

# Low Cost 무연 Sn-Cu-Ni 솔더와 Cu기판사이의

## TEM을 이용한 상분석과 계면반응

### TEM analysis and interfacial reaction between low cost Pb-free

### Sn-Cu-Ni solder and Cu substrate

윤정원\*, 이영호\*, 김대곤\*, 이창배\*\*, 정종만\*\*, 유충식\*\*, 정승부\*

\* 성균관대학교 신소재공학과

\*\* 삼성전기(주) R&D Center

## 1. 서 론

Sn-Pb계 솔더합금이 오랜기간동안 전자 패키징(electronic packaging) 산업에 사용되어져 왔다. 하지만, 이 Sn-Pb솔더합금 중에 포함되어 있는 Pb의 환경과 인체에 대한 유해성 때문에 Sn-Pb계 솔더를 대체할 다양한 무연(Pb-free) 솔더합금이 전세계적으로 활발히 연구되어져 왔다. 따라서, 대체 Pb-free 솔더합금은 더 신뢰성있는 기계적 특성과 환경규제에 부합되어야 한다. 유력한 Pb-free 솔더합금은 Sn이 주성분으로 구성되며, Ag, Bi, Cu와 Zn가 주요 합금화 원소이고, 그리고 미량의 In과 Sb가 첨가되어질 수 있다. 비록, 몇 가지 상업적이고 실험적인 Sn-base Pb-free솔더합금이 존재하지만, 요구되는 재료적인 특성과 뛰어난 생산성 및 가격적인 면에서 모든 조건을 만족하는 솔더합금은 찾아보기가 어려운 실정이다. 이들 제안된 Pb-free 솔더합금들 가운데, Sn-Ag-Cu계 합금이 기존의 Sn-Pb합금과 비교해 볼 때, 그 젓음성, 연성, 기계적 특성 그리고 열적인 특성면에서 유사하거나 우수한 특성을 가지고 있으므로, 가장 유력시되고 있다. 2000년에, NEMI (National Electronics Manufacturing Initiative)는 기존의 공정 Sn-Pb합금을 대체할 Pb-free 솔더로, 리플로우 공정의 경우 Sn-Ag-Cu합금을, 그리고 플로우(or 웨이브) 솔더링 공정의 경우에는 Sn-Cu합금을 추천하였다. Sn-Ag-Cu계 솔더합금은 전술한 바와 같이, 여러 가지 뛰어난 특성을 가지고 있지만, 합금에

포함된 Ag로 인하여, 가격이 상승한다는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 가격적인 측면에서, Pb-free 솔더합금은 Sn-Pb합금보다 약 2-3배 정도 비싸다. 하지만, 공정 Sn-Cu 솔더의 경우, 기존의 Sn-Pb솔더합금의 약 1.3배정도의 가격을 가지고 있다. 따라서, 솔더합금이 대량으로 사용되는 웨이브솔더링의 경우, 이 Sn-Cu솔더의 사용이 추천되어 진다. 또한, 이 Sn-Cu솔더합금에 미량의 Ni을 첨가함으로써, Sn-Pb솔더합금과 유사한 유동성을 가지는 것이 보고되었다.

일반적으로, 솔더링 공정 중 용융솔더와 PCB 혹은 기판위의 Cu 패드는 서로 접촉하고, 상호 반응을 하게 된다. 이러한 상호 반응은 솔더의 조성 및 온도, 특히 솔더의 각 구성원소와 Cu 기판과의 반응여부에 따라 결정된다. 이러한 솔더 접합부의 장기적인 신뢰성은 특히, Cu기판과 솔더 구성원소에 의해 계면(interface)에 생성되는 금속간화합물(Intermetallic compound)에 의해 크게 영향을 받게 된다. 이러한 관계되는 문제들을 해결하기 위해서는 솔더접합부의 계면반응에 대한 이해가 필수적이다. 하지만, 계면반응 생성물에 대한 분석에 있어서, 리플로우 후의 반응생성물은 그 사이즈가 매우 작기 때문에, 분석에 어려움이 있다.

따라서, 본 연구에서는 실제 삽입실장용 부품과 기판, 그리고 무연 Sn-Cu-Ni솔더를 이용하여 웨이브 솔더링을 수행한 후, 생성된 금속간화합물을 SEM, XRD 그리고 TEM으로 분석하였고, 계면 화합물의 성장 거동 및 계면반응 현상에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

무연 Sn-0.6Cu-0.05Ni 솔더가 본 연구에 사용되었다. 이 솔더 합금의 용점(Melting Point)이 DSC (Differential Scanning Calorimetry)로 측정되었다. 기판에 부품(코일)을 삽입실장한 후, 255°C의 온도에서 RMA 타입 플럭스를 사용하여 웨이브 솔더링을 수행하였다. Dipping시간은 약 5초였다. 솔더링한 후, 시편을 다양한 온도에서 열처리를 하여, 계면에 생성된 금속간화합물의 성장을 조사하였으며, SEM, XRD 그리고, TEM으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 1은 서로 다른 온도(80-150°C)에서 15일동안 열처리된 Sn-Cu-Ni 솔더와 Cu기판사이의 솔더접합부 계면의 주사 전자현미경 사진을 보여 준다. Fig. 1(a)는 웨이브솔더링 직후의 계면조직 사진으로, 계면에 생성된 금속간화합물은 EDS분석 결과,  $Cu_6Sn_5$ 였다. 또한, 80°C와 100°C의 시효온도에서는 시효시간에 관계없이 계면에 생성된 금속간화합물은  $Cu_6Sn_5$ 로 구성되었다. 120°C에서 30일, 그리고 150°C에서 시효처리 하였을 경우, 계면에는  $Cu_6Sn_5$ 와  $Cu_3Sn$ 의 두 층으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 유사한 결과가 Tu와 Thompson에 의해 보고되었다. 최근, 그들은 시효 온도의 증가에 따른  $Cu_6Sn_5$ 와  $Cu_3Sn$ 사이의 상변태에 관하여 연구하였으며, 더 높은 온도(115-150°C)에서  $Cu_3Sn$ 상이 생성되고 성장함을 보고하였다. 비록,  $Cu_3Sn$ 상이 낮은 시효 온도와 짧은 시효처리 시간에서는 관찰되지 않았지만, 선행된 TEM연구에 의하면, 솔더링동안에  $Cu_3Sn$ 이 생성된다고 알려져 있다. 이  $Cu_3Sn$ 상은 아마도, SEM의 제한된 분해능 (spatial resolution) 때문에 낮은 온도와 짧은 시효시간의 시편에서는 관찰되지 않는 것으로 보고되고 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 시효 조건(온도 & 시간)이 가혹해 짐에 따라, 계면에 생성된 금속간화합물층의 두께는 증가하였으며, 그 층의 형상도 초기의 요철이 심한 형태에서 점차 평활한 계면으로 변화함을 알 수 있었다. 150°C에서 60일동안 시효 처리시, 계면에 형성된 전체 금속간화합물층의 두께는 11.5 $\mu$ m였다.

Fig.2는 Sn-Cu-Ni/Cu기판의 솔더접합부 계면의 STEM image를 나타낸다. EDS분석결과, 1번 부분은 기판인 Cu였고, 2번부분은 74.86 $\pm$ 0.02at%의 Cu와 24.14at%의 Sn으로 구성된  $Cu_3Sn$ 이었다. 그리고, 3번 부분은 49.96 $\pm$ 1.28at%Cu-4.35 $\pm$ 0.56at%Ni-45.69 $\pm$ 0.72at% Sn으로 구성된  $(Cu,Ni)_6Sn_5$ , 그리고 4번부분은 54.11 $\pm$ 2.12at%Cu-45.89 $\pm$ 1.14at%Sn으로 구성된  $Cu_6Sn_5$ 로 분석되었다. 본 실험의 연구결과, 비록 층의 구분은 어렵지만, 계면의 Cu기판 쪽에  $Cu_3Sn$ 이 생성되어 있음을 EDS분석 결과, 확인할 수 있었다. 또한, 3번 부분의 Ni이 포함된  $(Cu,Ni)_6Sn_5$  금속간화합물이 생성되었음을 알 수 있는데, 이는 솔더 조성내에 포함된 Ni이 Cu와 전율고용체를 형성함에 따른 화합물로 사료된다. 이 금속간화합물 내에 Ni은 약 4.35at%정도의 미량이 포함되어 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서, Sn-Cu-Ni솔더와 Cu기판사이의 계면에 형성된 금속간화합물의 분석과 그 계면 화합물의 성장 거동에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 웨이브 솔더링후 서로 다른 시효온도에서 열처리한 결과, SEM분석으로는 as-soldered, 80, 그리고 100°C에서 열처리한 경우, 계면에 형성된 금속간화합물은  $Cu_6Sn_5$ 였고, 120°C에서 30일, 그리고 150°C에서 시효처리 하였을 경우, 계면에는  $Cu_6Sn_5$ 와  $Cu_3Sn$ 의 두 층으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

2) TEM분석 결과, 낮은 시효온도에서도 계면에는  $Cu_6Sn_5$ 와  $Cu_3Sn$ 의 두 층으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었고, Ni이 포함된  $(Cu,Ni)_6Sn_5$  금속간화합물이 생성되었음을 확인하였다.

3) 150°C에서 60일동안 시효 처리시, 계면에 형성된 전체 금속간화합물층의 두께는 11.5 $\mu$ m였다.

## 후 기

본 연구는 성균관대학교 기술혁신센터 (과제번호: 2002-7)의 지원하에 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. B. Lee, S. B. Jung, Y. E. Shin and C. C. Shur : Mater. Trans. 42 (2001) 751.
2. K. Suganuma : Current Opinion Solid State Mater. Sci., 5 (2001) 55.
3. J. W. Yoon, C. B. Lee and S. B. Jung : Mater. Trans. 43 (2002) 1821.
4. D. R. Flanders, E. G. Jacobs and R. F. Pinizzotto : J. Electron. Mater., 26 (1997) 883.
5. C. W. Hwang, J. G. Lee, K. Suganuma and H. Mori : J. Electron. Mater., 32 (2003) 52.
6. K. N. Tu and R. D. Thompson : Acta Metall. 30 (1982) 947.
7. J. W. Yoon, C. B. Lee and S. B. Jung : Mater. Sci. and Tech. 19 (2003) (in press).
8. J. W. Yoon, C. Y. Lee, C. B. Lee, C. S. Yoo and S. B. Jung : Z. Metallkd. 94 (2003) 4 (in press).
9. 유충식, 정종만, 김진수, 김미진, 이종연, 한국마이크로 전자 및 패키징 학회, 8 (4) (2001) 47.
10. J. W. Yoon, C. B. Lee, D. U. Kim and S. B. Jung : Metals and Materials Int. 9 (2003) 193.

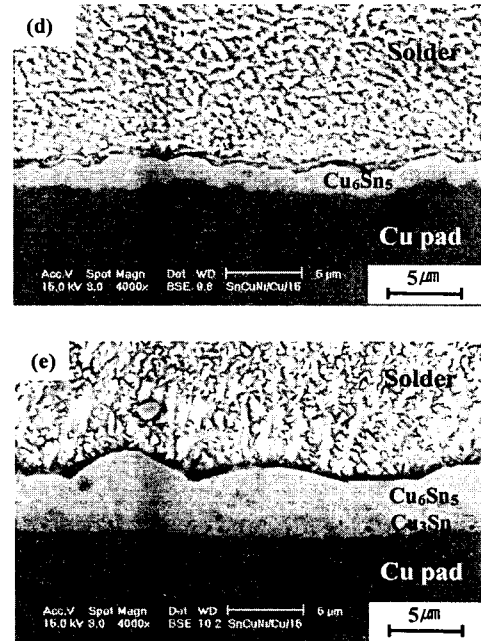
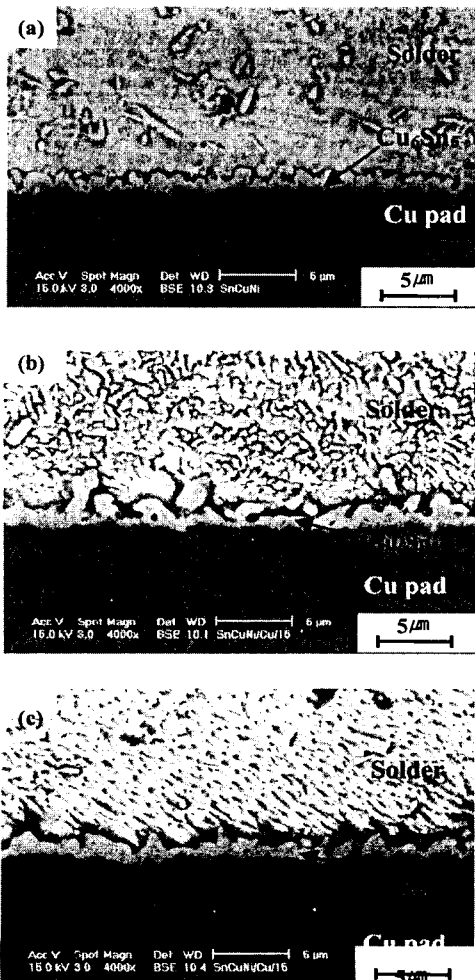


Fig. 1 SEM micrographs of a Sn-Cu-Ni/Cu interface after aging for 15days at ; (a) as-soldered, (b) 80°C, (c) 100°C, (d) 120°C and (e) 150°C.



Fig. 2 STEM micrograph of a Sn-Cu-Ni/Cu interface aged at 120°C for 6days.