

Sn-40Pb/Cu 및 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu 접합부 계면반응 및 활성화에너지

김휘성 · 홍원식* · 박성훈 · 김광배†

한국항공대학교 항공재료공학과, *전자부품연구원 신뢰성평가센터

Activation Energy and Interface Reaction of Sn-40Pb/Cu & Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu

Whee Sung Kim, Won Sik Hong*, Sung Hun Park and Kwang Bae Kim†

Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University

*Reliability and Failure Analysis Center, Korea Electronics Technology Institute

(2007년 7월 9일 받음, 2007년 7월 30일 최종수정본 받음)

Abstract In electronics manufacturing processes, soldering process has generally been used in surface mounting technology. Because of environmental restriction, lead free solders as like a SnAgCu ternary system are being used widely. After soldering process, the formation and growth of intermetallic compounds(IMCs) are formed in the interface between solder and Cu substrate as follows isothermal temperature and time. In this studies, therefore, we investigated the effects of the Cu substrate thickness on the IMC formation and growth of Sn-40Pb/Cu and Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu solder joints, respectively. The effect of the Cu thickness in PCB Cu pad and pure Cu plate was analyzed as measuring of thickness of each IMC. After solder was soldered on PCB and Cu plate which have different Cu thickness, we measured the IMC thickness in solder joints respectively. Also we compared with the effectiveness of Cu thickness on the IMC growth. From these results, we calculated the activation energy.

Key words Pb free, SnAgCu, Intermetallic Compound, Diffusion, Activation Energy.

1. 서 론

전자제품 제조 시 부품 실장기술로 솔더링을 일반적으로 사용하고 있다. 이때 사용되는 솔더에는 최근 환경규제에 따라 SnPb계에서 납(Pb)을 사용하지 않은 SnAgCu계 무연솔더가 가장 많이 사용되고 있다.¹⁾ 솔더링 후 접합부 신뢰성에 가장 많은 영향을 미치는 것은 솔더와 기판 패드인 Cu 계면에 생성되는 금속간화합물(intermetallic compound, IMC)의 형성과 성장이다. 따라서 본 연구에서는 접합계면의 IMC 형성 및 성장에 미치는 Cu의 두께에 대한 영향을 연구하였다. 시험방법으로 펠렛(pallet) 형태의 Sn-40Pb와 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더를 리플로우 솔더링 공정을 사용하여 솔더링하였다. 솔더링 시편은 각 온도 범위와 시간에서 등온시효 처리하였다. 이때 기판 재질이 Cu pad인 PCB 기판과 pure Cu plate인 경우 각각 IMC의 형성과 성장에 미치는 Cu의 두께 차이에 대해 비교분석하였다. 이로부터 IMC의 두께를 측정하였으며, 아레니우스 방정식(Arrhenius equation)을 이용하여

Cu 두께 차이에 따라 상호확산반응으로 형성되는 IMC에 필요한 활성화에너지(Q) 값을 계산하였다.

2. 실험 방법

본 시험은 유연솔더(Sn-40Pb)와 무연솔더(Sn-3.0Ag-0.5Cu)를 시효하여 각 시효 온도와 시간에 따라 접합계면에 형성된 IMC를 관찰하였다. Cu 기판 두께 차이로 인해 형성 및 성장하는 IMC 두께를 측정하여 비교하고 아레니우스 식을 이용하여 IMC 형성 및 성장에 필요한 활성화에너지를 비교평가하였다.

2.1 솔더링 및 시효처리

유무연 솔더를 사용하여 솔더링하였으며, 사용된 시편은 Sn-40Pb 솔더와 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더이고 두 시편의 부피를 같게 하였다. 솔더를 사용하여 FR-4 재질의 인쇄회로기판(PCB)과 pure Cu plate에 올려놓은 후, 질소가스 분위기 하에서 IR 리플로우 장비를 이용하여 솔더링하였다. 이때 PCB Cu pad 두께는 80 μm 이고 Cu plate 두께는 500 μm 이다. 시효처리에 따른 IMC를 관찰하기 위하여 70, 150, 170°C의 시효온도에서 각각 1,

†Corresponding author

E-Mail : kbkim@kau.ac.kr (K. B. Kim)

2, 5, 20, 60, 240, 960, 15840, 28800, 43200 분간 시효 처리하였다.

2.2 금속간화합물 관찰

유무연 솔더의 시효처리 조건에 따른 솔더 접합부의 IMC 형성을 조사하기 위해 에너지분산스펙트럼(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 분석을 이용하여 성분분석을 실시하였다. IMC 두께를 측정하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로 미세조직을 관찰하고 PCB Cu pad와 pure Cu plate에서 형성되는 IMC 두께를 비교하였다.

2.3 Cu 기판 두께에 따른 활성화에너지 비교

Cu 기판 두께에 따른 IMC 두께를 측정하여 Sn-40Pb

솔더와 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더의 시효온도와 시효시간에 따른 IMC 성장에 필요한 활성화에너지를 산출하여 비교하였다. 실험에서 IMC의 성장이 확산에 의해 일어났기 때문에 단순 포물선의 방정식을 사용하여 아레니우스 식에 대입하여 활성화에너지를 산출하여 비교평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속간화합물 분석

유무연 솔더의 Cu 기판에 따르는 IMC 층은 다음 Fig. 1, 2에 나타내었다. 또한 IMC 층은 PCB Cu pad보다 pure Cu plate에서 더 두꺼운 층을 형성하였다. 이것은 기판의 Cu 두께가 IMC 형성 및 성장에 영향을 주는 것으로 사료된다. PCB Cu pad의 두께는 80 μm 이고 pure

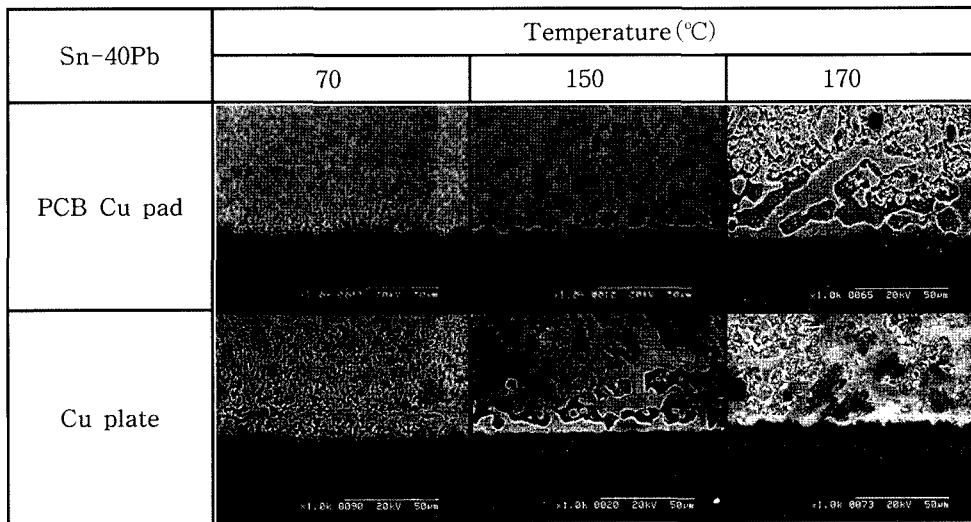


Fig. 1. SEM images of Sn-40Pb solder joint after aging for 15, 840 min at several temperatures.

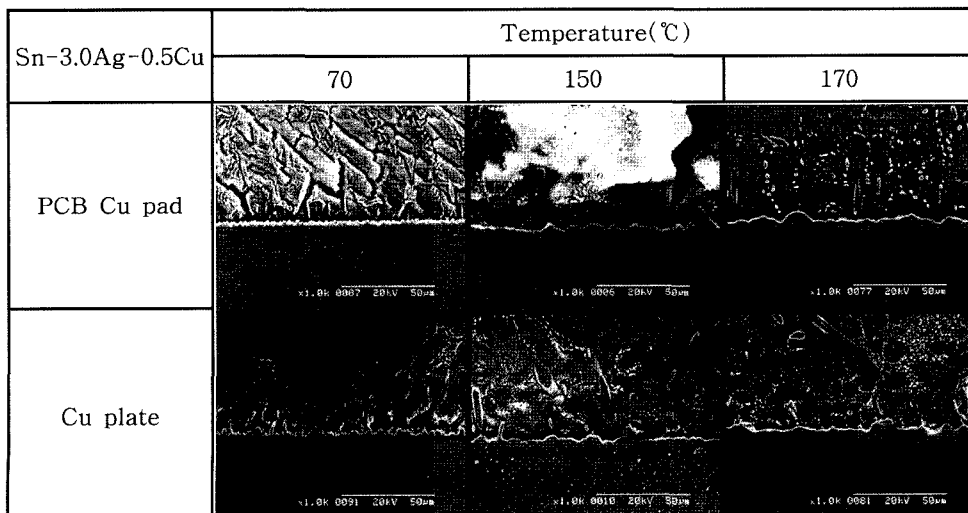


Fig. 2. SEM images of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder joint after aging for 15, 840 min at several temperatures.

Cu plate의 두께는 500 μm로 Cu 기판의 두께차이가 420 μm 일때 IMC 층의 두께차이는 Sn-40Pb의 경우 최대 3.9 μm, Sn-3.0Ag-0.5Cu의 경우 최대 2.2 μm 차이가 났다. 이때 IMC 두께차이에 가장 많은 영향을 주는 것은 Cu₃Sn으로 사료되며 이는 IMC 형성 및 성장 메커니즘에 의해 설명할 수 있다. 즉 Cu-Sn계 IMC의 형성은 리플로우 시 Cu₆Sn₅의 IMC가 형성되며 시효온도가 높아지고 시효시간이 증가함에 따라 Cu₆Sn₅ IMC의 Sn과 기판의 Cu가 고상간의 확산반응에 의해 Cu₃Sn의 IMC가 Cu 기판과 Cu₆Sn₅ IMC 사이에 형성된다. 또한 두께가 두꺼운 Cu 기판은 확산반응에 필요한 Cu의 공급원으로 작용하기 때문에 Cu 두께가 두꺼운 pure Cu plate에서 더 두꺼운 IMC 층을 형성하는 것으로 사료된다.

SEM과 EDS를 통해 유무연 솔더 접합부에 형성된 IMC를 분석해 보면 Sn-40Pb 유연솔더의 경우 Fig. 3에 나타난 것처럼 PCB Cu pad와 pure Cu plate에서 모두

Cu₆Sn₅의 IMC(phase)와 Cu₃Sn의 IMC(e phase)가 형성되었다.^{2,3)} Cu₆Sn₅의 IMC는 솔더링 시 솔더 접합부에서 형성되었으며 Cu₃Sn의 IMC는 시효온도가 높아지고 시효시간이 증가함에 따라 Cu₆Sn₅의 Sn과 Cu 기판의 Cu가 반응하여 형성되는 것으로 나타났다. 대부분의 솔더 접합계면에는 Cu₆Sn₅의 IMC와 Cu₃Sn의 IMC를 관찰할 수 있고 Cu₆Sn₅의 IMC는 모든 온도 범위에서 형성되며, Cu₃Sn의 IMC는 60°C이상의 온도 범위에서 Cu₆Sn₅와 Cu 기판사이의 계면에서 형성된다.⁴⁾ 또한 Sn-40Pb의 미세조직은 공정조직인 층상구조(lamellar structure)에서 시효온도가 높아지고 시효시간이 증가할수록 Pb의 응집현상이 뚜렷하게 나타났다.^{5,6)} 반면에 Sn-3.0Ag-0.5Cu 무연솔더의 경우 Fig. 4, 5에서 나타나듯이 IMC 층은 Cu₆Sn₅의 IMC와 Cu₃Sn의 IMC가 형성되었고 2종류의 IMC는 유연솔더와 같은 발생 메커니즘으로 형성되었지만 Sn-40Pb 솔더와는 다르게 솔더 접합부와

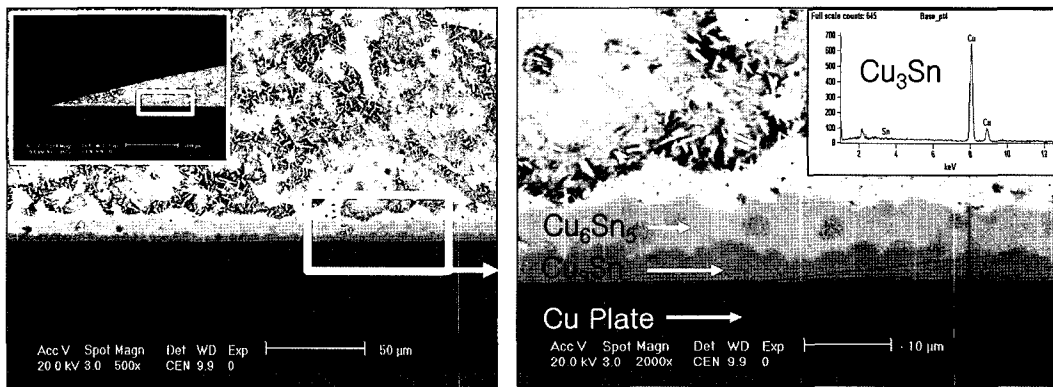


Fig. 3. SEM microstructures of IMC formed Sn-40Pb solder joint soldered on pure Cu plate.

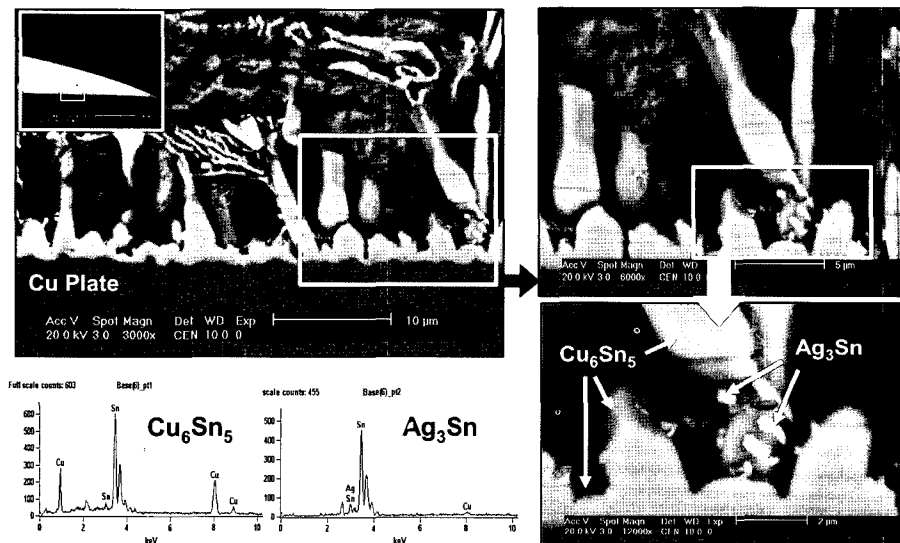


Fig. 4. Intermetallic compound analysis of pure Cu plate with Sn-3.0Ag-0.5Cu solder joints.

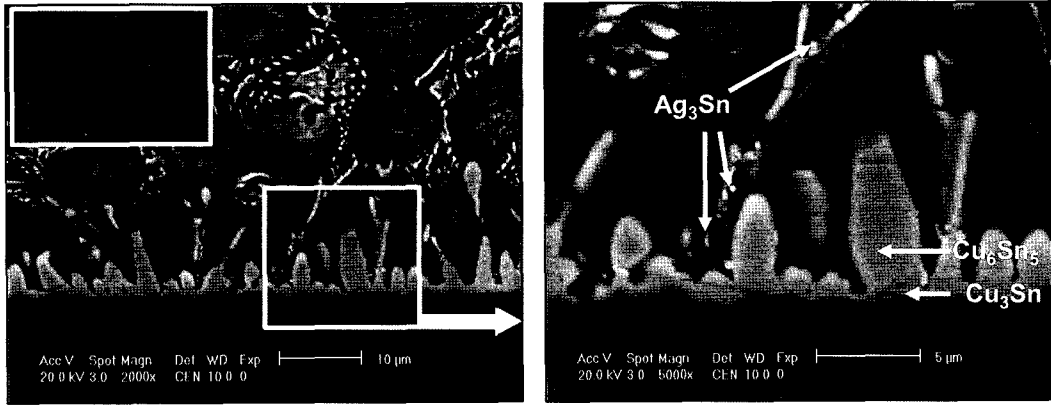


Fig. 5. Cross-sectional images of PCB Cu pad with Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu solder joints.

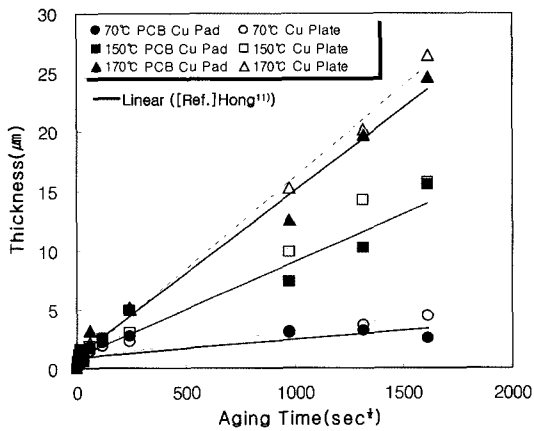


Fig. 6. Comparisons of intermetallic compound thickness between PCB Cu pad and pure Cu plate with Sn-40Pb.

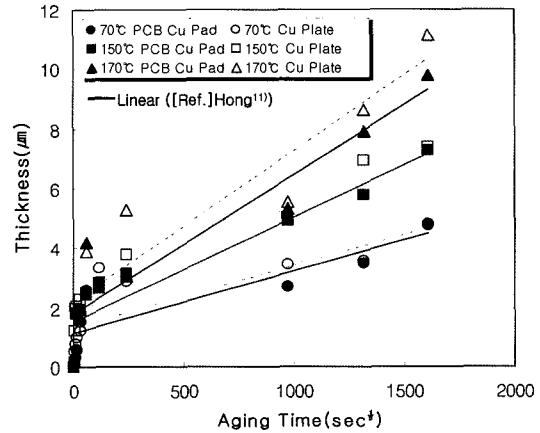


Fig. 7. Comparisons of intermetallic compound thickness between PCB Cu pad and pure Cu plate with Sn-3.0Ag-0.5Cu.

모재 내에 Ag_3Sn IMC가 분산되어 형성되었다. 이렇게 형성된 Ag_3Sn IMC는 모재 내에 미세 분산되어 분산강화 조직을 형성하여 기계적 성질 향상에 영향을 주는 것으로 알려졌다.⁶⁾

솔더링 시 초기 IMC 층은 Cu가 더 두꺼운 Cu plate에서 PCB Cu pad보다 두껍게 생성되었다. 그 이유는 Cu plate의 경우 PCB Cu pad보다 접합면적이 넓게 형성되었고 Cu의 양이 충분하였기 때문으로 사료된다. Fig. 6, 7을 보면 Sn-40Pb 솔더와 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더 모두 시효온도가 높아지고 시효시간이 증가함에 따라 IMC 형성 두께는 증가하였다.^{7,8)} 유무연 솔더의 IMC 층 성장 두께는 Sn-40Pb가 Sn-3.0Ag-0.5Cu보다 두껍게 나타났다. 그리고 각각의 시효온도에서 시효시간에 따르는 IMC 층 두께를 선형으로 나타내면 저온인 70°C에서 기울기 값이 Sn-40Pb 솔더가 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더보다 낮게 나오고 고온에서 즉 170°C에서는 Sn-40Pb 솔더의 기울기 값이 높게 나타나는 것으로 볼 때 저온에서는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더의 IMC 성장속도가 빠르고 고온일 때는 Sn-

40Pb 솔더의 IMC 성장속도가 빠르다는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더가 Sn-40Pb 솔더보다 고온에서 안정하다는 것을 의미하며 선행되었던 연구들과도 일치함을 알 수 있다. 또한 IMC 층 두께는 유무연 솔더에서 pure Cu plate의 경우가 PCB Cu pad의 경우보다 두껍게 형성되었다. 이것으로 pure Cu plate에서 더 많은 IMC 성장이 일어난다는 것을 알 수 있다. 즉 Cu 두께가 더 두꺼운 기관에서 IMC의 성장이 더 많이 나타난다. IMC는 확산에 의해 발생되므로 Cu 두께는 IMC 형성 및 성장에 영향을 주는 것으로 사료된다. 이러한 IMC와 활성화에너지 사이의 관계는 3.2절에서 보다 구체적으로 언급하도록 하겠다.

3.2 활성화에너지 산출

활성화에너지를 산출하기 위해서 시효온도와 시효시간에 따른 IMC의 두께를 측정하였다. PCB Cu pad, pure Cu plate 위에서 성장하는 전체 Cu-Sn계($Cu_6Sn_5 + Cu_3Sn$) IMC 층의 단위 면적당 두께를 측정하여 평균값

으로 계산하였다. 이렇게 측정된 IMC 두께를 단순 포물선 방정식(simple parabolic equation)에 대입하여 성장 속도상수(k)값을 구하였다. 단순 포물선 방정식은 다음 식 (1)에 나타내었다.

$$D = kt^n \tag{1}$$

여기서 D는 IMC 두께, t는 시효시간, n은 시간지수함수이다. 일반적으로 IMC 성장은 고상확산 반응에 의해 발생하기 때문에 단순포물선 방정식을 이용하였다. 또한 금속과 금속간의 고상확산 반응일 경우 정상상태 성장을 하기 때문에 시간지수함수는 0.5로 하여 구하였다.^{9,10)} IMC의 두께로부터 회귀분석하여 얻은 성장속도상수(k) 값으로부터 아레니우스 방정식을 이용하여 활성화에너지를 구하였다. 아레니우스 방정식은 다음 식 (2)에 나타내었다. 이렇게 구한 활성화에너지(Q), 성장속도상수 제곱근(k²), 선형관계 계수(R²) 및 시간지수함수(n) 값을 다음 Table 1에 나타내었다.

$$k^2 = k_0^2 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{2}$$

Sn-40Pb/Cu계면에 Cu-Sn계(Cu₆Sn₅ + Cu₃Sn) IMC 성장에 필요한 활성화에너지는 PCB Cu pad인 경우 157 kJ/mol이고 pure Cu plate인 경우 140 kJ/mol이다. 또한, Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu계면에서 Cu-Sn계(Cu₆Sn₅ + Cu₃Sn) IMC 성장에 필요한 활성화에너지는 PCB Cu pad인 경우 57 kJ/mol이고 pure Cu plate인 경우 61 kJ/mol로 산출되었다. 이 결과로부터 Sn-40Pb 솔더는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더보다 IMC 층 성장에 필요한 활성화에너지가 더 많이 필요하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8에서 나타나듯이 각 솔더에서 Cu 기판 두께 차이에 따른 활성화에너지는 거의 유사하다고 할 수 있다. 동일 재료와의 반응에서 활성화에너지 값은 일정하기 때문에

기판의 Cu 두께는 각 온도범위에서 거의 같은 비율로 더 많은 IMC 층을 성장하는데 작용된다고 사료된다. 그러므로 기판의 Cu 두께 증가는 IMC 층 성장에 대한 공급원으로 작용하여 IMC 층 두께를 증가시키는 것으로 해석될 수 있다. 유무연 솔더 접합계면에서 IMC 층의 성장속도상수(k) 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 저온부(70°C)의 경우 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더가 Sn-40Pb 솔더보다 높게 나타났으나 고온부(150, 170°C)의 경우 Sn-40Pb 솔더가 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더보다 높게 나타났다. 따라서 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더의 경우 Sn-40Pb 솔더보다 고온에서 더 안정한 것으로 판단된다. Cu 두께가 다른 기판에서 유무연 솔더의 성장속도상수(k) 값은 각각의 온도에서 유사하게 나타났지만 pure Cu plate의 경우 PCB Cu pad 보다 약간 높게 나타났다. 또한 본 연구에서 산출한 활성화에너지 값으로 시간지수 n값과 선형관계 계수값 R²를 비교 검증하였다. 고온부(150, 170°C)

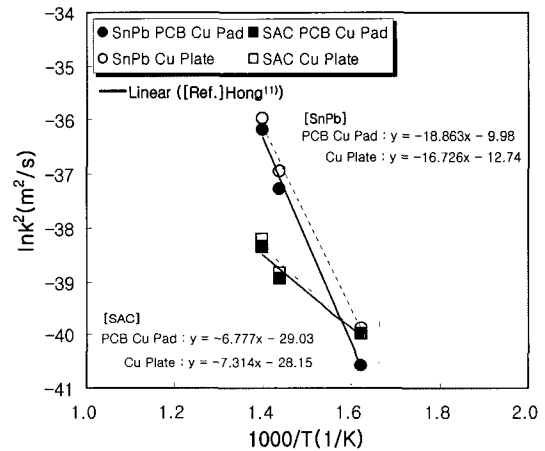


Fig. 8. Comparisons of activation energy between PCB Cu pad and pure Cu plate with Sn-40Pb and Sn-3.0Ag-0.5Cu.

Table 1. Activation energy and its k², R² and n values.

Solder	Temp. (°C)	k ² (m ² /sec)	R ²	n	Q (kJ/mol)		
Sn-40Pb/Cu	pad	70	2.40×10 ⁻¹⁸	0.7887	0.595	157 ¹¹⁾	
		150	6.48×10 ⁻¹⁷	0.9345	0.564		
		170	1.96×10 ⁻¹⁶	0.9159	0.542		
	plate	70	4.84×10 ⁻¹⁸	0.8034	0.550		
		150	9.06×10 ⁻¹⁷	0.9459	0.547		140
		170	2.38×10 ⁻¹⁶	0.9046	0.528		
Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu	pad	70	4.24×10 ⁻¹⁸	0.7180	0.641	57 ¹¹⁾	
		150	1.23×10 ⁻¹⁷	0.9731	0.576		
		170	2.20×10 ⁻¹⁷	0.9904	0.594		
	plate	70	4.28×10 ⁻¹⁸	0.9164	0.561		
		150	1.35×10 ⁻¹⁷	0.9962	0.549		61
		170	2.53×10 ⁻¹⁷	0.9975	0.546		

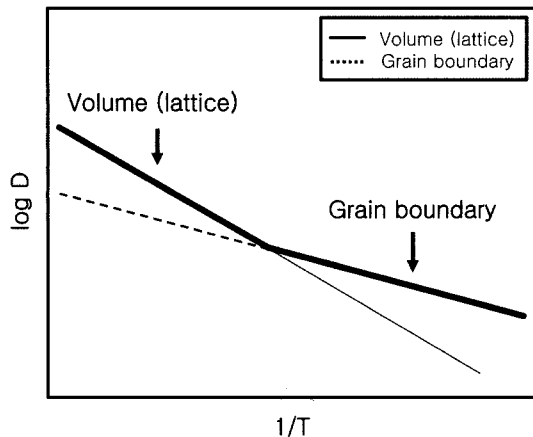


Fig. 9. Schematic diagram of mechanism as grain boundary diffusion and volume diffusion.⁹⁾

에서 n 값이 0.5에 근접하고 R^2 값 또한 1에 근접한 값을 나타내었다. 따라서 시효에 따르는 IMC의 성장은 체확산(volume diffusion)에 지배된다고 설명할 수 있다. 하지만 저온부(70°C)에서 n 값이 0.5보다 높게 검산되었고 R^2 값 또한 1에서 벗어난 값을 나타내 정확히 일치하지 않았다. 이것은 저온에서 입계확산(grain boundary diffusion)과 체확산이 혼재되어 나타난 것으로 설명될 수 있다. 저온부에서 입계확산과 체확산이 혼재되어 나타난 이유는 시효처리 전 이미 형성된 IMC 층의 두께 측정오차와 솔더링 직후 형성된 Cu-Sn계 IMC의 형성으로 입계확산의 영향이 작용되었기 때문으로 사료된다.¹²⁾ 입계확산과 체확산에 따른 확산 메커니즘을 Fig. 9에 나타내었다. 확산은 온도에 의해 영향을 많이 받는다. 일반적으로 IMC 성장은 고상확산 반응에 의해 발생하기 때문에 체확산에 지배되지만 저온에서는 입계확산이 체확산보다 쉽게 발생하기 때문에 입계확산과 체확산이 혼재되어 나타나는 것으로 사료된다.⁹⁾ 시간지수함수(n) 값의 검증으로 볼때 IMC 층의 성장은 전체적으로 고상간의 체확산에 의해 발생하는 것으로 판단된다. 본 연구로 구한 Sn-40Pb 솔더와 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더에서 IMC 형성 및 성장에 필요한 활성화에너지 값은 솔더 접합부 수명 평가에 기여할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 Sn-40Pb 공정솔더와 Sn-3.0Ag-0.5Cu 무연솔더 접합 계면에서 형성되는 IMC의 형성 및 성장에 미치는 Cu 기판의 두께에 대한 영향을 연구하였으며, 또한 IMC 성장에 필요한 활성화에너지에 대해 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu 기판과 Sn-40Pb, Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더 접합계면에는 Cu_6Sn_5 의 IMC가 형성된 후 시간이 경과함에 따

라 Cu와 Cu_6Sn_5 IMC계면 사이에 Cu_3Sn 의 IMC가 형성된다. 또한 Sn-3.0Ag-0.5Cu의 경우 Ag_3Sn 의 IMC가 솔더 접합부근에 형성되었고 솔더 β -Sn 내에 미세 분산된 분산강화 조직으로 나타났다.

2. 모든 시효조건에서 Sn-40Pb, Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더 접합계면의 IMC 층 성장두께는 pure Cu plate의 경우 PCB Cu pad인 경우보다 최대 1.4~1.9 μm 정도 많이 성장되었고 이때 IMC 층 성장에 필요한 활성화에너지는 PCB Cu pad인 경우 Sn-40Pb와 Sn-3.0Ag-0.5Cu는 각각 157, 57 kJ/mol이고 pure Cu plate의 경우 각각 140, 61 kJ/mol로 산출되었다. IMC 두께 측정 시 오차와 IMC 층 계면에서의 Sn의 결핍으로 인한 활성화에너지 값을 고려할 때 Cu 기판 두께 차이에 따른 IMC 성장에 필요한 활성화에너지 값은 거의 유사한 것으로 사료된다. 또한 시간지수함수 n 값의 검증으로 솔더 접합계면의 IMC 층 성장은 전체적으로 체확산에 의해 제어되는 것으로 판단된다.

3. 솔더 접합계면에 IMC는 전체적으로 체확산 반응에 의해 형성 및 성장한다. Cu 기판 두께증가는 IMC 형성 및 성장에 대한 공급원으로 작용하여 고상간의 상호 확산반응에 필요한 활성화에너지에 영향을 주는 것이 아니라 IMC 층 두께 증가에 영향을 준다.

참 고 문 헌

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council, Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, EU (2003).
2. C. B. Lee, C. Y. Lee, C. C. Shur and S. B. Jung, J. of KWS., **20**(3), 272 (2002).
3. Jennie S. Hwang, Environment-Friendly Electronics, Lead-Free Tech., Electrochemical Pub. LTD (2001).
4. H. L. J. Pang, K. H. Tan, X. Q. Shi and Z. P. Wang, Mater. Sci. Eng., **A307**, 42 (2001).
5. W. S. Hong, W. S. Kim, S. H. Park and K. B. Kim, J. Mater. Res., **15**(8), 528 (2005).
6. W. S. Hong and K. B. Kim, J. Mater. Res., **15**(8), 536 (2005).
7. I. T. Lee, C. B. Lee, S. B. Jung and C. C. Shur, J. of KWS., **20**(1), 97 (2002).
8. W. S. Kim, W. S. Hong and K. B. Kim, (Korean Inst. Metals & Mater., Changwon, Korea, 2006) p.209.
9. D. A. Porter, K. E. asterling, Phase Transformation in Materials, 2nd ed., p.153, T. J. Press Lid. Padstow, Cornwall, (1992).
10. M. I. Kim, J. K. Moon and J. P. Jung, J. of KWS., **20**(2), 77 (2002).
11. W. S. Hong, Ph. D. Thesis, p. 198-209, Korea Aerospace University, Gyeonggi-Do (2006).
12. W. S. Hong, W. S. Kim, N. C. Park and K. B. Kim, J. KWS., **25**(2), 49 (2007)