rapid rise in Ag price. In this study, Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu and Sn-0.3Ag-0.5Cu solder bar samples were fabricated by melting of Sn, Ag and Cu metal powders. Crystal structure and element concentration were analyzed by XRD, XRF, optical microscope, FE-SEM and EDS. The fabricated solder samples were composed of β -Sn, ϵ -Ag₃Sn and η -Cu₆Sn₅ phases.

Key words Sn-Ag-Cu alloys, Crystal structures, Microstructure

Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu 합금의 제조 및 특성평가

이정일, 팽종민, 조현수, 양수민, 류정호[†]

한국교통대학교 신소재공학전공, 충주, 27469

(2018년 6월 5일 접수)

(2018년 6월 17일 심사완료)

(2018년 6월 18일 게재확정)

요약 솔더(solder) 재료는 수 천년 이상 인류 문명과 함께해온 대표적인 금속 합금으로서 현재까지도 전자 패키징(electronic packaging) 및 표면 실장(SMT, surface mount technology) 분야의 핵심 소재로 사용되고 있다. 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, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu(weight%) 조성의 무연납 솔더바 샘플을 주조법으로 합금화 하였다. 제조한 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu 샘플에 대한 결정구조, 화학조성 및 미세구조를 XRD, XRF, 광학현미경, FE-SEM 및 EDS 분석을 이용하여 조사하였다. 분석결과, 제조된 샘플은 β -Sn, ϵ -Ag₃Sn 및 η -Cu₆Sn₅ 결정으로 구성되어 있었을 확인될 수 있었다.

1. 서론

솔더(solder) 재료는 수 천년 이상 인류 문명과 함께해온 대표적인 금속 합금으로서 현재까지도 전자 패키징(electronic packaging) 및 표면 실장(SMT, surface mount technology) 분야의 핵심 소재로 사용되고 있다. 솔더 재료로서 일차적으로 요구되는 특성으로는 적절한 용점과 젖음성(wettability), 그리고 합금 자체의 기계적 특성과 UBM과의 반응 등을 들 수 있는데, 합금의 가격이 매우

저렴한 Sn-Pb계 합금 중 가장 낮은 용점을 가지는 공정 조성의 경우 183°C의 적절한 용점과 우수한 젖음 특성을 나타냄으로써 대표적인 솔더 조성으로 오랫동안 전자 제품의 제조에 사용되어져 왔다[1-4].

한편 1990년대부터 전 세계적으로 이슈(issue)가 된 Sn-Pb 대체 무연(Pb-free) 솔더 조성의 개발 및 적용 연구는 2000년도 들어 Sn-3.0(wt%)Ag-0.5Cu와 같은 3원계 무연 솔더 조성으로의 재편을 가져오게 되었으며, 2007년 6월을 기해 유럽에서부터 실시된 RoHS(Restricting the use of Hazardous Substances) 법령에 의하여 Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성의 확대 적용은 점차 가속화되고 있다. Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성은 기존 Sn-37Pb 공정 조성에 비

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

하여 그 용점이 35°C가량 높은 단점이 있으나, 비교적 젖음성이 우수하고, 합금 자체의 기계적 특성이 향상되어 현재까지 산업 현장에서는 최적의 무연 솔더 조성으로 각광받고 있다. 그러나 Sn-3.0Ag-0.5Cu 무연 솔더 조성은 합금의 물리적 특성 및 산업적인 측면에서의 여전히 개선의 여지를 남겨두고 있다. Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성으로 이루어진 솔더 조인트의 경우 외부에서 인가되는 응력(stress)에 의해 크랙(crack)의 전파가 비교적 잘 이루어지는 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[5-10].

이러한 특성은 낙하 시험(drop test)과 같이 외부에서 응력이 급격하게 가해질수록 더욱 명확하게 관찰되는데, 이는 궁극적으로 기존의 Sn-37Pb 조성에 비하여 소성 변형에 대한 저항성이 크기 때문에 솔더 합금의 연성(elongation)을 향상시킴으로써 개선될 수 있다. Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성에서는 첨가되는 Ag 원소의 함량을 감소시킴으로써 합금의 연성(elongation)을 향상시킬 수 있으며, 더불어 합금 가격을 저감시킬 수 있다. 그러나 Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성에서 Ag의 함량 감소는 솔더의 젖음성의 감소에 직접적인 원인으로 작용하게 되는데, 이는 일차적으로 생산 단계의 솔더링 공정에서 접합부 형성 수율을 감소시키는 심각한 결과를 야기 시키게 된다. 따라서 기존 무연 솔더 조성에서 Ag 함량을 감소시켜 합금의 연성을 향상시키고 합금의 가격 경쟁력을 개선시키기 위해서는 솔더조성에 제 4 원소를 첨가시켜 솔더의 젖음성 감소를 최소화하고자 하는 연구가 병행되어야 한다[11-15].

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 실시하는 방향으로 진행되었다. 무연솔더 조성 개발시 고려해야 할 점은 첫째 합금계가 독성이 없어서 인체에 무해할 것, 둘째 합금 매장량 및 생산량이 충분하여 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[16-21].

주된 연구의 대상이 되는 2원계 솔더 합금으로서는 Sn-Bi, Sn-Ag, Sn-Zn, Sn-In, Sn-Sb계 등이 있는데, 이상과 같은 2원계 합금 중에서는 기존의 Sn-Pb 솔더를 대체할 수 있을 만한 성질을 갖춘 재료가 없으므로, 본 연구에서는 Sn-Ag-Cu 조성의 합금조성을 제조하여 결정상, 화학조성 및 미세구조를 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu(wt%) 합금 조성으로 무연솔더 샘플들을 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, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu(wt%) 조성 솔더바 샘플의 결정상 분석을 위하여 XRD 분석을 실시하였다. WD-XRF (Wavelength-dispersive X-ray fluorescence) 분석을 통하여 주조된 솔더바 시편의 화학성분과 불순물 함입 여부를 조사하였다. 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 동



Fig. 1. Casting molder and Sn-3.0Ag-0.5Cu (wt%) solder bar sample.

시에 EDS(Energy dispersive X-ray spectrometer) 분석을 통하여 미세성분 분석을 실시하였다. 산처리된 에탄올을 95%, 질산 4% 및 염산 1% 혼합 용액을 사용하여 5초 동안 실시하였다. Fig. 1에는 주조용 몰드와 Sn-3.0Ag-0.5Cu 샘플을 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 제조한 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 β -Sn 상이 주요한 결정상임을 보여주고 있으며, 2차상(secondary phase)으로 Ag_3Sn 및 Cu_6Sn_5 결정상이 나타나고 있으며, 이러한 결과는 기존 발표된 Sn-Ag-Cu 합금계에서의 기존연구결과와 일치한다. 일반적으로 Sn-Ag 합금계는 전형적인 공정조성(eutectic composition)을 가지고 있으며, 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 - Ag_3Sn 상으로 구성된다[6, 7]. Sn-Pb 합금의 라멜라 구조(lamella structure)와는 달리 ϵ - Ag_3Sn 상은 β -Sn 상을 매트릭스로 해서 섬유상(fabric type)으로 분산되어 있으며, 그 전형적인 조직 ϵ - Ag_3Sn 상은 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 - Ag_3Sn 상의 특징으로 인한 분산강화효과(dispersed strengthen effect)로 인해 기계적 강도가 공정조성인 3.5 wt%Ag에서 가장 뛰어난 것으로 알려져 있다[8, 9]. 과공정(hypereutetic) 조성인

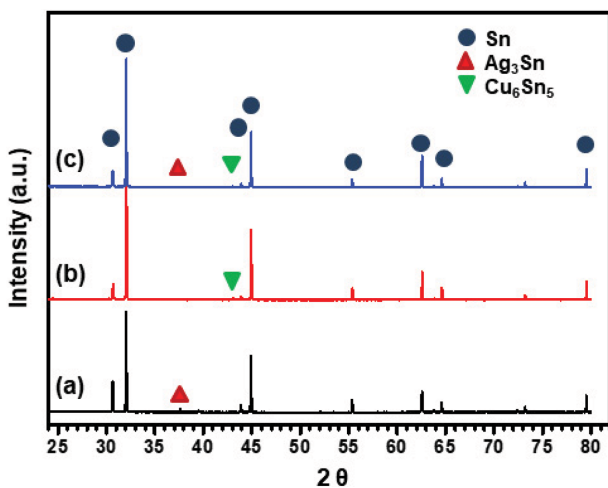


Fig. 2. XRD patterns of the (a) Sn-3.0Ag-0.5Cu, (b) Sn-0.7Cu and (c) Sn-0.3Ag-0.5Cu solder bar sample.

Table 1
WD-XRF result (weight %) on the Sn-3.0Ag-0.5Cu, (b) Sn-0.7Cu and (c) Sn-0.3Ag-0.5Cu solder bar samples

	Sn-3.0Ag-0.5Cu	Sn-0.7Cu	Sn-0.3Ag-0.5Cu
Sn	95.900	99.100	99.100
Ag	3.110	-	0.258
Cu	0.541	0.588	0.456
Si	0.308	0.261	0.166
P	0.030	0.018	0.012
Mg	-	0.033	-
Sr	-	-	0.008
Pb	0.111	-	-
Total	100.00	100.00	100.00

4.0 wt% Ag 조성이 될 경우, 10 μ m 정도의 조대한 초정(primary phase) ϵ - Ag_3Sn 상의 정출(crystallization)로 인해, 다소 기계적 강도는 저하된다고 보고되고 있다[13, 14]. Sn-Ag 합금과는 달리 ϵ - Ag_3Sn 상 이외에도 미량의 Cu 첨가에 의해 η - Cu_6Sn_5 상이 생성된다[15]. 이러한 합금조성의 응고순서는 초정 β -Sn \rightarrow β -Sn + ϵ - Ag_3Sn \rightarrow β -Sn + ϵ - Ag_3Sn + η - Cu_6Sn_5 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].

Table 1에는 WD-XRF 분석을 통하여 조사한 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 화학성분과 불순물 함유 결과를 보여주고 있다. Table 1에서 확인할 수 있듯이 주조공정시 디자인한 조성도와 유사한 결과를 보여주었으며, 최종적으로 원하는 솔더바 조성이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 주요한 조성인 Sn, Ag 및 Cu 이외에 소량의 Si, P, Mg, Sr 등의 미소 불순물이 함유되어 있음을 확인하였다.

Fig. 3은 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 표면 광학현미경 사진이다. 일반적으로 Sn-Ag계 솔더는 0.04% 이하의 Ag가 함유된 거의 순수한 β -Sn 상과 ϵ 상(Ag_3Sn)으로 미세조직이 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. β -Sn 기지 상에 생성된 침상형태의 ϵ 상은 Sn-Pb에서 관찰되는 층상 형태를 보이지 않고, 응고방향을 따라 성장한다. 또한, 솔더링 공정 중에 받게 되는 열의 강도가 높고 냉각속도가 빠르면 핵생성은 촉진되는 반면 ϵ 상의 성장이 방해되어 미세하게 분산된 조직을 나타내지만, 반대의 경우는 침상 형태로 성장하게 된다. Sn-3.5Ag 합금은 순수한 Sn에 가깝기 때문에 β -Sn에서 볼 수 있는 whisker growth가 일어나는 경향이 있다. 본 실험의 경우 Sn-3.5Ag-0.5Cu와 Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu는 유사한 미세조직을 보였으나, 극히 미세한 Ag_3Sn 상의 바깥에 Cu_6Sn_5 화합물이 존재하고 β -Sn 상의 길이도 Sn-3.5Ag 2원계 합금보다

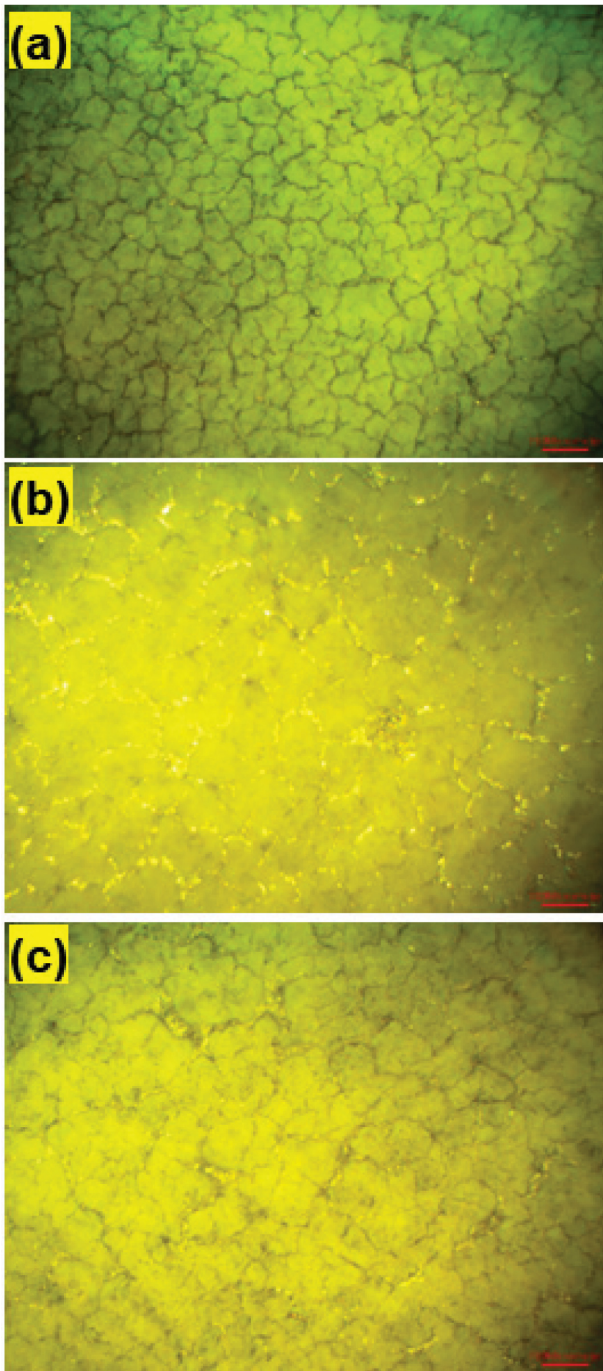


Fig. 3. Optical microscope pictures of (a) Sn-3.0Ag-0.5Cu, (b) Sn-0.7Cu and (c) Sn-0.3Ag-0.5Cu solder bar sample. The scale bar is 100 μm .

작지 않은 경향을 보인다. Fig. 3에서는 $\beta\text{-Sn}$, $\epsilon\text{-Ag}_3\text{Sn}$, $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 조직들을 바로 구분할 수는 없었으나, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu 샘플의 광학현미경 사진에서는 다른 결정상들이 혼재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 FE-SEM 장비의 BSD(back scattering detector)를 이용하여 관찰한 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이

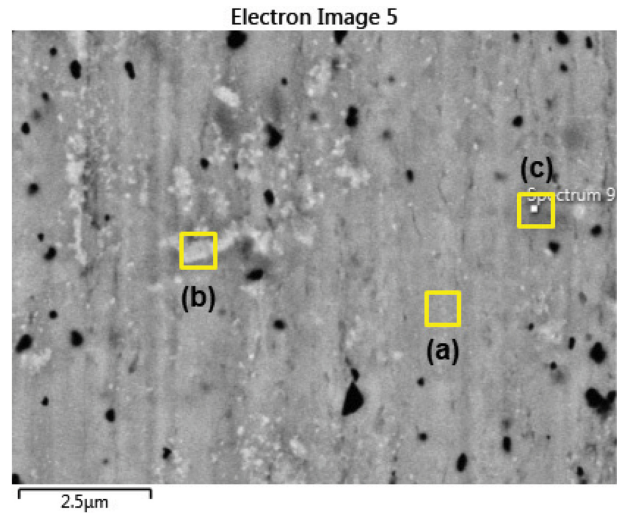


Fig. 4. FE-SEM (BSD) image of the Sn-3.0Ag-0.5Cu solder bar sample.

Table 2
EDS results (wt%) of the spots in Fig. 4

Elements	(a)	(b)	(c)
O	0.84	0.44	0.41
Cu	0.37	0	18.21
Ag	1.14	26.77	0.12
Sn	97.65	72.80	81.26
Total	100.00	100.00	100.00

합금샘플의 미세성분 차이에 따라 명도 차이를 확인할 수 있었다. Fig. 4에서 명도차이에 따른 합금 성분의 차이를 확인하기 위하여 각 부분에 대하여 EDS 분석을 통하여 금속 성분을 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 확인할 수 있듯이, FE-SEM 사진의 3부분의 성분분석을 한 결과, Sn, Ag, Cu 및 O의 성분차이가 큼을 확인할 수 있었다. Fig. 4에서 가장 넓은 분율을 차지하고 있는 (a) 부분의 경우 대부분이 Sn으로 이루어져 있었으며 Sn, Ag 및 Cu의 성분비가 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 디자인 조성에 유사했다. Fig. 4의 (b) 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 $\beta\text{-Sn} + \epsilon\text{-Ag}_3\text{Sn} + \epsilon\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, 이러한 EDS 결과는 XRD 분석과 일치하는 결과이다.

4. 결 론

Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu(weight%) 조성의 무연솔더 샘플들을 성공적으로 제조하였다. $\beta\text{-Sn}$

상이 주요한 결정상이었고, 2차상(secondary phase)으로 Ag_3Sn 및 Cu_6Sn_5 결정상이 나타나고 있었으며, 이러한 결과는 기존 발표된 Sn-Ag-Cu 합금계에서의 기존연구 결과와 일치하였다. WD-XRF 분석을 통하여 조사한 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-0.7Cu 및 Sn-0.3Ag-0.5Cu 솔더바 샘플의 화학성분과 불순물 함입 결과는 주조공정시 디자인 한 조성과 유사한 결과를 보여주었다. EDS 결과를 통하여 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더바는 $\beta-Sn + \epsilon-Ag_3Sn + \eta-Cu_6Sn_5$ 로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, 이러한 EDS 결과는 XRD 분석과 일치하는 결과이다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2017년도 기술개발 사업(맞춤형 기술파트너 지원사업 C05071220100470146)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

- [1] A. Roshanghias, G. Khatibi, A. Yakymovych, J. Bernardi and H. Ipsen, "Sn-Ag-Cu nanosolders: solder joints integrity and strength", *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 4390.
- [2] D.R. Frear, "Issues related to the implementation of Pb-free electronic solders in consumer electronics", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 18 (2007) 319.
- [3] 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", *Scripta Materialia* 40 (1999) 271.
- [4] 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.
- [5] A. Roshanghias, A. Yakymovych, J. Bernardi and H. Ipsen, "Synthesis and thermal behavior of tin-based alloy (Sn-Ag-Cu) nanoparticles", *Nanoscale* 7 (2015) 5843.
- [6] A.K. Larsson, L. Stenberg and S. Lidin, "The superstructure of domain-twinned η' - Cu_6Sn_5 ", *Acta Crystallographica Section B* 50 (1994) 636.
- [7] J.M. Song, C.F. Huang and H.Y. Chuang, "Crystallization, morphology and distribution of Ag_3Sn in Sn-Ag-Cu alloys and their influence on the vibration fracture properties", *Mater. Sci. Eng. A* 466 (2007) 9.
- [8] 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. Design* 32 (2011) 3008.
- [9] 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.
- [10] T.T. Bao, Y. Kim, J. Lee and J.-G. Lee, "Preparation and thermal analysis of Sn-Ag nano solders", *Mater. Trans.* 51 (2010) 2145.
- [11] I.E. Anderson, J.K. Walleiser, J.L. Harringa, 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.
- [12] 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.
- [13] 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* 394 (2005) 20.
- [14] K. Sukanuma, 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.* 42 (2001) 286.
- [15] K.S. Kim, S.H. Huh and K. Sukanuma, "Effects of Intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints", *J. Alloy. Compd.* 352 (2003) 226.
- [16] C.W. Hwang and K. Sukanuma, "Interface microstructures between Ni-P alloy plating and Sn-Ag-(Cu) lead-free solders", *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2540.
- [17] C.W. Hwang, K. Sukanuma, 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.
- [18] 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.
- [19] K.-W. Moon, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, F.S. Biancianiello and C.A. Handwerker, "Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloy", *J. Electron. Mater.* 29 (2000) 1122.
- [20] W. Yoon, W.C. Moon and S.B. Jung, "Interfacial reaction of ENIG/Sn-Ag-Cu/ENIG sandwich solder joint during isothermal aging", *Microelectronic Eng.* 83 (2006) 2329.
- [21] T.C. Chiu and K.L. Lin, "Electromigration behavior of the Cu/Au/SnAgCu/Cu solder combination", *J. Mater. Res.* 23 (2008) 264.