

Sn-5Bi-3.5Ag/Cu의 고상 시효에 의한 금속간화합물 성장의 활성화에너지에 대한 연구

Study on Activation Energies of Intermetallic Compound Growth of Sn-5Bi-3.5Ag/Cu System During Aging In Solid State

윤 정원*, 이 창배*, 정 승부*

* 성균관대학교 신소재공학과

1. 서론

Sn-Pb계 솔더가 오랜기간 동안 전자부품 실장의 성능요구에 부합되어 널리 사용되어 왔다. 이 Sn-Pb계 솔더는 낮은 가격, 좋은 젖음특성, 적절한 물리적, 기계적, 금속학적 특성과 피로저항 특성을 가지는 이점이 있다. 그러나, Pb의 환경문제로 인해 기존의 Sn-Pb계 솔더를 대체할 수 있는 새로운 Lead(Pb)-free solder 합금 개발의 필요성이 제기되고 있다. 많은 솔더 합금들이 Sn-Pb solder의 대체 재료로서 제안되었고, 특히 Tin-Silver (Sn-Ag), Tin-Silver-Copper (Sn-Ag-Cu) 및 Tin-Silver-Bismuth (Sn-Ag-Bi) 계 합금이 현재 가장 유력한 Pb-free solder로 조명되고 있다.

솔더링 동안에, 솔더합금은 용해되고 substrate와 반응하여 그 결과 접합부 계면에 금속간화합물이 생성된다. 이러한 솔더 접합부의 금속간화합물은 thermal cycling 동안에 기계적인 파단의 원인이 된다. 즉, 계면반응 현상이 전자부품 실장에 있어서 솔더접합부의 신뢰성에 직접적인 관계가 있으므로, 솔더링에 의해서 생성된 금속간화합물에 대한 지식은 매우 중요하다고 생각된다. 금속간화합물은 솔더가 용해될 때 생성되고, 열적으로 활성화될 때 시간에 따라서 그 두께가 증가한다. 과도한 금속간화합물의 성장뿐만 아니라, 금속간화합물 자체의 취약한 특성은 솔더 접합부의 신뢰성과 솔더링성에 나쁜 영향을 미친다.

일반적으로, Cu substrates와 Sn-based solder사이에는 두가지 금속간화합물, Cu_6Sn_5 (η 상)과 Cu_3Sn (ϵ 상)이 관찰된다.

Sn-Ag 솔더와 Cu substrate 사이의 계면반응에 관한 연구는 몇몇 연구자들에 의해 수행되었다. Flander 등은 Sn-Ag/Cu의 고상 시효동안의 계면반응을 조사하였고, 금속간화합물이 시간에 따라서 포물선적으로 성장한다는 것을 발견하였다. 하지만, Sn-Bi-Ag 솔더와 Cu와의 계면반응에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Sn-5Bi-3.5Ag 솔더와 Cu substrate 사이의 고상 시효동안의 Cu_6Sn_5 (η 상)과 Cu_3Sn (ϵ 상)의 성장반응에 관하여 연구하였다. 각 금속간화합물 상에 있어서의 성장속도상수(growth rate constants)가 시간과 온도의 함수로 측정되었고, 금속간화합물 성장의 활성화에너지 값이 계산되었다.

2. 실험방법

솔더 제조를 위해 순도 99.9mass% 이상인 Sn, Bi와 Ag를 사용하여 아르곤 분위기 하에서 전기저항 가열로를 사용하여 주조온도 300°C에서 1시간동안 용해하였다. 주조된 솔더재를 두께 약 1mm, 직경 6mm의 디스크 형태로 가공하였다. 본 실험에 사용된 Cu substrate 시편은 10×10×0.2mm로 절단후 10% H₂SO₄ 용액으로 산세처리하여 표면의 산화피막을 제거하였다. Cu substrate 위에 솔더 시편을 올려놓고, RMA형 플럭스를 충분히 분사후 솔더의 용점보다 40°C 높은 온도에서 시편을 제작하였다. 각각의 reaction couple은 일정한 반응 온도로 유지된 oven(±1°C)에서 시효처리 하였으며 시효 온도는 70, 100, 120, 150, 170, 그리고 200°C이고, 유지시간은 0에서 60일이었(±30분). 계면 반응동안의 금속간화합물의 성장특성을 조사하기 위하여 모든 시편의 단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 금속간화합물의 두께측정은 Image Analysis Software를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

금속간화합물은 솔더가 용해될 때 생성되고, 열적으로 활성화될 때 시간에 따라서 그 두께가 증가한다. Solder/Copper 계면에서 두 개의 금속간화합물 층, Cu_6Sn_5 (η 상)과 Cu_3Sn (ϵ 상)이 관찰되었다. 솔더측 근처에서 Cu_6Sn_5 (η 상), Cu substrate 근처에서 Cu_3Sn (ϵ 상)가 관찰되었다.

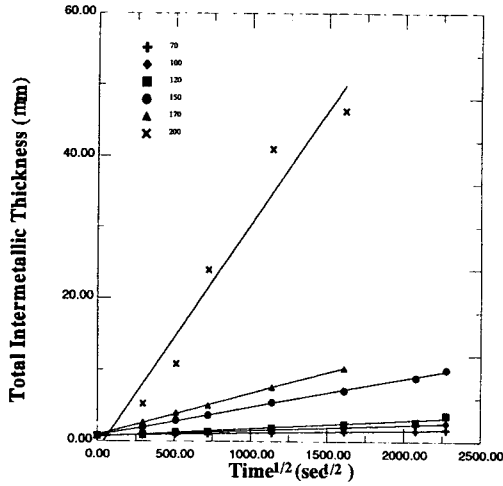


Fig. 1 Total Intermetallic layer thickness as a function of the square root of time for each of the aging temperatures.

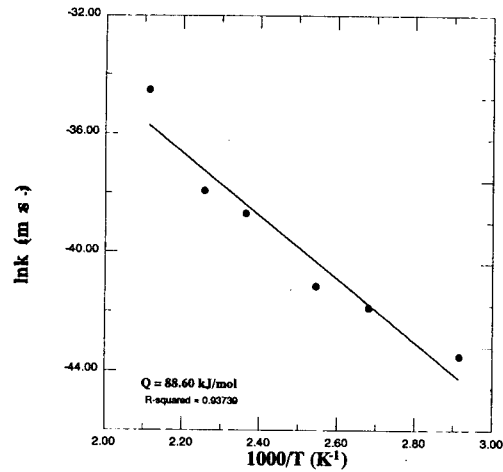


Fig. 2 Arrhenius plot for the growth of the total intermetallic layer.

Fig.1은 각각의 Aging 온도에서 시간에 따른 금속간화합물의 성장을 나타내는 그림이다. 그림에서 보면 금속간화합물의 성장이 포물선 성장 거동을 함을 알 수 있다.

Fig.2는 전체 금속간화합물의 성장에 대한 활성화 에너지 값을 구하기 위한 Arrhenius plot을 나타낸 그림이다. 전체 금속간화합물의 성장에 대한 활성화 에너지 값은 88.60 kJ/mol로 구해졌다.

4. 참고문헌

1. Paul T. Vianco, Paul F. Hlava, and Alice C. Kilgo, J. Electron. Mater, Vol. 23 (1994) pp.583-594
2. Z. M. Guan, G. X. Liu, and T. Liu, IEEE Trans. on Advanced Packaging, Vol. 23, No.4 (2000) pp.737-742
3. D. R. Flanders, E. G. Jacobs, and R. F. Pinizzotto, J. Electron. Mater, Vol. 26 (1997) pp.883-887
4. S. Choi, T. R. Bieler, J. P. Lucas, and K. N. Subramanian, J. Electron. Mater, Vol. 28 (1999) pp.1209-1215
5. P. T. Vianco, A. C. Kilgo, and R. Grant, J. Electron. Mater, Vol. 24 (1995) pp.1493-1505