

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 22, No. 1, March, 1989

(연구논문)

## Sn/Cu 및 Sn/Ni 계면에서 금속간화합물의 형성 및 성장에 관한 연구(I): 금속간화합물의 생성, 성장반응 및 속도론

김 용 혁 · 이 성 래

고려대학교 금속공학과

## A Study of Intermetallic Compound Growth in the Sn/Cu and Sn/Ni Couples(I): Intermetallic Compound Formation and Growth Kinetics

Yong-Hyuck Kim and Seong Rae Lee

Department of Metallurgical Engineering

College of Engineering, Korea University

Seoul, Korea 136-701

The intermetallic compound formation, growth reactions, and growth kinetics as functions of the aging temperatures, time, and the condition of substrate have been investigated in the Sn/Cu and Sn/Ni bimetal couples.

The  $\eta$ -phase ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) and  $\delta$ -phase ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ) were only found to grow at 20 and 70°C in the Sn/Cu and Sn/Ni bimetallic couples respectively. Above that temperatures, all other compounds were formed in sequence of high Sn content phase and the metastable phase  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$  was formed at aged 200°C.

The activation energy for the growth of intermetallic compounds was 14.7Kcal/mole in the Sn/Cu interface and 26.7Kcal/mole in the Sn/Ni interface.

### 1. 서 론

두 금속의 접합 계면에서 금속간 화합물의 형성 및 성장의 초기 단계에서 하나 또는 그 이상의 열역학적으로 안정한 상들이 형성되지 않거나 준안정한 상들이 형성되는 경우가 빈번히 있다. 특히 박막의 계면에서는 박막의 열적안정성의 저하로 비교적 저온에서 확산이 일어나며[1-5], 박막의 체적에 비해 표면적 및 계면의 영향이 크고[6], 피복 방법의 특성에 따라 준안정상 및 결합밀도가 높으

며, 마지막으로 박막에는 상당한 응력이 존재하는 등의 특징을 갖고 있다. 그러므로 박막 및 소지금속 계면에서의 금속간 화합물의 생성 및 성장은 평형상태도로서 예측할 수 없는 준안정상의 생성, 몇몇 평형상의 부재 또는 생성후 소멸, 상온에서 매우 빠른 확산 등의 현상들이 나타난다.

Sn/Cu, Sn/Ni의 계면은 인쇄회로기판 등에서 흔히 찾아볼 수 있으며 납땀능(solderability)를 부여하기 위하여 Sn을 전착 또는 dipping하여 판매한다. Sn/Cu계면에서는 상온에서도 상호확산이 일어나

지속적으로 금속간 화합물이 성장한다[3, 4]. 금속간화합물의 성장으로 납땀능의 저하, 납땀의 분리 및 저항의 변화를 유발시킨다[7-11]. 이러한 상호 확산을 억제하고자 Cu와 Sn층 사이에 Ni을 피복시킨다. Cu와 Ni은 전율 고용체를 이루므로 금속간 화합물이 형성되지 않으나 Sn/Ni 계면에서 금속간 화합물이 형성되어 위에서 언급한 동일한 문제를 야기시킨다. 따라서 본 연구에서는 제 1편에 Sn/Cu 및 Sn/Ni 계면에서 금속간화합물의 생성, 성장 과정 및 성장속도를 고찰하고 제 2편에서는 이에 따르는 sheet resistance와 납땀능의 변화에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

소지금속으로는 99.9% Cu와 99.9% Ni을 사용하였고 양극금속은 99.5% Sn을 사용하였다. 소지금속은 전착전에 emery paper 1200까지 단계별 연마한 후 첫째 전해연마, 둘째 전해연마 후 1M HCL 용액에서 초음파 세척하여 표면 산화물을 제거하여 활성화 시켰으며, 세째 전해연마후 1M HCl + SiC 용액에서 초음파 세척하여 활성화 시키는 등 세가지의 표면조건으로 준비하였다.

위와같이 준비된 소지에 산성 tin fluoborate-용액을 사용하여 Sn을 1 $\mu$ m, 3 $\mu$ m, 5 $\mu$ m의 두께로 변화시켜 전착시켰으며 이때 전착조건은 표 1에 나타내었다. 각 조건별로 전착된 시편은 100mTorr의 진공하에서 20 $^{\circ}$ C에서는 81일간, 70 $^{\circ}$ C에서는 400시간, 100 $^{\circ}$ C에서는 225시간, 150 $^{\circ}$ C에서는 25시간 200 $^{\circ}$ C에서는 9시간까지 단계별로 시효하여 금속간 화합물을 형성시켰다. 열처리한 시편은 X-선회절기로서 형성된 상의 확인 및 시효시간별 생성된 상의 상대적 양을 적분강도로서 측정하였다. X-선은 Cu K- $\alpha$ , filter는 Ni을, 가속전압은 35KV 전류는 10mA의 조건으로 사용하였다.

Table 1. Condition of Electrodeposition

PH	< 0.2
Temperature	Room Temp.
Cathode Current Density	3.5A/dm <sup>2</sup>
Electrode distance	10 cm

전체 금속간화합물의 두께는 단면을 취하여 현미경으로 측정하였으며 생성된 화합물층의 두께가 일정치 않았으므로 최소한 20회 이상 측정하여 최대값과 최소값을 버리고 평균값을 구하였다.

## 3. 연구 결과

### 3-1. 상분석 결과

#### Sn/Cu 계

Cu-Sn 상태도에 의하면 상온에서 안정한 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>( $\eta'$ ) 및 Cu<sub>3</sub>Sn( $\epsilon$ )상이 존재한다. Sn/Cu계의 70 $^{\circ}$ C에서 단계별 시효한 시편의 상분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 온도 이하에서는 Sn함량이 더 풍부한  $\eta'$  상만이 형성되었으며  $\epsilon$  상은 형성되지 않았다. 20 $^{\circ}$ C에서는 금속간화합물의 성장속도가 느리므로 81일이 지난 후에도 반응하지 않은 Sn이 다량 존재하였다. 즉 70 $^{\circ}$ C 이하에서는  $\eta'$  상만이 생성 성장하며 -2 $^{\circ}$ C에서도 성장함이 관찰되었다[4].

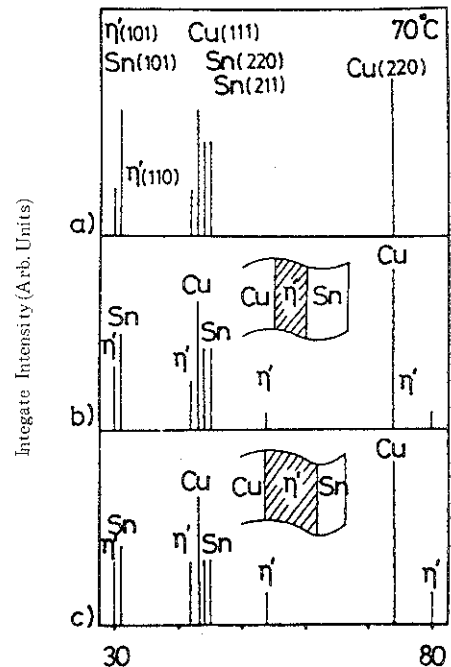


Fig.1. X-ray diffraction pattern and schematic cross-sectional layer diagram of intermetallic compound formation and growth processes in Sn/Cu system. Aged at 70 $^{\circ}$ C for a) 25hrs b) 100 hrs, and c) 400hrs.

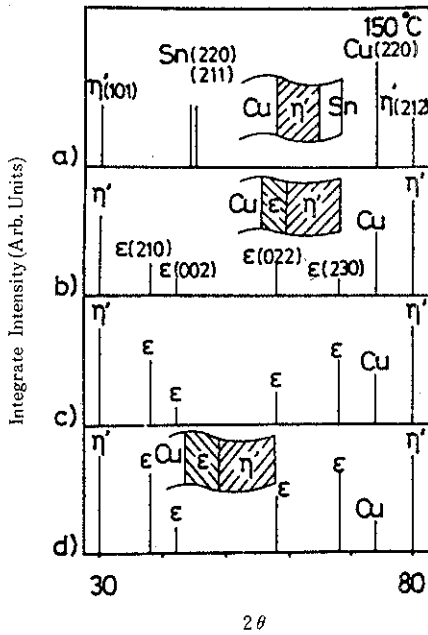


Fig.2. X-ray diffraction pattern and schematic cross-sectional layer diagram of intermetallic compound formation and growth processes in Sn/Cu system. Aged at 150°C for a) 1 hr b) 4 hrs, c) 9 hrs, and d) 25 hrs.

Fig. 2는 150°C에서 단계별 시효한 시편의 상분석 결과이다. 100°C에서는 25시간까지 η'상만이 성장하다가 이후부터는 ε상이 새로이 형성되어 η'상과 함께 성장한다. 150°C에서는 4시간 이후부터 ε상이 Cu소지와 η'상 계면에서 형성되어 성장한다. ε상의 형성은 η'상이 두꺼워짐에 따라 Sn의 확산이 어려워지고 Cu와 η'상 계면에서 상호 확산에 의해 Cu의 함유물이 큰 ε상이 형성 되어진다.

Fig.3는 200°C에서 열처리한 시편의 상분석 결과를 도시하였다. 200°C에서 1시간 유지시켰을 때 200°C 이하의 온도에서 관찰되던 η'상이 관찰되지 않았으며 ε상 및 평형상태도에 존재하지 않는 격자상수  $a=17.98\text{\AA}$  인 cubic 결정구조의 Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> 상(앞으로 d상으로 표기 함)이 관찰 되었다. 이 상은 고온상인 Cu<sub>3</sub>Sn(δ)상과 유사한 것으로 350°C 이상에서 안정한 상이나 본 연구에서는 200°C에서 형성되어 상온으로 서냉하여도 존재하였다.

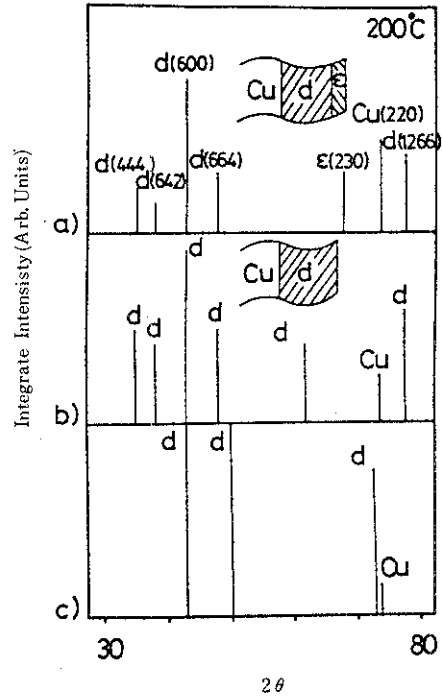


Fig.3. X-ray diffraction pattern and schematic cross-sectional layer diagram of intermetallic compound formation and growth processes in Sn/Cu system. Aged at 200°C for a) 1hr b) 4hrs, and c) 9 hrs.

200°C에서는 각 원자들의 확산 속도가 비교적 빠르므로 초기에 Cu의 Sn으로의 빠른 확산에 의해 η'상이 형성된 후 Sn의 Cu 계면으로의 확산량이 줄어들면서 ε상이 η'상을 소모하며 성장하게 되며 η'상이 다 소모되고 나면 ε상을 소모하면서 d상이 성장하게 된다. 200°C에서 4시간 유지시키면 d상만이 남는다.

시효온도에 따라 시간별 금속간 화합물의 생성과정을 종합적으로 나타내면 다음과 같다.

즉  $\text{Sn/Cu} \rightarrow \text{Sn}/\eta'/\text{Cu} \rightarrow \text{Sn}/\eta'/\text{Cu}$  70°C 이하

$\text{Sn/Cu} \rightarrow \text{Sn}/\eta'/\text{Cu} \rightarrow \text{Sn}/\eta'/\epsilon/\text{Cu} \rightarrow \eta'/\epsilon/\text{Cu}$  150°C

$\text{Sn/Cu} \rightarrow \eta'/\epsilon/\text{Cu} \rightarrow \epsilon/d/\text{Cu} \rightarrow d/\text{Cu}$  200°C

Sn/Ni 계

Ni-Sn 상태도에 의하면 상온에서 안정한 상은 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>(δ), Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>(γ) 및 Ni<sub>3</sub>Sn(β)들이다. Fig. 4은 Sn/Ni계의 70°C에서 단계별 시효후 상분석 결과이다.

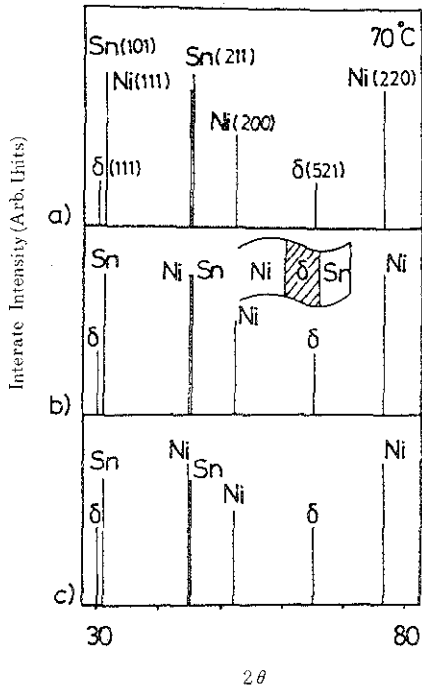


Fig.4. X-ray diffraction pattern and schematic cross-sectional layer diagram of intermetallic compound formation and growth processes in Sn/Ni system. Aged at 70°C for a) 25 hr b) 100hrs, c) 400 hrs.

이 온도 이하에서는 장기간 시효하더라도  $\delta$ 상만이 생성된다. 그러나 성장속도가 매우 느리므로 81일이 경과된 후에도 다량의 Sn이 남아 있었다. Fig. 5에 150°C에서 단계별 시효시킨 상분석의 결과이다. 초기에 우선적으로  $\delta$ 상만이 형성되어 성장하며 이상이 어느정도 성장한 후  $\gamma$ 상이  $\delta$ /Ni 계면에서 생성하여  $\delta$ 상을 소모하며  $\gamma$ 상이 성장한다. 이는 전술한 바와 같이  $\delta$ 상이 두께워 짐에 따라 Sn의 확산이 늦어져  $\delta$ /Ni 계면에서 상호확산에 의해 Ni 함량이 더 풍부한  $\gamma$ 상이 형성되기 때문이다.

200°C에서는 초기부터  $\delta$ ,  $\gamma$  그리고  $\beta$ 상이 동시에 관찰되었다. (Fig. 6), 시효시간이 경과함에 따라  $\delta$ 상은 감소하고  $\gamma$  및  $\beta$ 상은 증가하였다.  $\gamma$ 상은  $\delta$ 상을 소모하며 성장하며  $\delta$ 상이 모두 소모되고 나면  $\gamma$ 상이 소모되며  $\beta$ 상이 성장한다. 이상의 결과를 종합하여 다음에 표시하였다.

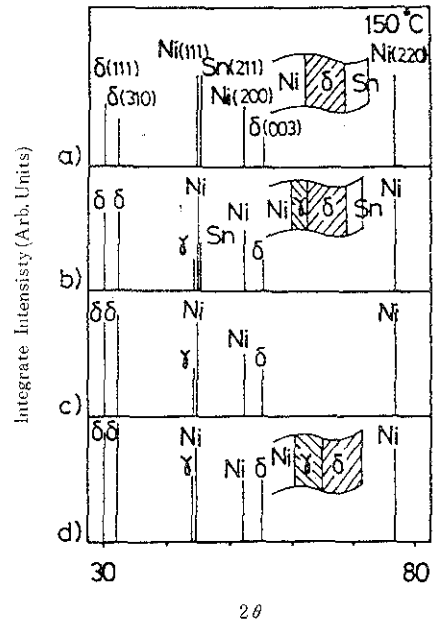
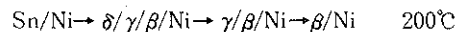
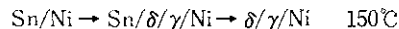


Fig.5. X-ray diffraction pattern and schematic cross-sectional layer diagram of intermetallic compound formation and growth processes in Sn/Ni system. Aged at 150°C for a) 1hr b) 4hrs c) 9hrs, and d) 25hrs.



$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\gamma'$ )와  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ( $\delta$ ) 상이 Cu-Sn 계와 Ni-Sn 계의 평형상중 70°C 이하에서 유일하게 생성된 안정한 상이다. 70°C 이상의 온도에서는 평형상태도에 존재하는 모든 금속간 화합물이 성장했으며 나중에 형성된 상들은 Cu와 Ni이 더 풍부한 상들 순으로 형성되었다. 200°C에서는 준안정상인  $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_{11}$  상이 형성되었다.

### 3-2. 금속간 화합물의 성장속도

Fig. 7에 시간에 따르는 금속간 화합물의 두께 변화를 나타냈다. Sn/Cu, Sn/Ni계 모두 200°C에서 9시간 유지시켰을 때 44  $\mu\text{m}$ 의 금속간 화합물이 형성되었다. 그러나 150°C에서 25시간 유지시켰을 때 Sn/Cu계는 2.8  $\mu\text{m}$ , Sn/Ni계는 1.3  $\mu\text{m}$ 의 금속간 화합물이 성장하였으며 100°C에서 225시간 유지시켰을 때 Sn/Cu계는 2.6  $\mu\text{m}$ , Sn/Ni계는 0.6  $\mu\text{m}$ 의 금

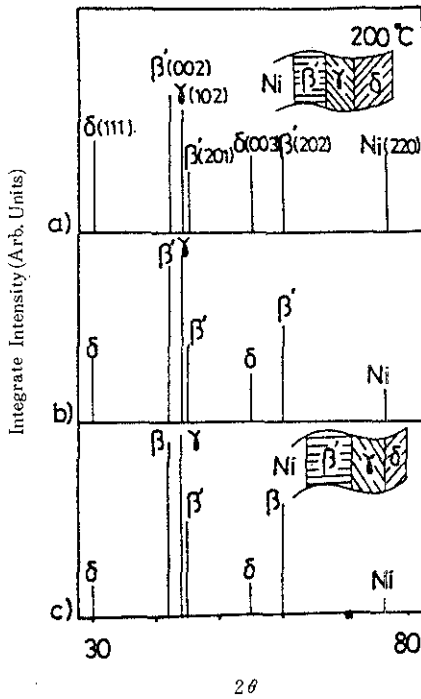


Fig.6. X-ray diffraction pattern and schematic cross-sectional layer diagram of intermetallic compound formation and growth processes in Sn/Ni system. Aged at 200°C for a) 1hr b) 4hrs, and c) hrs.

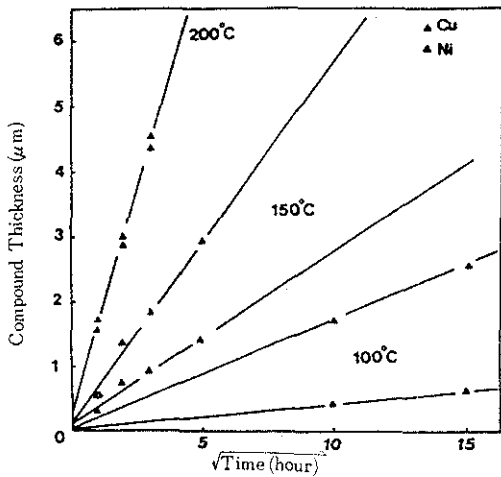


Fig.7. Intermetallic compound growth rates as a function of temperature in Sn/Cu and Sn/Ni systems.

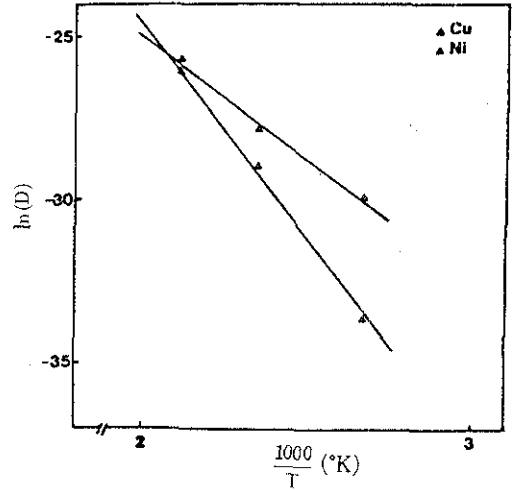


Fig.8. Arrhenius plot of compound growth rate in Sn/Cu and Sn/Ni systems.

속간 화합물이 형성되어 있었다. 이러한 자료를 근거로 Fig. 8에 Arrhenius plot을 나타냈다. 금속간화합물 성장에 필요한 활성화 에너지를 계산해 보면 Sn/Cu 계는 14.7Kcal/mole, Sn/Ni 계는 26.7Kcal/mole 이다. 이러한 값은 Olsen[11] 등의 보고와 유사한 값이다. 그에 의하면 δ상의 성장에 필요한 활성화에너지는 36.8Kcal/mole이며 γ'상의 성장에 필요한 활성화에너지는 17.1Kcal/mole, E 상은 15.4Kcal/mole 이다. 이 자료로부터 고온에서는 Sn/Ni 계의 금속간 화합물 성장속도가 더 크지만 저온에서는 반대로 Sn/Cu 계의 성장속도가 Sn/Ni계의 성장속도보다 큰 것을 알 수 있다. 즉 190°C 이하의 온도에서는 Sn/Ni 금속간 화합물의 성장속도가 Cu/Sn에 비해 느림이 관찰되었다. 이와 같은 결과를 볼 때 인쇄회로 기판에서 Sn과 Cu의 사이에 Ni층을 확산장벽으로 사용하여 금속간 화합물 형성을 억제하는 데는 효과를 볼 수 있다.

#### 4. 고 찰

A금속과 B금속을 접합시켜 확산쌍으로 반응시 새로운 AB상이 생성되는 경우 초기 A/B의 계면에서 A/AB/B의 두께 또는 그 이상의 계면이 형성되므로 표면에너지 증가를 동반한다. 일반적으로 새로운 상의 생성으로 계의 에너지를 감소시키는 구

동력으로서의 자유에너지와 새로운 상의 형성으로 계의 에너지를 증가시키는 계면에너지가 항상 상충하게 된다. 고전적 핵생성 이론에서는 위의 두 에너지에 의해 핵생성에 필요한 활성화에너지가 결정된다.

확산쌍에서 금속간 화합물의 핵생성은 위에서 언급한 고전적 핵생성 이론의 열역학적 안정조건 또는 생성상의 결정구조의 단순성 등의 요인보다 더욱 중요하게 영향을 미치는 요인에는 화학포텐셜 구배를 포함하여 생성상과 존재하는 상과의 계면에서 격자상합에 의한 탄성변형에너지 등이다. 이들은 모두 계의 에너지를 증가시키게 되며 이로 인해 에너지 허용 범위에서 생성상의 두께가 그 상의 임계핵 두께 이하로 되어 핵생성 및 성장이 유보될 수 있다. 이러한 요인들은 확산쌍에서 금속간 화합물의 생성 및 성장의 현상을 이해하는데 중요하다.

Cu-Sn 계에서 상온에서 안정한  $\eta'$  및  $\epsilon$  상 중에서 70°C 이하의 온도에서는  $\eta'$  상만이 생성 성장한다. 그 이상의 온도에서는 Cu/ $\eta'$  계면에서  $\epsilon$  상이 생성되어  $\eta'$  상을 소모하며 성장하게 된다. 이 두 상이 동시에 성장하지 않고 차례로 생성되는 현상은 귀금속, 천이금속 또는 2가 금속들과 다가금속 사이에서 흔히 볼 수 있으며 그 대표적인 예로서 Pd/Ge, Pd/Si 등의 silicide를 형성하는 계들이다[14]

$\eta'$  상은 186°C에서  $\eta$  상으로 변태되며[12]  $\eta$  상의 구조는 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>와 같은 NiAs형의 B81구조로  $a=4.190$  Å,  $c=5.086$  Å ( $c/a=1.214$ )의 격자상수를 갖는 것으로 확인되었으며  $\eta=\eta'$  변태는 단순 초격자=장주기 초격자로서 저온 규칙상인  $\eta'$ 은 고온 규칙상인  $\eta$ 의 장주기 초격자로 되어 있다[12, 13].  $\epsilon$  상은 orthorhombic 규칙격자로서  $a=5.516$  Å,  $b=38.160$  Å 그리고  $c=4.329$  Å를 가지며 작은 orthorhombic ( $a=5.516$ ,  $b=4.77$ ,  $c=4.33$  Å) 격자의 장주기 초격자로 구성되어 있다[13]. 규칙격자인  $\eta'$  상이 성장하는 데는 Cu와 Sn의 비율이 정확히 맞고 각원자의 격자위치가 고정되어야 하므로 각원자들의 재배열이 빠른 속도로 이루어져야 한다. Cu의 빠른 침입형 확산에 의해 Sn으로 이동되며(3, 4)  $\eta'$  상은 계면 율속으로 성장하는 것으로 보고되고 있다[14]. 그러므로  $\eta'$  규칙상은 Cu가 Cu/ $\eta'$  계면에서 Sn/ $\eta'$  계

면으로 확산되어 생성 성장한다.

$\eta'$  상의 성장은 Sn의 flux 보다 Cu의 flux가 주된 역할을 하며  $\eta'$  상은 과량의 Cu(또는 과량의 공공)를 갖고 있으며 규칙 NiAs구조는 비교적 상긴 구조로써 Cu원자의 배위수가 Sn의 배위수보다 많으므로  $\eta'$  상내에서 Cu의 확산이 빠르다[4].  $\epsilon$  상은 Cu/ $\eta'$  계면에서 확산율속에 의해  $\eta'$  상을 소모하며 성장하므로  $\eta'$  상의 소모 속도도 parabolic rate law를 따른다[14].

상온에서  $\epsilon$  상이 형성되지 않는 것은 핵생성 구동력이 적은 이유보다는 핵생성 임계에너지를 증가시키는 계면에너지 및 Cu와  $\eta'$ 의 계면에서의 탄성변형에너지에 의해 100°C 미만에서는 핵생성 조건을 충족시키지 못하는 것으로 생각된다. 반응열을 비교하면  $\epsilon$  상은  $-7.2$  Kcal/mol[15]이고  $\eta'$  상은  $-18.5$  Kcal/mol[12]로서 일반적으로 확산쌍에서 반응열이 적은 상일수록 핵생성에 유리하다는 보고가 있다[17].

Sn/Ni계에서도 70°C 이하에서는 Ni, Sn<sub>4</sub>( $\delta$ ) 상만이 형성되고 다른  $\gamma$  및  $\beta$  상은 형성되지 않는다. 결정구조적 측면에서 보면  $\delta$  상은 monoclinic 구조로 단위정당 14개의 원자를 포함하고 있어 hexagonal 구조인  $\gamma$ 나  $\beta$ 보다 복잡한 구조를 이루고 있으나 생성열의 경우  $\delta$  상은  $-56.3$ ,  $\gamma$ 는  $-46.1$ , 그리고  $\beta$ 는  $-24.6$  Kcal/mole[15]로써  $\delta$  상이 가장 적은 값을 갖고 있으며 엔트로피 값도 가장 크므로 열역학적으로 가장 안정한 상이다.

## 5. 결 론

Cu 및 Ni 소지에 Sn을 전착시켜 시효온도, 시효 시간 및 소지의 표면조건에 따르는 계면에서 금속간 화합물의 생성, 성장반응 및 성장속도에 대한 연구를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 70°C 이하의 온도에서는 Cu<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>( $\eta'$ ) 그리고 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>( $\delta$ )의 단상만이 형성되었는데 이는 이 온도 영역에서 두 상의 생성열이 가장 적은 값을 가지므로써 열역학적으로 가장 안정한 상들이다.
2. 100°C 이상에서는 상태도에 존재하는 상온에서 안정한 모든 상이 Sn이 풍부한 상부터 차례로 형성 성장되며 Sn이 고갈된 후 부터는 Sn이 풍부

한 상부터 소멸되어 Cu나 Ni함량이 높은 상이 우선적으로 성장한다. Sn/Cu에서는 200°C에서 준안정상인  $Cu_{41}Sn_{11}$  상이 형성되었다.

3. Sn/Cu 계의 금속간화합물 성장에 필요한 활성화 에너지는 14.7Kcal/mole이며 Sn/Ni 계의 경우는 26.7Kcal/mole이다. 190°C 이하의 온도에서는 Sn/Ni 계의 금속간 화합물 성장속도가 느리므로 Cu와 Sn의 계면에 Ni을 확산 장벽으로 사용하는 것은 타당하다.

### 후 기

본 연구는 1987년도 문교부 학술진흥재단 자유공모 과제의 연구의 일부이며 연구비 지원에 심심한 사의를 표하는 바입니다.

### 참 고 문 헌

1. V. Simic and Z. Marinkovic, *J. of Less-common Metals*, **95**(1983) 259
2. B. F. Dyson, T. R. Anthony, and D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **38**(1967) 3408
3. R. Chopra and M. Ohring, *Thin Solid Films*, **94**(1982) 279
4. K. N. Tu, *Acta. Met.*, **21**(1973) 347
5. D. C. Yeh and H. B. Huntington, *Phys Review Lett.*, **53**(1984) 1469
6. R. Zito, *Thin Solid Films*, **60**(1979) 27
7. C. J. Thwaites, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **37**(1959) 36.
8. C. J. Thwaites, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **43**(1965) 143
9. P. E. Davis, M. E. Wawick, and P. J. Kay, *Plating and Surface Finishing*, **69**(1982) 72
10. P. E. Davice, *Plating and Surface Finishing*, **70**(1983) 49
11. D. Olsen, *13th Annual Proc. Reliability Phys.*, (1975) 80
12. A. Gangulee, G. C. Das, and M. B. Bever, *Met. Trans.*, **4**(1973) 2063
13. O. Carlson and G. Haag, *Z. Kristal*, **83**(1932) 808
14. K. N. Tu and R. D. Thampson, *Acta. Met.*, **30**(1982) 947
15. K. N. Tu and J. W. Mayer, *Thin Films-Interdiffusion and Reactions*, Chap. 10, Wiley, New york (1978)
16. O. Kubaschewski, *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed Pergamon Press, New York (1967)
17. F. M. D'Heurle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **25**(1984) 3