

Qualitative Raman Spectroscopic Study of Oxidatively Purified Single-Walled carbon Nanotube Soot

Jeungchoon Goak, Jong Hun Han*, Naesung Lee†

Faculty of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University;

*NT based Information & Energy Storage Research Center, Korea Electronics Technology Institute
(nslee@sejong.ac.kr†)

Raman spectroscopy is a simple, fast, and non-destructive technique to determine characteristics of structurally featuring crystalline and amorphous carbon phases, including the diameters and electronic types of individual SWCNTs. Raman spectra of graphite-like carbon materials show two prominent modes, G peak around 1500~1600 cm^{-1} and D peak around 1250~1450 cm^{-1} . As suggested in many previous studies, the peak intensity ratio of the D- and G-bands can be dominantly used as a measure to quantify the relative SWCNT fraction and to evaluate the efficiency of purification. SWCNT soot produced by arc discharge contains a significant amount of impurities such as amorphous carbon nanoparticles and metallic catalyst particles mostly encapsulated by carbonaceous nanoparticles (mainly composed of a few graphene inner layers and a thick amorphous carbon outer layer), as well as SWCNTs. Most appropriate is the production of highly pure SWCNTs free of such impurities, but in reality always comes the invaluable together with dirt. In this study, the SWCNT soot produced by arc discharge was analyzed in a powder form by using Raman spectroscopy. Prior to analysis, the SWCNT soot was subject to ultrasonic homogenizing in ethanol to make sure of reliable spectra. The homogenized soot was analyzed in five different positions to obtain its overall property, which was expressed by a mean value and a standard deviation. We conducted temperature-controlled thermal oxidation (TTO) experiments at an incremental temperature interval to monitor the extent of the purification, which was indicated by variation of D-and G-bands. Upon the TTO experiments, the intensity ratio of D- and G-bands exponentially reduced at a higher oxidation temperature. This study also investigated the peak positions, line widths, and relative intensities of D, G⁻, and G⁺ peaks for a series of oxidized samples. Conclusively, a ratio of G⁻ and G⁺ peak intensities seems to offer much information during thermal oxidation, compared to the intensity ratio of D- and G-bands. Other tools such as TGA are necessarily engaged as well, to confirm the validity of the Raman spectroscopy in the material assessment of SWCNT soot upon purification.

Keywords: Raman spectroscopy, Single-walled carbon nanotube, Thermal oxidation, Purification

다양한 조성의 주석-은-구리 합금계 무연 솔더볼과 무전해니켈, Cu-OSP (Organic Solderability Preservative) 금속 패드와의 계면 반응 및 솔더볼 벌크의 기계적 물성

박용성, 권용민, 손호영, 백경욱†, 문정탁*, 강경인*, 정병욱*

한국과학기술원; *엠케이전자

(kwpaik@kaist.ac.kr†)

전자 패키지의 접속 재료로서 사용되는 솔더볼은 주로 공정조성의 납-주석 합금을 많이 사용하여 왔으나, 납의 유독성으로 인해 세계적으로 납의 사용에 관한 규제가 강화됨에 따라 납을 사용하지 않은 무연 솔더볼의 사용이 급격히 증가하고 있다. 솔더 접합을 하기 위해서는 기본적으로 낮은 용점이 요구되므로 무연 솔더볼은 주석을 기본으로 하고 여기에 합금 원소들을 첨가하여 솔더 볼의 특성을 개선하고 있다. 현재까지 다양한 종류의 무연 솔더에 대해 많은 연구가 진행되었으며, 솔더의 용점, 젖음성, 신뢰성 등을 고려할 때 주석-은 합금이 종합적으로 좋은 특성을 나타냄이 보고되었다. 특히 피로파괴 특성의 경우에는 납-주석 합금보다 우수한 성질을 가지고 있으며, 또한 여기에 구리를 첨가할 경우 용점이 더 낮아짐과 동시에 젖음성 및 강도가 더욱 개선되므로 주석-은-구리의 3원계 합금이 유력한 무연솔더로 주목받고 있다.

주석-은-구리 합금 무연 솔더의 경우 사용 용도에 따라 다양한 조성의 솔더볼이 사용되고 있다. 솔더 내 은이나 구리의 함량을 변화시키거나 제 3의 합금원소를 첨가하여 조성을 변화시키게 되는데, 이에 따라 접합 공정 중 접속 단자의 금속과 반응해 형성하는 금속간 화합물의 종류 및 형태가 달라지게 되고 뿐만 아니라 솔더 벌크의 기계적 물성 또한 변화하게 된다. 이로 인한 차이가 최종적으로 신뢰성에 영향을 미칠수가 있기 때문에 다양한 조성의 솔더와 금속 패드와의 계면 반응 시 형성되는 금속간 화합물 및 솔더 벌크의 물성에 대해 확인하고 그 원인을 규명하는 것이 중요시 된다.

본 연구에서는 주석-은-구리 합금 무연 솔더에서 은의 함량을 1~3wt%로 변화시키고 Ge, Ni, Sb, P의 합금 원소를 첨가한 솔더에 대하여 무전해니켈과 Cu-OSP(Organic Solderability Preservative) 금속 패드와의 계면 반응 및 솔더 벌크의 물성에 대해 알아보았다.

솔더와 무전해니켈과의 계면 반응 시 니켈과 주석의 반응으로 인해 남게되는 여분의 P가 무전해니켈과 금속간 화합물 계면에 축적되어 P-rich Ni layer라는 층이 형성되는데 Sb이 첨가된 솔더의 경우에는 다른 솔더에 비해 매우 얇은 P-rich Ni layer를 가지는 것으로 확인되었다. Cu-OSP와의 계면 반응 시에는 Ni, Ge이 포함된 솔더가 다른 솔더와는 다른 IMC 형태를 나타내었으며 추가 고온 열처리 시에는 Cu₃Sn IMC가 다른 솔더에 비해 얇게 형성되는 차이점을 보였다.

솔더 벌크의 기계적 물성은 ball shear test와 hardness test를 통하여 알아보았다. 미량의 합금원소에 따른 영향은 거의 나타나지 않았고 솔더 내 은의 함량이 많을수록 두 테스트에서 모두 높은 값을 나타내었다. 이는 솔더 내 은이 리플로우 시 주석과 반응하여 솔더 벌크 내에 Ag₃Sn IMC를 형성하게 되는데 은 함량이 많아짐에 따라 Ag₃Sn의 석출이 보다 많이 발생하여 솔더 벌크가 보다 강화되는 효과를 나타낸다.

Keywords: 패키지, 무연솔더, 금속간화합물