

Sn-3.5Ag/Cu의 계면반응 및 접합특성

정명준 · 이경구* · 이도재

전남대학교 공과대학 금속공학과

*한려대학교 제철금속학과

The Interfacial Reaction and Joint Properties of Sn-3.5Ag/Cu

Myoung Joon Jung, Kyung Ku Lee* and Doh Jae Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757

*Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo Univ., Kwangyang 545-800

(1999년 4월 21일 받음, 1999년 6월 5일 최종수정본 받음)

초 록 Sn-3.5Ag, Sn-3.5Ag-1Zn 뿔납과 Cu기판과의 계면반응 및 접합특성에 관하여 검토하였다. 뿔납과 Cu기판이 접합된 시편은 100℃와 150℃에서 60일간 열처리하였으며, 전단하중을 가하여 강도를 측정하였다. 150℃에서 열처리에 따른 계면반응층의 두께는 Sn-3.5Ag/Cu계면이 Sn-3.5Ag-1Zn/Cu계면보다 빠르게 성장하였으며, 반응생성물 성장은 $t^{1/2}$ 에 비례하여 체적확산 경향을 나타냈다. 계면 반응생성물은 Sn-3.5Ag/Cu계면의 경우 Cu_6Sn_5 상이 형성되었고, Ag₃Sn상은 반응층 내부 및 반응층과 뿔납의 계면에 석출하였으며, Zn을 첨가한 경우에는 계면에 Cu_6Sn_5 상과 함께 Cu_5Zn_8 상이 형성되었다. 뿔납/기판의 전단강도는 Sn-3.5Ag합금에 Zn을 1% 첨가하면 증가하였으며, 열처리를 한 경우에는 감소하였다.

Abstract The interfacial reaction and joint properties of Sn-3.5Ag/Cu and Sn-3.5Ag-1Zn/Cu joint were studied. Modified double lap shear solder joints of Sn-3.5Ag and Sn-3.5Ag-1Zn solder were aged for 60days at 100℃ and 150℃ and then loaded to failure in shear. The Sn-3.5Ag/Cu had a fast growth rate of the reaction layer in comparison with the Sn-3.5Ag-1Zn at the aging temperature of 150℃. Through the SEM/EDS analysis of solder joint, it was proved that intermetallic layer was Cu_6Sn_5 phase and aged specimens showed that intermetallic layer grew in proportion to $t^{1/2}$, and the precipitate of Ag_3Sn occur to both inner layer and interface of layer and solder. In case of Zn-containing composite solder, Cu_6Sn_5 phase formed at the side of substrate and Cu_5Zn_8 phase formed at the other side in double layer. The shear strength of the Sn-3.5Ag/Cu joint improved by addition of 1Zn. The strength of the joint increases with strain rate and decreases with aging temperature

1. 서 론

반도체 집적회로기술은 전자부품의 소형화와 경량화 추세에 의해 급속한 발전을 하고 있으며, 뿔납 접합부에 대한 중요성도 더불어 많은 관심이 되고 있다.¹⁾ 현재 사용중인 Sn-Pb계의 뿔납은²⁾ Pb이 인체에 미치는 영향과 환경오염 및 반도체 집적기술에 대한 한계를 드러내고 있으며, Pb이 함유되지 않은 새로운 뿔납 개발의 필요성이 대두되고 있다.^{3,4)} Flanders 등에⁵⁾ 따르면 Sn-3.5Ag합금은 Pb을 함유하지 않으며, 연성이 좋고 크립과 열적 저항성이 Sn-Pb합금보다 우수하여 무연 뿔납으로서 가능성이 있는 합금이라고 하였으며, McCormack 등은⁶⁾ Sn-3.5Ag합금에 Zn과 Cu를 첨가하면 기계적 성질이 향상된다고 하였으나 이들 연구는 뿔납 합금 자체의 물성을 개선시키는 연구에 국한되고 있으며, 기판과의 접합부에 대한 연구는 널리 진행되지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 Sn-3.5Ag계 합금에 Zn을 첨가하여 Pb이 함유되지 않은 뿔납을 제조하고 Cu기판과의 납땜을 통해 접합부 특성 및 계면반응을 분석하였다. 계면반응은 SEM 및 EDS분석을 통하여 뿔납/Cu접합

부를 조사하였으며, 전단강도측정을 통하여 접합특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

납땜 특성 및 계면반응층 관찰을 위한 기판은 순도 99.7%의 무산소 Cu판으로 두께 0.8mm의 판재를 사용하였으며, 뿔납용 합금은 순도가 99.9% 이상인 것을 사용하였다. 기판과 뿔납의 젖음성은 퍼짐 면적 측정 방법을 이용하였고, 납땜온도는 제조공정에서 널리 사용되는 온도인 250℃에서 측정하였다. 시효처리에 따른 반응층 및 미세조직의 변화는 250℃에서 1분간 납땜된 시편을 100℃와 150℃에서 각각 3~60일간 시효 처리하여 5% HCl + 2% HNO₃ 용액으로 부식시킨 후, 주사전자현미경(SEM, JEOL, Japan, JSM-5400) 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Noran, U.S.A., DX4)로 분석하였다. 전단강도 측정을 위한 시편은 U.C. Berkeley의 Advanced Materials Center의 연구에 의해 측정결과의 재현성이 우수한 것으로 알려진 modified double lap shear joint 시편을⁷⁾ 사용하였으며, 형상은 그림 1과 같다. 이 시편은 양쪽

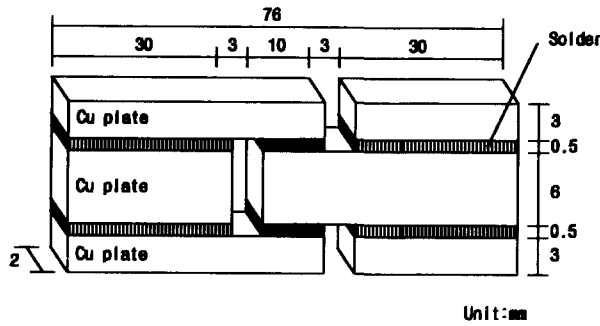


Fig. 1. Shape of modified double lap shear joint specimen to test the strength of solder joint.

부분을 grip으로 고정시키고 인장 변형을 가하면 중심부의 검은색 부분인 접합부 맵납이 전단 변형을 받게 된다. 시편의 제조는 3mm와 6mm두께의 Cu판을 40mm×100mm(넓이×길이)의 크기로 절단하여 사포로 연마한 뒤 25mm간격으로 구멍을 뚫고 Cu선을 Cu판 사이에 삽입하여 간격을 0.5mm로 유지시킨 후 볼트와 너트를 이용하여 고정시켰다. 이와 같이 준비된 시편은 10% HCl 용액에 30분간 침지한 뒤 알코올로 초음파 세척하고 건조한 후 용제를 도포하여 산소 농도가 10^{-12} ppm으로 정제된 아르곤 분위기의 예열로에 장입하였다. 예열온도에 도달한 Cu판은 용해상태의 맵납이 Cu판 사이로 밀려 올라오도록 용해로에 서서히 침지하였으며, 침지가 완료될 때까지의 시간은 약 2분이 소요되었다. 맵납과 Cu판의 접합부가 완성된 시편은 방전가공을 통하여 두께 2mm의 시편을 제작하였다. 이와 같이 준비된 시편은 표면 거칠기를 일정하게 하기 위해 최종적으로 1 μ m의 알루미나 분말을 사용하여 연마하였다. 시효처리에 따른 시편의 전단강도를 측정하기 위하여는 석영관에 시료를 진공 봉입하여 열처리하는 동안 산화되는 것을 방지하도록 하였으며, 열처리는 100 $^{\circ}$ C와 150 $^{\circ}$ C에서 30일간 유지하였다. 전단강도의 측정에는 인장시험기(STM5, United Calibration Co., U.S.A)를 사용하여 cross head speed 0.06~6mm/min.에서 실시하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 Sn-3.5Ag합금과 여기에 Zn을 1% 첨가한 합금의 Cu기판에 대한 납땜 특성을 퍼짐면적을 통하여 측정된 결과로 측정온도 250 $^{\circ}$ C에서 R용제(Rosin flux)를 사용하여 실험하였다. 퍼짐면적은 유지시간이 증가하면서 초기보다 약 45%까지 감소하며 약 10초 후에 면적이 다시 증가하여 평형값을 나타내고 있다. 유지시간 초기에 퍼짐면적이 감소하는 것은 장입된 디스크 형태의 맵납이 용해되면서 표면장력을 줄이기 위해 구형으로 되기 때문이며, Cu판과 반응하여 기판과 맵납과의 계면에너지를($\gamma_{Cu-solder}$) 감소시키면서 퍼짐면적이 다시 증가되는 것으로 판단된다. 첨가 원소에 따른 퍼짐성은 Zn을 첨가하면 퍼짐성이 저하되는데, 이는 Zn은 산화에 민감하고 액체 상태에서 공기중의 수분과 반응하여 맵납표면에 안정한 탄산염을 형성시키기 때문에 이와 같은 탄산염이 맵납-용제의 계면에너지를

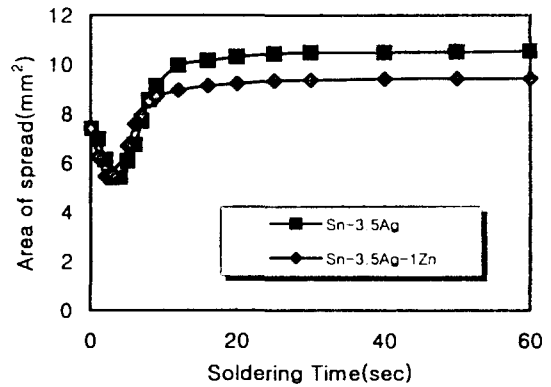


Fig. 2. Spread Area with soldering time under using R-flux on Cu-plate.

($\gamma_{solder-flux}$)를 감소시킴으로서 납땜성을 저해한 것으로 판단된다.⁸⁾ 이러한 탄산염은 N_2 분위기에서 납땜을 할 경우 생성되지 않으며, 최근 불활성 분위기 중에서 납땜 작업을 실시하는 공정이 개발됨에 따라 Zn 첨가에 따른 문제점을 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

그림 3은 Sn-3.5Ag 맵납과 Cu간의 계면반응을 관찰하기 위해 납땜 직후(a, c)와 150 $^{\circ}$ C에서 60일간 시효처리한 시편의(b, d) 계면으로, 좌측은 시편을 수직으로 절단하여 위로부터 맵납, 반응층, Cu기판을 나타낸 그림이며, 우측은 Cu판 위의 맵납을 시약을 사용하여 완전히 제거한 후 반응층의 표면을 나타낸 그림이다. 그림 안에 1~7의 숫자로 표시된 부분의 EDS조성분석 결과는 표 1에 정리하여 나타냈다. 그림 3-a에서 Sn-3.5Ag/Cu의 계면은 납땜 후 기동형태의 반응 생성물이 Cu판에서 맵납 쪽으로 성장하며, 150 $^{\circ}$ C에서 60일간 열처리하면 그림 3-b와 같이 반응 생성물의 숫자가 줄어들고 선단이 완만해지면서 성장함을 알 수 있다. 그림 3-a에서 반응생성물의 성장방향이 맵납 쪽으로 향하는 것은 Vianco에 따르면¹²⁾ Cu가 침입형 확산을 하고, Sn의 확산속도보다 Cu의 확산속도가 더 빠르기 때문이다.¹³⁾ 그림 3-b에서 열처리에 의해 계면에 생성된 화합물은 3-a와 마찬가지로 Cu_6Sn_5 상이며(point 3), Ag_3Sn 상은 반응층 내부(point 2)와 반응층과 맵납의 접합부(point 1)에서 관찰되었다. 이와 같은 Ag_3Sn 상의 석출은 시효처리에 의해 반응층이 맵납 쪽으로 성장하면서 반응층 부근의 Sn이 소모되어 Ag의 농도가 증가하여, 이러한 Ag의 농도 증가로 반응층과 맵납의 접합부에서 Ag_3Sn 상이 성장하였을 것으로 판단된다. 그림 3-c는 Sn-3.5Ag합금에 Zn을 1% 첨가하여 Cu판과 납땜한 후 열처리에 따른 계면을 분석한 결과로 계면에는 Cu_6Sn_5 상과(point 7) 함께 Cu_5Zn_8 상(point 5)이 형성됨을 알 수 있다. Shim 등은¹⁴⁾ Zn의 농도가 Cu와 반응하기에 충분할 경우 반응생성물은 Cu_5Zn_8 만이 존재하게 되며 이는 Cu_6Sn_5 와 Cu_5Zn_8 중 Cu_5Zn_8 이 더 안정하기 때문이라고 하였으나,¹⁵⁾ 본 실험에는 Zn의 함량이 1%로서 너무 소량이기 때문에 Cu_5Zn_8 상과 함께 Cu_6Sn_5 상이 계면에 생성된 것으로 판단된다. 그림 3-c에서 반응층은 Cu판 쪽에는 Cu_6Sn_5 가 생성되어 맵납쪽

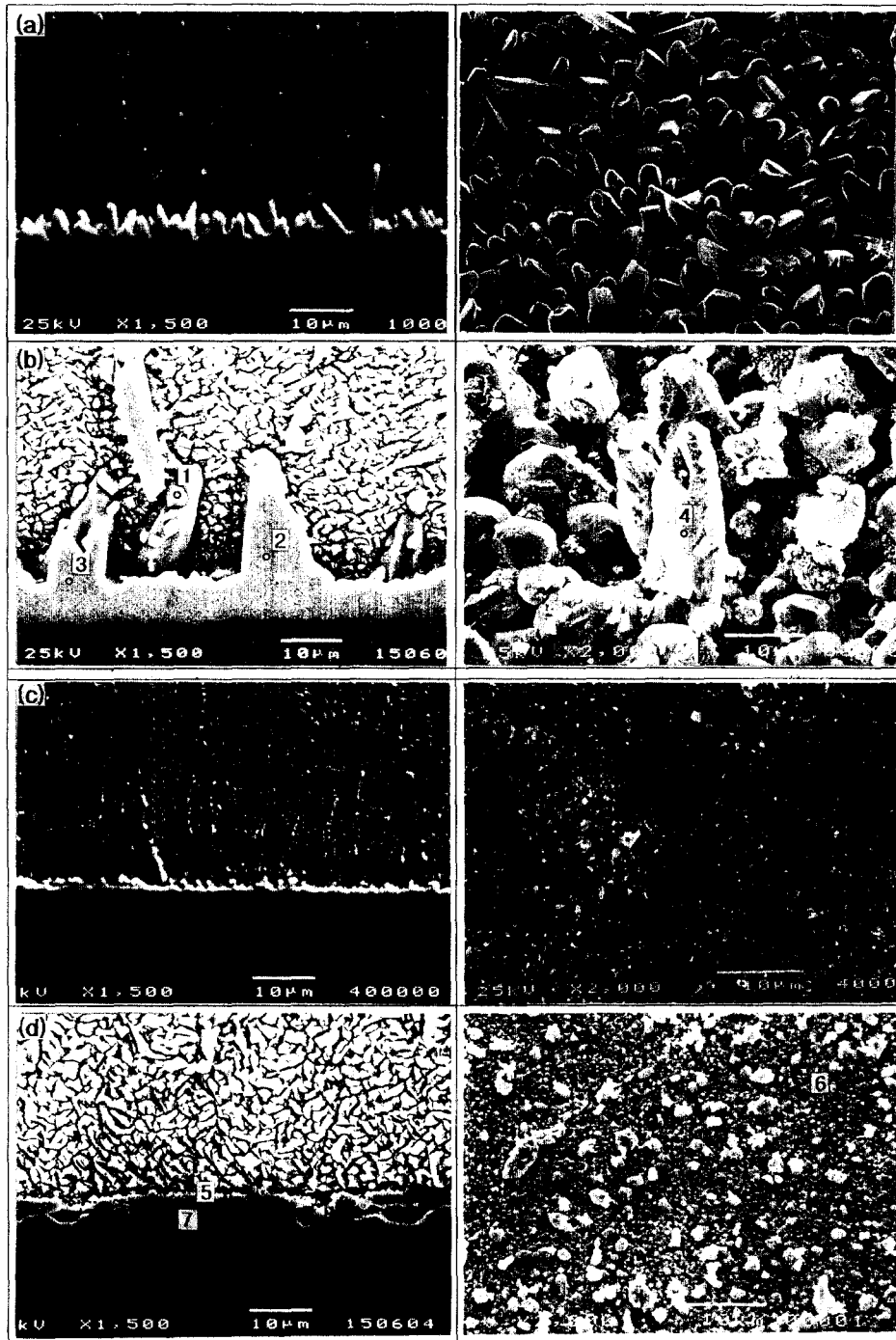


Fig. 3. SEM micrograph of Sn-3.5Ag/Cu(a, b) and Sn-3.5Ag-1Zn/Cu(c, d). All specimens were as soldered(a, c) and aged for 60days at 150°C(b, d). left side is cross sectional view, and the right is the morphology of growing intermetallic layer to solder side which was removed by chemical stripping.

으로 성장하고 뿔납쪽에는 Cu_3Zn_8 이 반응층과 평행하게 판상으로 형성되었다.

계면에 형성된 Cu_3Zn_8 상은 시효처리시 계면층의 성장을 억제하는 것으로 나타났으며, 확산이 용이한 Cu가 Sn쪽으로 확산하면서 Cu_6Sn_5 를 형성하고, 이와 동시에 생성된 Cu_3Zn_8 상이 Cu_6Sn_5 상의 성장을 억제하는 것으로 판단된다. 그림 3-d는 3-c를 150°C에서 60일간 열처리한 경우로 Cu_3Zn_8 상보다 Cu_6Sn_5 상의 성장이 더 큼을 알 수 있는데 이

는 뿔납에 포함된 Zn은 1%밖에 되지 않기 때문에 주변의 Zn이 계면반응층을 형성하는데 소모되어 반응층이 성장하지 못한 것으로 판단된다. 이와 같이 소량의 Zn 첨가로 계면반응층의 조성을 변화시킬 수 있고, 또한 계면 반응층의 성장과 뿔납 내에서 석출상의 조대화도 억제할 수 있음을 알 수 있다.

그림 4는 열처리 시간과 온도에 따른 계면반응층 두께 변화를 나타낸 것으로서 열처리 온도에 관계없이 Zn첨가로

Table 1. Results of EDS microanalysis for the points shown in Fig. 3.

Point	Chemical compositions(at%)				Phase
	Cu	Sn	Ag	Zn	
1	16.2	29.1	54.6	-	Ag ₃ Sn
2	11.29	26.62	62.09	-	Ag ₃ Sn
3	51.46	47.2	1.3	-	Cu ₆ Sn ₅
4	59.49	32.05	8.46	-	Cu ₆ Sn ₅
5	38.95	9.86	4.12	47.04	Cu ₅ Zn ₈
6	36.4	21.6	1.49	40.4	Cu ₅ Zn ₈
7	57.4	37.8	1.0	3.7	Cu ₆ Sn ₅

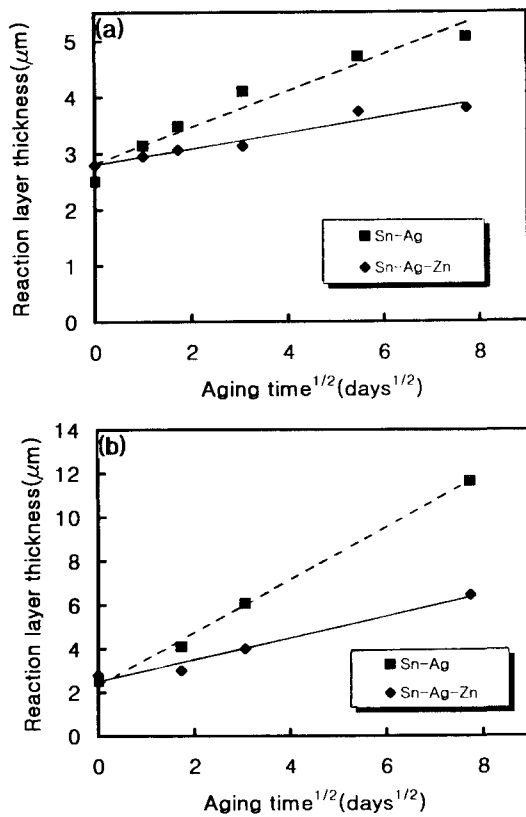


Fig. 4. The reaction layer thickness with aging time at 100°C(a) and 150°C(b).

인하여 계면반응층의 성장이 억제되었으며, 열처리 시간이 증가하여도 그 효과는 계속 유지됨을 알 수 있다. 그림에서 열처리 시간에 따른 계면반응층 성장곡선은 온도에 관계없이 시간의 제곱근에 의존함을 알 수 있으며, 이는 반응층이 체적확산에 의한 성장임을 의미한다. 계면반응층의 성장은 Mei에 의해¹⁶⁾ 다음 식과 같이 포물선 성장 속도론에 의해 도식화되었다.

$$W = W_0 + K\sqrt{t}$$

여기서 W는 열처리 시간 t에서 반응층 두께(μm), W₀는 반

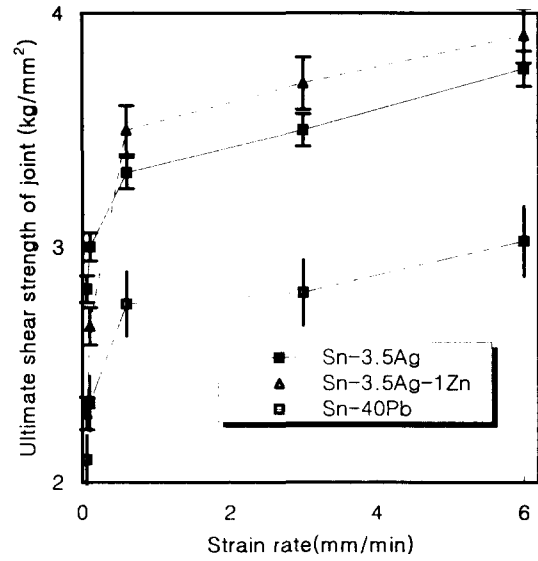


Fig. 5. Shear strength of solder/Cu joint with various strain rate.

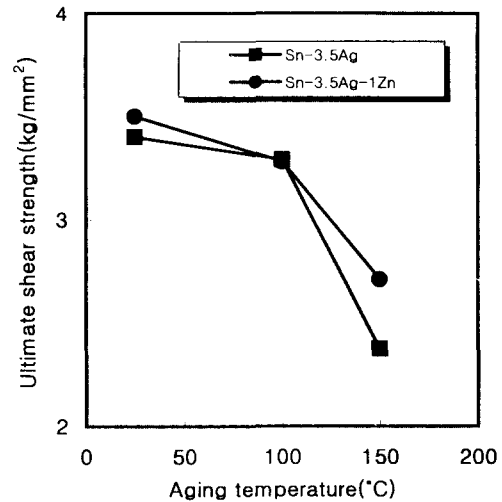


Fig. 6. Shear strength of solder/Cu joint with aging temperature. All specimens were aged for 30days and strain with 0.6mm/min speed.

응층의 초기 두께(μm), K는 반응층의 성장 속도(μm/sec^{1/2})이다. 계면에서 생성되는 반응층의 성분상의 성장차를 무시하고 전체적인 반응층의 두께변화를 분석해 보면 100°C에서 계면반응층의 성장 속도는 K_{Sn-3.5Ag}은 1.124 × 10⁻¹⁰(μm/sec^{1/2}), K_{Sn-3.5Ag-1Zn}은 4.436 × 10⁻¹¹(μm/sec^{1/2})이며, 이는 그림 3에서 나타났듯이 Zn의 첨가로 계면반응층의 성장 억제된다는 것을 알 수 있다. Zn첨가에 따른 반응층의 성장 억제 효과는 뿔납과 Cu₆Sn₅상 사이에 형성된 Cu₅Zn₈상이 Sn의 확산을 방해하기 때문으로 판단된다.

그림 5는 Sn-3.5Ag뿔납의 신뢰성 평가를 위해 그림 1과 같이 제조된 전단강도 시편을 변형율을 달리하여 전단강도를 측정된 결과로서, 변형율이 증가함에 따라 최대 전단강도가 증가함을 알 수 있다. 그림에서 변형율을 0.2mm/min로 한 경우 Sn-3.5Ag의 접합부 전단강도가 Sn-40Pb

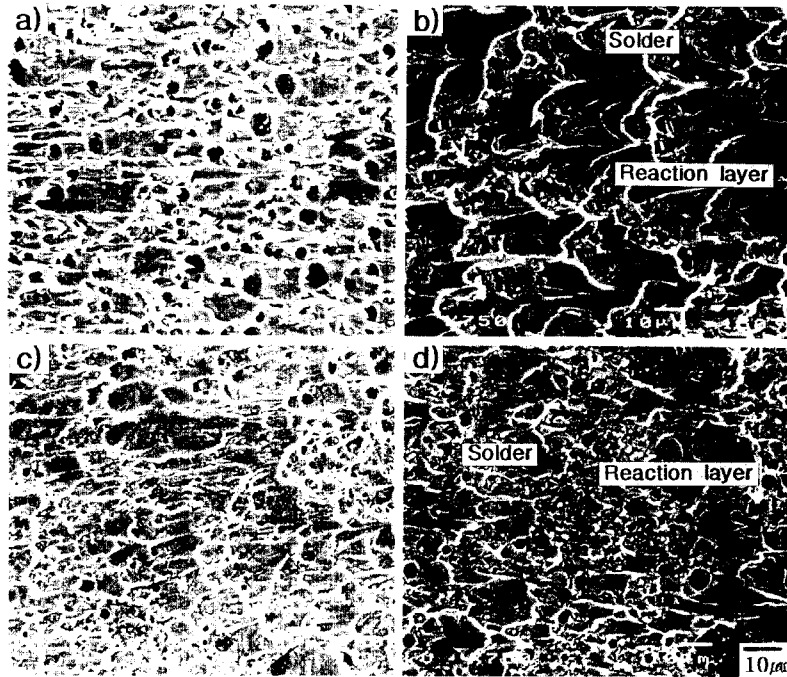


Fig. 7. Fractographs of Sn-3.5Ag/Cu(a, b) and Sn-3.5Ag-1Zn/Cu(c, d) joint. All specimens were as soldered(a, c) and aged for 30days at 150°C(b, d).

에 비해 25%정도 증가함을 알 수 있고 이러한 경향은 변형율을 증가시켜도 계속 유지되었다. Sn-3.5Ag합금에 Zn을 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우에 비해 약 10%의 전단강도 증가가 나타나는데, 이는 다른 시편의 미세조직과 비교해서 석출상이 크게 조대화 되지 않아 변형에 따르는 가공경화 효과가 다른 시편에 경우보다 크게 작용했기 때문으로 판단되며, 계면에서 반응층의 성장이 억제됨으로서 전단강도가 상승한 것으로 판단된다.

그림 6은 그림 1과 같이 제조된 전단강도 시편을 상온, 100°C와 150°C에서 각각 30일간 열처리 한 후 접합부의 최대 전단강도를 측정 한 결과이다. 그림에서 Zn첨가에 따른 전단강도의 증가는 시효온도가 증가하여도 유지되고 있으며, 100°C에서 열처리 한 경우에는 강도의 감소가 나타나지 않았다. 그림에서 150°C에서 30일간 열처리에 따라 접합강도는 납땜 직후 측정시편에 비해 10%~15%정도 감소하였는데 이는 열처리 온도의 증가로 땜납합금의 미세조직 조대화 및 계면반응층 성장으로 전단강도가 저하된 것으로 판단된다.

그림 7은 상온(a, c), 150°C(b, d)에서 30일간 열처리 한 시편의 전단강도를 측정 한 후, 접합부의 파단면을 나타낸 그림이다. 열처리를 하지 않은 그림 7-a, c에서 파괴는 반응층 부근의 땜납을 통한 연성 파괴 양상을 나타내며, 인장방향으로 땜납의 소성변형이 일어났음을 알 수 있다. 그림에서 소성변형 된 땜납주변의 석출상은 그림 3-a, c의 계면에 나타난 석출상과 동일하며, 석출상이 땜납에 붙어 있는 것으로 보아 인장응력에 의하여 땜납이 소성변형되고 반응층의 파괴가 일어난 것으로 판단된다. 그림 7-b, d는

150°C에서 30일간 열처리한 경우로, 반응층이 그림 7-a, c보다 많이 노출되는 것으로 보아 파괴가 Zn의 첨가에 관계없이 땜납을 통한 연성파괴는 소량이며, 대부분이 반응층과 땜납의 계면에서 일어났음을 알 수 있다. 따라서 그림 6에서 열처리에 따른 전단 강도 저하는 땜납의 조대화에 의한 강도하락에 의한 영향과 반응층의 성장으로 인한 강도하락이 복합되어 작용하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) Sn-3.5Ag땜납에 Zn을 1% 첨가한 경우 계면 반응층은 Cu_6Sn_5 와 Cu_3Zn_{19} 으로 구성되었으며 Zn을 첨가하지 않은 시편의 경우에는 Cu_6Sn_5 만이 형성되었다.

2) 150°C에서 30일간 열처리한 경우 Sn-3.5Ag/Cu의 계면 반응층 내부에 Ag_3Sn 이 석출하여 성장하였다.

3) Sn-3.5Ag땜납에 Zn을 1% 첨가한 경우 전단강도의 증가가 나타났으며, 열처리를 하여도 강도증가는 계속 유지되었다.

4) 전단강도 측정에 따른 파단면은 응력방향으로 땜납의 소성변형이 발생하였으며, 열처리 전에는 땜납을 통한 연성 파괴를 150°C에서 30일간 열처리한 경우에는 땜납을 통한 연성파괴 및 반응층과 땜납의 계면 분리가 혼합된 형태로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 재료계면공학연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W.A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **10**, 19 (1963).
2. H.S. Betrabet, J.K. Mckinlay and S.M. Mcgee, *J. of Mater. Sci.*, **27**, 4009 (1992).
3. M.E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, and M.E. Fine, *J. Electron. Mater.*, **23**, 741 (1994).
4. M. Harada and R. Satoh, *IEEE Trans. Comp.*, **13**, 736 (1990).
5. D.R. Flanders, E.G. Jacobs and R.F. Pinizzotto, *JEM*, **26**, 883 (1977).
6. M. McCormack and S. Jin, *JEM*, **23**, 715 (1994).
7. D. Grivas, D. Frear, L.K. Quan and J.W. Morris, *J. Electr. Mat.*, **15**, 355 (1986).
8. S. Budavari, *The Merck Index*, Eleventh Edition, 1597 (1989).
8. M.E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh and M.E. Fine, *J. of Electronic Material*, **23**, 745 (1994).
9. J. Glazer, *JEM*, **23**, 693 (1994).
10. J. Glazer, *Metallurgy of Low Temperature Pb-free Solders for Electronic Assembly*, **40**, 71 (1995).
11. M. McCormack and S. JIN, *J. Met.*, **45**, 35 (1993).
12. P.T. Vianco, P.F. Hlava and A.C. Kilgo, *JEM*, **23**, 583 (1994).
13. D. Frear, D. Grivas and J. W. Morris, *JEM*, **16**, 181 (1987).
14. J.B. Shim, A Study on Wettability, Interfacial Reaction and Mechanical Properties of between Sn-Zn system Solders and Cu substrate, M. S. Thesis, 40 (1996).
15. G. Ghosh, Paper presented at TMS fall meeting, Cleveland, OH, (1995).
16. Z. Mei, A. J. Sunwoo and J. W. Morris, *Metall Trans.*, **23A**, 857 (1992).