열전재료에서 Sn-3.5Ag 무연솔더의 젖음계면 확산원인과 규칙에 관한 연구

Study of Diffusion Mechanism and Rule in Wetting Interface Between Sn-3.5Ag Lead-free Solder and Thermo-electronic Material

방한서, 이명우
조선대학교 항공조선공학부

1. 서론

환경조화형 에너지원이 중시받으면서 열전모듈의 개발과 응용이 활약되고 있다. 솔더링 실장기술로 조합된 BiTe 계 열전모듈은 솔더링접합부의 고신뢰성을 요구한다. 솔더링 접합부 계면의 확산은 접합부의 신뢰성에 영향을 주기 때문에 BiTe 계 열전재료와 Sn-3.5Ag 무연솔더 젖음계면의 확산원인 및 가열온도 가열시간에 대한 확산규칙의 연구는 열전모듈의 무연솔더 접합부의 신뢰성재고에 중요하다.

2. 실험재료와 방법

본 연구는 Sn-3.5Ag 공정무연솔더를 채용하였으며 그 융점은 221℃이다. 플럭스는 RMA 형을 채용하였다. 열전재료는 BiTe 계 P 형과 N 형이다. Fig.1 은 시편을 도식적으로 나타내었으며 Table1 은 열전재료와 솔더의 싸이즈를 나타내었다.

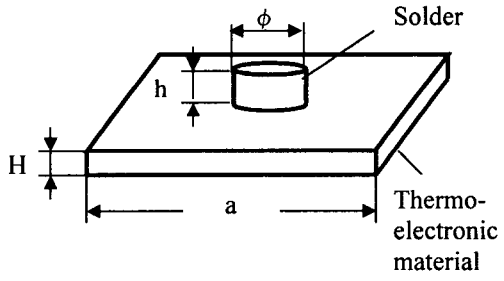


Fig.1 Schematic diagram of specimen

Table1 The size of thermo-electronic material and solder

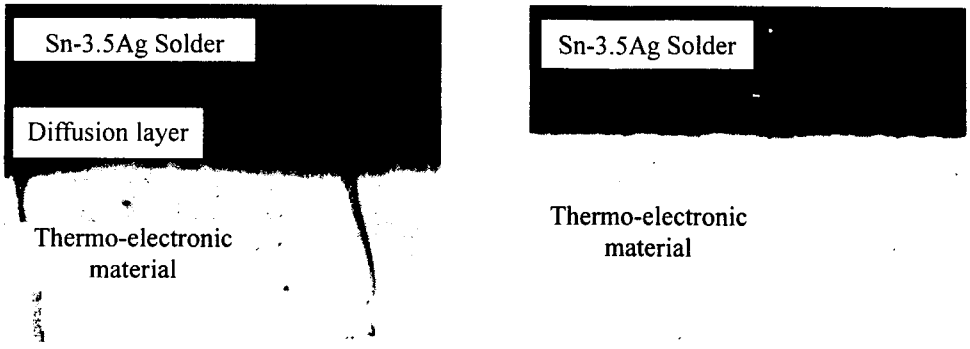
Parameters	a	H	φ	h
Size, mm	4	1	1	1

240℃×30 분 가열조건하에서 P 형 및 N 형 열전재료와 Sn-3.5Ag 무연솔더의 젖음실험을 진행한 다음 EPMA 를 이용하여 젖음계면 확산현상을 관찰하였다. XRD 를 이용하여 열전재료 모재 및 젖음계면 확산부의 조직구조를 분석하여 솔더의 확산원인을 검토하였다. 상이한 가열온도와 가열시간 조건하에서 Sn-3.5Ag 무연솔더의 주조열전재료에서 젖음실험을 진행하여 무연솔더의 확산규칙을 검토하고 Fick 의확산규칙을 이용하여 Sn-3.5Ag 공정솔더의 열전재료에서 확산활성에너지를 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 솔더와 열전재료 젖음계면 확산 거동

Fig.2 는 240℃×30 분 가열조건하에서 Sn-3.5Ag 무연솔더와 BiTe 계 열전재료의 젖음계면 반사전자 이미지를 나타내었다. Sn-3.5Ag 무연솔더와 P 형 열전재료 젖음계면에 솔더 확산층이 생성되었고 두께가 약 60μm 이지만 N 형 열전재료의 젖음계면에서는 확산이 발생되지 않았다.



(a) P type thermo-electronic material (b) N type thermo-electronic material

Fig.2 Wetting interface between Sn-3.5Ag solder and BiTe series thermo-electronic material

3.2 솔더의 확산원인 분석

Fig.3 은 열전재료 모재와 확산층의 XRD 분석 결과이다.(A, B, C, D 는 원소를 대표함) Fig.3(a) 는 N 형 열전재료모재 분석결과인데 안정한 금속간화합물로 구성되여 240℃가열조건하에서 Sn 및 Ag 와 반응하지 않는다. Fig.3(b)는 P 형 열전재료의 분석결과인데 주로 금속간화합물로 구성되었으나 소량의 A 원소가 존재함을 알수 있다. . Fig.3(c)는 솔더확산부의 분석결과인데 240℃가열조건에서 A 물질은 Sn 과 반응하여 SnA 를 생성함을 알수있다.

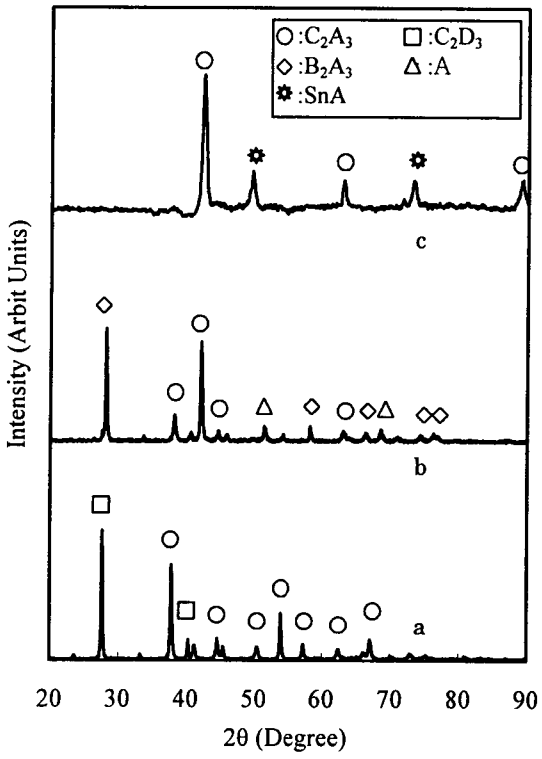


Fig.3 Results of XRD of thermo-electronic materials and diffusion layer

3.3 가열온도 및 가열시간의 젖음계면 확산에 대한 영향

Fig.4 는 240℃와 221℃가열온도하에서 Sn-3.5Ag 무연솔더와 P 형 열전재료 젖음계면 확산층 두께(t)의 제곱근에 대한 관계를 나타내었다. 분석결과로부터 확산두께(t)는 가열시간의 제곱근에 비례됨을 알수있다.

Fick's 확산규칙으로부터 솔더 젖음계면 확산층 두께와 가열시간의 관계는 아래와 같이 표시된다.

$$d = \sqrt{Dt} \qquad (1)$$

여기서 d 는 확산층 두께; D 는 확산계수; t 는 가열시간이다. 이중, 확산계수는 아래와 같이 표시된다.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \qquad (2)$$

여기서 D_0은확산상수; Q 은 확산활성에너지; k 는 Boltzmann 상수; T 는 절대온도다.

Fig.4 와 공식 (1) 로부터 D_1/D_2=4.475 이라는것을 알수있다. 이 결과와 공식 (2) 를 결합하여 Q=1.688eV ; D_0=3.846×10^{18} 라는것을 알수있다. Fig.5 는 235℃、230℃ 및 225℃가열조건하에서 Sn-3.5Ag 무연솔더와 P 형 열전재료 젖음계면 확산층 두께의 가열시간에 의한 변화를 시뮬레이션한 결과와 실험한 결과의 비교이다. 시뮤레이션결과와 실험결과는 맞물려 계산된 확산상수와 확산활성에너지가 좋은 정확도가 있음이 알려진다.

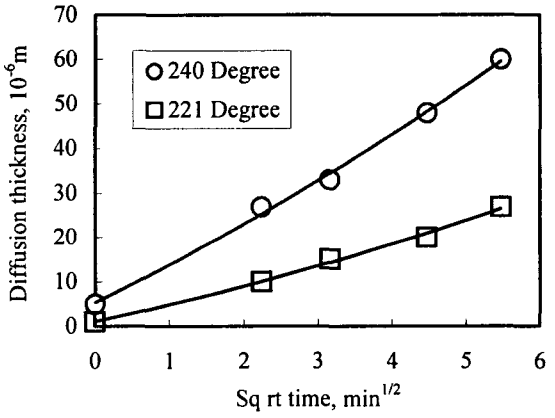


Fig.4 Relationship between diffusion thickness and heating time

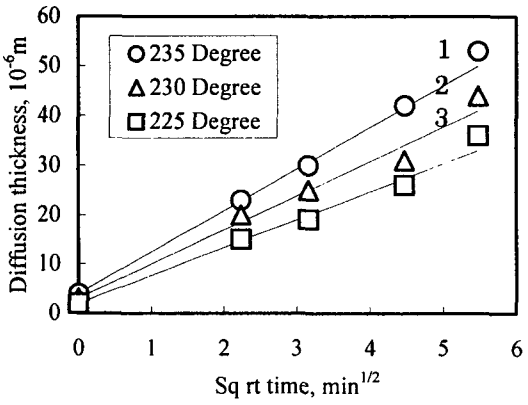


Fig.5 Compare of diffusion layer thickness between actual value and simulation value (curve1: $d = 8.35\times t^{1/2}+4$; curve2: $d= 6.90\times t^{1/2}+3$; curve3: $d=5.65\times t^{1/2}+2$)

4. 결론

(1) Sn-3.5Ag 무연솔더와 BiTe 계 P 형 열전재료 젖음계면에서 확산이 발생하는 원인은 P 형 열전재료속의 A 물질과 솔더의 Sn 이 반응하기때문이다.

(3) Sn-3.5Ag 무연솔더의 BiTe 계 P 형 열전재료에서 확산활성 에너지는 약 1.688eV 이다. 솔더의 확산을 방지하기 위하여 솔더링시 가열온도 및 가열시간을 엄격히 조절하여야한다.

참고문헌

1. Gu Yongming, Guo Yanming: The Optimizing Preparation Technology of the High Merit Figure P-type(BiXSb1-X)2Te3 Thermoelectric Materials, Journal of Shanghai University, 15-3(1999), pp30-36
2. UK Patent Application GB 2253942.2