

전자 패키징에 사용되는 무연 솔더에 관한 열역학적 연구

정상원 · 김종훈 · 김현득 · 이혁모

한국과학기술원 재료공학과 전자패키지 연구센터

Thermodynamic Issues of Lead-Free Soldering in Electronic Packaging

S. W. Jeong, J. H. Kim, H. D. Kim, and H. M. Lee

Center for Electronic Packaging Materials, Korea Advanced Institute of Science and Technology
Daejeon 305-701, Korea

초 록: 전자 패키징에 사용되는 솔더합금에 납을 함유함으로써 인하여 야기되는 환경적 문제와 인체 유해성 때문에 Pb-Sn 합금계를 대체할 수 있는 새로운 무연 솔더 재료의 필요성이 대두되고 있다. 새로운 솔더합금의 개발에 있어서 솔더 조인트의 신뢰성이 가장 중요한 문제라고 할 수 있는데, 솔더 조인트의 신뢰성은 솔더와 기판 사이의 계면 반응 형태와 그 정도에 의해서 크게 영향을 받기 때문에 솔더와 기판 사이의 계면 현상에 관한 더 깊은 이해가 필요하게 된다. 솔더링 동안 기판/솔더 계면에서 가장 먼저 생성되는 금속간 화합물의 상을 예측하기 위한 열역학적인 방법이 제안되었다. 계면 에너지와 석출 구동력의 함수로 표현되는 각각의 금속간 화합물에 대한 핵생성 활성화 에너지를 비교함으로써 활성화 에너지가 가장 낮은 금속간 화합물이 가장 먼저 생성된다고 예측하였다. 거기에 더해 에너지를 기반으로 한 계산을 통하여 솔더 조인트에서 금속간 화합물의 입자 형상을 설명하였다. 울퉁불퉁한 계면을 가진 금속간 화합물의 Jackson의 parameter 값은 2보다 작은 반면 평평한 입자의 경우 2보다 크게 된다.

Abstract: In soldering of electronic packaging, the research on substituting lead-free solder materials for Pb-Sn alloys has become active due to environmental and health concerns over the use of lead. The reliability of the solder joint is very important in the development of solder materials and it is known that it is related to wettability of the solder over the substrate and microstructural evolution during soldering. It is also highly affected by type and extent of the interfacial reaction between solder and substrate and therefore, it is necessary to understand the interfacial reaction between solder and substrate completely. In order to predict the intermetallic compound (IMC) phase which forms first at the substrate/solder interface during the soldering process, a thermodynamic methodology has been suggested. The activation energy for the nucleation of each IMC phases is represented by a function of the interfacial energy and the driving force for phase formation. From this, it is predicted that the IMC phase with the smallest activation energy forms first. The grain morphology of the IMC at the solder joint is also explained by the calculations which use the energy. The Jackson parameter of the IMC grain with a rough surface is smaller than 2 but it is larger than 2 in the case of faceted grains.

Keywords: Lead-Free Solder, Electronic Packaging, Solder Joint, Thermodynamics.

1. 서 론

납을 사용함으로써 나타나는 환경적, 인체적 문제점들로 인하여 미세 전자 패키징에서 보편적으로 사용되어 왔던 Pb-Sn 솔더를 대체하기 위한 무

연 솔더 개발이 진행되어 왔다. Pb-Sn 솔더를 대체하기 위한 무연 솔더로서 Sn을 주성분으로 하면서 Ag, Zn, In, Bi, Sb, Cu와 같은 합금원소들을 첨가한 다성분계의 솔더가 가장 각광을 받고 있으며 특히 Sn-Ag와 Sn-Ag-Cu 솔더는 Pb-Sn 솔더와 비

교해서 전·연성이 좋고 크립 및 열에 대한 저항성이 우수하기 때문에 대체 무연 솔더합금으로 유망하다고 할 수 있다¹⁻³⁾.

기판과 솔더 합금 사이의 계면 반응으로 인한 생성물은 기판/솔더 조인트의 기계적 특성에 큰 영향을 준다. 게다가 솔더링 동안 계면에 생성되는 금속간 화합물은 솔더의 젖음성에 중요한 역할을 한다. 따라서 솔더 조인트의 신뢰성은 솔더와 기판 사이의 반응 형태와 그 정도에 의해서 큰 영향을 받기 때문에 솔더합금과 기판 사이의 반응에 대한 심도 깊은 이해가 필요하다. 즉, 새로운 솔더합금의 고안, 체계적인 평가 그리고 그에 관련된 조인트 특성을 파악하기 위해서는 솔더와 기판 사이의 계면 반응에 대한 더 깊은 고찰이 필요하다고 할 수 있다⁴⁾.

2. 계산과정

계면에서의 국부적인 평형을 가정함으로써 솔더링 동안 고상 기판/액상 솔더 사이의 계면에서 가장 먼저 생성되는 금속간 화합물의 상을 예측하기 위한 방법으로 에너지에 중점을 둔 열역학을 이용함으로써 가능해졌다^{5,6)}. 기판과 액상 솔더 사이의 평형 상태로부터 각각의 금속간 화합물의 석출 구동력을 비교함으로써 계면에서 가장 먼저 생성되는 금속간 화합물은 가장 큰 석출 구동력을 가진 것이라고 생각할 수 있다. 이것은 식 (1)에 의해서 석출 구동력(ΔG_d)과 계면 에너지(σ_{SL})에 의존한 핵생성 활성화 에너지(ΔG^*)로부터 유추된다.

$$\Delta G^* \propto \frac{\sigma_{SL}^3}{\Delta G_d^2} \quad (1)$$

이러한 예측은 Cu 기판위의 Sn 을 주성분으로 하는 솔더에 잘 적용된다. 하지만 Ni 기판의 경우 예측치와 실험치가 일치하지 않기 때문에 식 (1)에 대한 더 심도 깊은 고찰을 필요하게 되었다⁷⁾. 이런 면에서 Turnbull⁸⁾이 제안한 계면 에너지(σ_{SL})와 용해열과의 간접적인 관계식이 사용된다. 그 관계식은 몰당 고상-액상 사이의 계면 에너지는 몰당 용융 엔탈피 즉, 고상의 금속이 액상이 될 때 금속의 용해열(ΔH_m)에 선형적으로 비례한다는 것을 나타낸다.

$$\sigma_{SL} \propto \Delta H_m \quad (2)$$

식 (1)에서 σ_{SL} 이 식 (2)에 의해 대체될 때 활성화 에너지 항은 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G^* \propto \frac{\Delta H_m^3}{\Delta G_d^2} \quad (3)$$

솔더링 동안 가장 먼저 생성되는 금속간 화합물의 상은 가장 낮은 활성화 에너지 값을 갖는 상으로서 식 (3)을 이용하여 표현될 수 있다. 각 석출상들의 ΔH_m , ΔG_d 는 Thermo-Calc 프로그램과 열역학 데이터베이스를 이용하여 계산함으로써 얻어진다⁹⁾.

또한, Jackson's parameter α ⁹⁾를 사용하여 금속간 화합물의 형상도 예측을 할 수 있다. 최인접 결합 모델을 이용하고 결정의 2차원 평면은 원자들이 자유롭게 배열되어 있다는 가정을 사용하여 기준이 세워진다. 다시 말하면 Jackson's parameter α 는 다음과 같다.

$$\frac{\Delta G}{RT_m} = ax_a(1-x_a) + x_a \ln x_a + (1-x_a) \ln(1-x_a) \quad (4)$$

$$a = \frac{\Delta H_m}{RT_m} \cdot \xi \quad (5)$$

여기서 ΔG 는 성장하고 있는 면에서의 깁스 자유 에너지 변화, R 은 기체 상수, x_a 는 성장하고 있는 면에서 고상의 원자들이 차지할 수 있는 자리 분율, ξ 은 고려되어진 면과 평행한 면에 있는 최인접 원자들의 총 분율이며 항상 1보다 훨씬 작은 값이다. 그리고 ΔH_m 는 몰당 잠열, T_m 은 평형상태에서의 녹는점이다.

Jackson's parameter α 는 성장하고 있는 면에 대한 원자들의 부착정도를 의미하며 그것은 계면이 울퉁불퉁한지 (α 가 2보다 작을 때) 아니면 평평한지 (α 가 2보다 클 때)를 결정한다. 그 이론에 의하면 성장하고 있는 면은 α 값이 작아지기 때문에 더욱 울퉁불퉁하게 된다.

Thermo-Calc 열역학 프로그램과 데이터베이스를 이용하여 $\Delta H_m/RT_m$ 의 값을 계산할 수 있다¹⁰⁾. 솔더링 온도(T_s)에서 식 (5)에 쓰인 평형 녹는점에서의 잠열은 금속간 화합물 속에서 액상 솔더와 금속 기판과의 반응 동안의 엔탈피 변화(ΔH_m)로 바꾸어 쓸 수 있다. 그러므로 α 의 값은 다음과 같

이 수정될 수 있다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{RT_s} \cdot \xi \quad (6)$$

이렇게 하여 금속간 화합물의 입자 형상을 결정하는 기준으로서 식 (6)을 이용할 수 있다.

$$\Delta H_m = \Delta H_m(\text{reaction}, T_s) \quad (7)$$

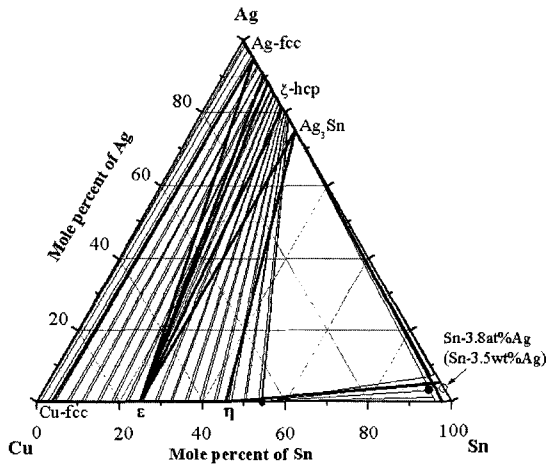


Fig. 1. Metastable phase relation among Cu-rich fcc, Ag-rich fcc and liquid solder in the Cu-Sn-Ag ternary system, projected on the stable equilibrium isothermal section at 250°C.

3. 결과 및 고찰

Cu 기판과 Sn-Ag 공정 솔더 사이의 계면 반응은 Fig. 1 에서 예측된다. Cu와 Sn-Ag 공정 솔더 사이에 계면 반응에 의해 가장 먼저 생성되는 상은 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 로 알려져 있다¹¹⁻¹⁴. Fig. 1에서는 Ag-Cu-Sn 삼원계에서 준안정 평형 영역 경계선과 fcc 고상과 액상조성 사이의 tie-line은 가는 선들로 표시했고, 250°C에서 계산된 평형 상태도를 두꺼운 선들로 겹쳐서 표시했다. 준안정 액상 솔더에 대한 계면 조성은 채워진 원으로 표시했다. 등온선의 다른 쪽에 대응되는 고상의 조성은 57.5 at% Sn 이고 그것은 평형 상태도에 따라서 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ + liquid 솔더, 두 개의 상 영역에 놓여 있다. 그러한 점은 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 솔더 조인트에서 가장 먼저 생성되기에 매우 수월하다는 것을 나타낸다.

Cu 기판위에 Sn-Cu 금속간 화합물에 대한 ΔG_d 와 $\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$ 의 값을 계산하여 Table 1에 요약하였다. $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 에 대한 ΔG_d 의 값은 $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ 보다 더 크고 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 에 대한 $\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$ 의 값은 $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ 에 대한 것보다 더 작음을 알 수 있다. 석출 구동력과 활성화 에너지, 이 두 가지의 관점에서 보면 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 가장 먼저 생성되려는 경향이 있으며 열역학 계산을 바탕으로 한 예측은 실험적으로 관찰된 결과와 잘 맞게 나타났다.

Ni 기판위에서 석출하는 Sn-Cu 금속간 화합물에 대한 ΔG_d 와 $\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$ 의 값을 계산하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에 따르면 Ni_3Sn_2 가 가장 큰

Table 1. Calculation of driving force(ΔG_d), enthalpy of melting (ΔH_m) and activation energy ($\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$) for formation of Sn-Cu IMCs at 250°C for Sn-3.5Ag/Cu joint, for Refs. ¹¹⁻¹³

wt%	IMC	$\Delta G_d(\text{J/RT})$	$\Delta H_m(\text{J/RT})$	$\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$
Sn-3.5Ag/Cu ($T_s = 523\text{K}$)	$\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$	0.31	3.4	409
	$\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$	0.18	3.7	1563

T_s is the soldering temperature

Table 2. Calculation of driving force(ΔG_d), enthalpy of melting (ΔH_m) and activation energy ($\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$) for formation of Sn-Ni IMCs at 250°C for Sn-3.5Ag/Cu joint, for Refs. ¹³

wt%	IMC	$\Delta G_d(\text{J/RT})$	$\Delta H_m(\text{J/RT})$	$\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$
Sn-3.5Ag/Ni ($T_s = 523\text{K}$)	Ni_3Sn	2.2	3.0	6
	Ni_3Sn_2	2.4	3.7	9
	Ni_3Sn_4	1.9	2.4	4

T_s is the soldering temperature

석출 구동력을 보일 뿐만 아니라 가장 큰 $\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$ 값을 갖는다. 단순히 구동력의 관점에서 보면 Ni_3Sn_2 는 계면에서 가장 먼저 생성되기에 유리하다. 하지만 계면에너지는 용융 엔탈피와 함께 고려되어야 하기 때문에 Ni_3Sn_4 와 Ni_3Sn 이 각각 첫 번째와 두 번째로 생성되기에 유리하다고 할 수 있다. 이것은 일반적인 실험 결과와 잘 일치한다^{13,14}. 실험적 결과를 토대로 고찰해 볼 때, 석출 구동력과 함께 활성화 에너지도 Ni 기판위에서 Sn-Ni 금속간 화합물의 형성에 중요한 변수라는 것을 알 수 있다.

Sn-Zn 공정 솔더의 경우에도 이러한 계산 방법은 유용하다. Fig. 2(a)는 250°C에서 계산된 Cu-Sn-Zn 합금계의 등온 상태도를 보여주며 Fig. 2(b)는 평형 상태도(굵은 선들)와 겹쳐진 준안정 영역(가는 선들)과 Cu가 많은 fcc 고상과 액상 사이의 tie-line(가는 선들)을 보여준다. 준안정 액상의 계면 조성은 초기 조성에 매우 가깝지만 준안정 기판에서 Zn의 양은 71.6 at% Zn으로 계산된다. 이

조성은 Fig. 2(b)에서 보여지듯이 평형 영역에서 γ -CuZn과 ϵ -CuZn, 두 상 영역의 공존 영역에 포함된다. 하지만, Table 3의 열역학적 계산 결과를 보면, v-CuZn의 ΔG_d 는 ϵ -CuZn보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 따라서, 솔더링 온도 250°C 일 경우 Cu 기판과 Sn-Zn 공정 솔더 사이의 계면에서 가장 먼저 생성되는 상은 v-CuZn라고 예측되어질 수 있다. 이 예측된 결과는 역시 실험적인 결과와 잘 일치한다¹⁵.

열역학적인 계산에 근거한 예측방법은 삼원계 금속간 화합물에서 가장 먼저 생성될 수 있는 상으로도 확대될 수 있다. 예를 들면 Sn-In 공정 솔더가 200°C에서 Cu 기판 위에 솔더링될 때 삼원계 화합물 $Cu_2(Sn,In)$ 가 석출된다고 보고되었다¹⁶. 열역학적인 정보가 부족하기 때문에 Cu-In-Sn 삼원계 열역학적 데이터베이스가 확보되기 전에는 가장 먼저 생성되는 삼원계 금속간 화합물을 예측할 수 없었다. 하지만, Liu 등¹⁷이 삼원계 Cu-In-Sn 계의 데이터베이스를 보고했으며 3원계 화합물에

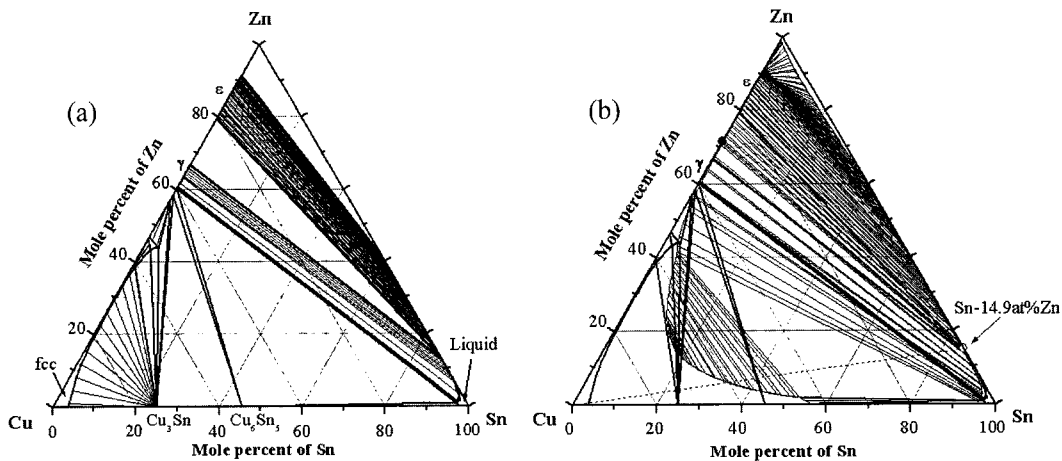


Fig. 2. (a) Calculated equilibrium isothermal section of Cu-Sn-Zn ternary system at 250°C. (b) Overlapping of calculated metastable phase relation between Cu-rich fcc and liquid solder in Cu-Sn-Zn system, projected on the stable equilibrium isothermal section at 250°C.

Table 3. Calculation of driving force (ΔG_d), enthalpy of melting (ΔH_m) and activation energy ($\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$) for formation of Sn-Zn IMCs at 250°C for Sn-9wt%Zn/Cu joint, for Refs. ¹⁵⁾

wt%	IMC	ΔG_d (J/RT)	ΔH_m (J/RT)	$\Delta H_m^3/\Delta G_d^2$
Sn-3.5Ag/Cu	v-CuZn	0.38	3.7	351
($T_s = 523K$)	ϵ -CuZn	0.24	4.4	1479

T_s is the soldering temperature

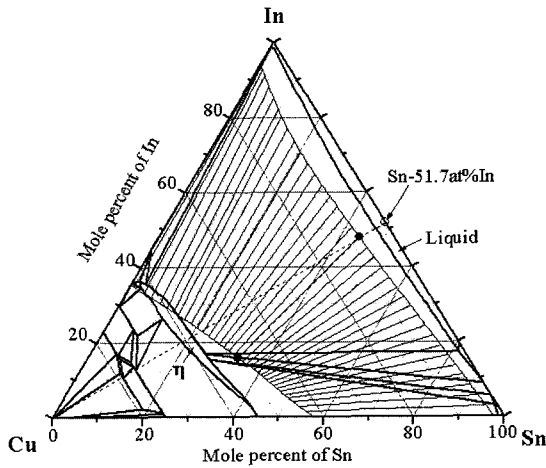


Fig. 3. Metastable phase relation among Cu-rich fcc and liquid solder in the Cu-Sn-In ternary system, projected on the stable equilibrium isothermal section at 200°C.

대한 계산이 이뤄질 수 있었다. 계산 결과는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 계산 결과는 $Cu_2(Sn, In)$ 상의 실험적 존재와 잘 일치한다¹⁶⁾.

열역학적 계산을 이용하면 솔더 조인트에서의 가장 먼저 생성되는 금속간 화합물의 종류뿐만 아니라 솔더링 동안 나타나는 금속간 화합물의 형상도 예측할 수 있다. Fig 4(a)와 4(b)에서 금속간 화합물은 각각 X-선 회절 분석에 의해 각각 Cu_6Sn_5 와 Ni_3Sn_4 로 나타난다¹⁸⁾.

지금까지 다루었던 내용과 보고된 논문¹⁸⁾에서 Jackson's parameter α 의 값은 Table 4와 같이 계산할 수 있다. 본 연구의 계산결과, 63Sn-37Pb/Cu와 63Sn-37Pb/Ni 조인트에서 Cu_6Sn_5 와 Ni_3Sn_4 의 α 값은 각각 1.29와 3.57로 나타났다. Fig. 4에 보면 Cu_6Sn_5 입자의 표면은 울퉁불퉁한 반면 Ni_3Sn_4 입자의 표면은 평평함을 알 수 있는데, Table 4에서 보여지듯이 열역학적인 계산결과는 실험적 결과

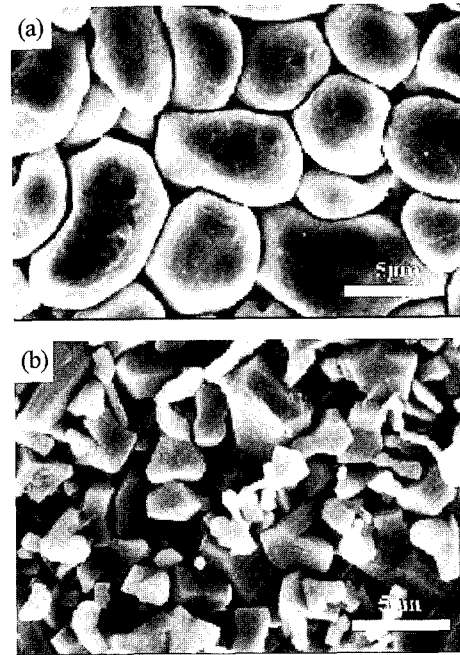


Fig. 4. Top-view SEM micrographs of grain morphology of IMC at the joint of (a) 63Sn-37Pb/Cu and (b) 63Sn-37Pb/Ni soldered by reflow at 210°C for 10min. Solder was etched away to reveal the Cu_6Sn_5 and Ni_3Sn_4 grains.

와 잘 일치함을 알 수 있다. 다시 말하면 울퉁불퉁한 금속간 화합물 입자의 Jackson's parameter 값은 2와 비슷하거나 작은 반면 평평한 금속간 화합물 입자의 경우는 2보다 크다. 이러한 사실로부터 금속간 화합물의 입자 형상이 α 와 매우 밀접한 관계가 있음을 보여준다.

4. 결 론

핵생성을 위한 구동력 항을 추가하여 계면 에너지를 고려함으로써 솔더링 동안 솔더와 Cu 또는

Table 4. Calculated values of α in various solder joints

Solder(liquid)/ Substrate(solid)	IMC	$\Delta H_m(T_s)$	$\alpha(\xi=0.5)$	Faceted
Sn-37Pb(l)/Cu(s)	Cu_6Sn_5	10342 J (483K)	1.29	No
Sn-3.5Ag(l)/Cu(s)	Cu_6Sn_5	10297 J (523K)	1.18	No
Sn-37Pb(l)/Ni(s)	Ni_3Sn_4	28670 J (483K)	3.57	Yes
Sn-3.5Ag(l)/Ni(s)	Ni_3Sn_4	28575 J (523K)	3.29	Yes

T_s is the soldering temperature

Ni 기관 사이의 계면에서 가장 먼저 석출하는 금속간 화합물은 가장 작은 활성화 에너지를 가진 것이라고 예측할 수 있으며, 계산결과와 실험결과가 잘 일치하였다. 그리고, 열역학 데이터베이스의 확보가 가능한 경우에는 이러한 예측 방법이 3원계 화합물에도 적용될 수 있다. 또한 솔더링 동안 금속간 화합물 입자의 형상은 Jackson's parameter에 의해서 잘 설명되어진다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단에서 지원하는 전자패키지 재료 연구 센터의 지원에 의해 이루어 졌음을 밝히며 이를 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Jin, "Developing Lead-Free Solders: A Challenge and Opportunity", JOM, 45, 13(1993).
2. Z. Mei and J. W. Morris, Jr., "Characterization of Eutectic Sn-Bi Solder Joints", J. Electron. Mater., 21, 599(1992).
3. W. K. Choi, J. H. Kim, S. W. Jeong and H. M. Lee, "Interfacial Microstructure and Joint Strength of Sn-3.5Ag-X (X=Cu, In and Ni) Solder Joint", J. Mater. Res., 17, 43(2002).
4. W. K. Choi and H. M. Lee, "Effect of Soldering and Aging Time on Interfacial Microstructure and Growth of Intermetallic Compounds between Sn-3.5Ag Solder Alloy and Cu Substrate", J. Electron. Mater., 29, 1207(2000).
5. B.-J. Lee, N. M. Hwang and H. M. Lee, "Prediction of Interface Reaction Products between Cu and Various Solder Alloys by Thermodynamic Calculation", Acta Mater., 45, 1867(1997).
6. H. M. Lee, S. W. Yoon and B.-J. Lee, "Thermodynamic Prediction of Interface Reaction Phases at Cu/Solder Joints", J. Electron. Mater., 27, 1161(1998).
7. W. K. Choi and H. M. Lee, "Prediction of Primary Intermetallic Compound Formation during Interfacial Reaction between Sn-based Solder and Ni Substrate", Scripta Mater., 46, 777(2002).
8. D. Turnbull, "Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals", J. Appl. Phys., 21, 1022(1950).
9. K. A. Jackson, "Liquid Metals and Solidification", ASM, USA(1958).
10. B. Sundman, B. Jansson and J. O. Andersson, "The Thermo-Calc databank system", CALPHAD, 9, 153(1985).
11. P. T. Vianco, K. L. Erickson and P. L. Hopkins, "Solid State Intermetallic Compound Growth Between Copper and High Temperature", J. Electron. Mater., 23, 721(1994).
12. W. Yang, L. E. Felton and R. W. Messler, Jr., "The Effect of Soldering Process Variables on the Microstructure and Mechanical Properties of Eutectic Sn-Ag/Cu Solder Joints", J. Electron. Mater., 24, 1465(1995).
13. W. K. Choi and H. M. Lee, "Effect of Ni Layer Thickness and Soldering Time on Intermetallic Compound Formation at the Interface between Molten Sn-3.5Ag and Ni/Cu Substrate", J. Electron. Mater., 28, 1251(1999).
14. 양승택, 정운, 김영호, "BGA 패키지에서 Sn-Ag계 솔더범프와 Ni pad 사이에 형성된 금속간화합물의 분석", J. Microelectronics and Packaging Soc., 9(2), 1(2002).
15. S. W. Yoon, J.-R. Soh, H. M. Lee and B.-J. Lee, "Thermodynamics-Aided Alloy Design and Evaluation of New Pb-Free Solder", Acta Mater., 45, 951(1997).
16. S. Sommadossi, W. Gust and E. J. Mittemeijer, "Characterization of the reaction process in diffusion-soldered Cu/In-48 at.% Sn/Cu joints", Mater. Chem. Phys., 77, 924(2002).
17. X. J. Liu, H. S. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, S. Itabashi, K. Kameda and K. Yamaguchi, "Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-In-Sn System", J. Electron. Mater., 30, 1093(2001).
18. W. K. Choi, S. -Y. Jang, J. H. Kim, K.-W. Paik and H. M. Lee, "Grain Morphology of Intermetallic Compounds at Solder Joints", J. Mater. Res., 17, 597(2002).