

시효 처리후 Sn-3.5Ag solder의 Cu, Alloy42 기판에서의 접합특성

Adhesion Properties of Sn-3.5Ag solder on Cu, Alloy42 substrates after aging

김시중 · 김주연 · 배규식

(Si-Jung Kim , Ju-Youn Kim , Kyoo-Sik Bae)

초 록 Sn-3.5Ag 무연합금을 Cu 및 Alloy42 리드프레임에 납땜접합(solder joint)하고 미세조직, 젖음성, 전단강도, 시효효과를 측정하여 비교하였다. Cu의 경우, 납의 Sn기지상안에 Ag_3Sn 과 Cu_6Sn_5 상이, 그리고 납/리드프레임의 계면에는 $1\sim 2\mu m$ 두께의 Cu_6Sn_5 상이 형성되었다. Alloy42의 경우, 기지상내에는 낮은 밀도의 Ag_3Sn 상만이, 그리고 계면에는 $0.5\sim 1.5\mu m$ 두께의 $FeSn_2$ 이 형성되었다. 한편, Cu에 비해 Alloy42 리드프레임에서 전단강도는 낮았으며, 시효 시간에 따라 전단강도는 모두 감소하였다. $180^\circ C$ 에서 1주일간 시효처리 후, Cu 리드프레임에는 계면에 $\eta-Cu_6Sn_5$ 층이 $15\sim 20\mu m$ 성장하였고, Alloy42 리드프레임에는 기지상내에 Ag_3Sn_3 이 조대하게 성장하였으며, 계면에는 $FeSn_2$ 층만이 약 $1.5\mu m$ 로 성장하였다.

Abstract The microstructure, wettability, shear strength and aging effect of Sn-3.5Ag/Cu and Alloy42 lead-frame solder joints were measured for comparison. In the case of Sn-3.5Ag/Cu, Ag_3Sn and Cu_6Sn_5 phases in the matrix Sn and $1\sim 2\mu m$ thick Cu_6Sn_5 phase at the interface of solder/lead-frame were formed. In the case of Sn-3.5Ag/Alloy42, only Ag_3Sn phase of low density in the matrix Sn and $0.5\sim 1.5\mu m$ thick $FeSn_2$ phase at the interface of solder/lead-frame were formed. Comparing to Cu, Alloy42 shear strength of Alloy 42 solder joints was smaller than that of Cu and all declined after aging. After aging at $180^\circ C$ for 1 week, $\eta-Cu_6Sn_5$ layer was formed on Cu lead-frame, while Ag_3Sn_3 phase in the matrix and thickened $FeSn_2$ at the interface were formed on Alloy42 lead-frame.

key words (중요어구) : wettability, shear strength, solder, lead-frame, alloy 42

1. 서론

최근 일본을 중심으로 국내외 Electronics 산업계에서는, 전자재료 중 인체유해금속인 납 사용에 대한 국제 환경규제의 강화에 대응할 수 있는 대체 재료 확보의 요망이 강하게 요구되고 있다. 미국, EU 및 일본의 경우, 2000년부터 2004년까지를 하나의 목표를 두고 Pb free Solder 실장기술의 확립을 위한 연구를 국가차원에서 진행하고 있으며, 현재 유럽에서는 2004년을 목표로 전자제품에 대한 그 전면규제안이 제안되어 있다. 일본의 경우, 2000년부터 2004년까지를 하나의 목표를 두고 Pb free

solder 실장기술의 확립을 위한 연구를 국가차원에서 진행하고 있으며, 현재 유럽에서는 2004년을 목표로 전자제품에 대한 그 전면규제안이 제안되어 있다.

특히 일본은 Pb free 실장기술에 대해서는 세계를 주도하겠다는 목표아래 산학연 공동체제로 실용화를 위한 개발이 활발히 진행되고 있다. 이렇게 선진공업국의 Pb free Solder 개발을 둘러싼 열기가 뜨겁기만 한데 우리는 아직 시작도 못하고 있다. 더욱이 지난 수년간에 외국연구기관 및 기업이 획득한 Pb free Solder관련 특허수가 수백 개에 이르고

있는 점을 고려하면 실용화를 위해서는 부단한 노력이 요구된다.

Pb free Solder의 개발을 위해서는 환경상의 문제가 적어야 함은 물론이고, 녹는점이 종래의 Sn-37Pb Solder (183℃)에 가까우며 비슷한 젖음특성을 가져야 한다. 또한, 저 cost이어야 하며, 기계적 특성이 좋아야 한다. 이러한 관점에서 보면 현재까지 개발된 Pb free Solder의 대부분은 아직까지 기존의 Sn-37Pb Solder에 필적한 만한 성질을 가진 새로운 Solder 합금은 개발되지 못하고 있으며, 기계적 특성, 접합 신뢰성이 좋으면 가격과 용점이 높거나, 용점이 기존의 Pb Solder와 비슷하면 접합 신뢰성이 좋지 않은 것이 문제가 되고 있다.

현재 리드프레임재료는 Cu합금과 Alloy42 (Fe-42Ni)가 주종을 이루며 각각 60% 및 30%를 점유하고 있다.⁴⁾ Alloy42는 실리콘과 열팽창계수가 유사하여 칩과 리드프레임간의 응력을 최소화할 수 있어 고밀도 DRAM의 실장에 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 기존의 고용점 solder인 Sn3.5Ag를 Cu, Alloy42에 접합하여 시효처리 전, 후 전단 강도 (shear strength) 변화와 계면반응을 비교하여, 접합부의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 기판으로 히타치사의 Cu합금(두께 0.5mm) 및 Alloy42(두께 0.71mm) 리드프레임을 사용하였으며 합금의 조성은 표1에 나타내었다. 납땀하기 전 기판은 사포로 연삭하고 각각 0.3 μ m, 및 0.05 μ m의 Al₂O₃로 연마한 후, 부드러운 천으로 polishing하여 Al₂O₃를 제거하였고, 연마된 시편은 10%HCl 용액에 넣어 표면의 산화물을 제거하여 알코올 및 증류수에서 세척하였다

표1. Cu와 Alloy42 리드프레임의 화학 조성
Table 1. Chemical composition of Cu and Alloy 42 lead frames (wt.%)

	C	Mg	Si	Mn	Ni	Fe	Cu
Cu		0.05	0.25		2.20		Bal.
Alloy 42	0.01		0.15	0.45	41	Bal.	

Sn-3.5Ag 합금은 회성금속의 막대형 땀납을 압연하여 0.26~1.5mm 두께의 박판을 만든 후 150℃

에서 24시간 열처리하여 사용하였다. 압연후 열처리된 Sn-3.5Ag합금의 미세구조를 관찰하기 위하여 제조된 solder를 수직으로 절단한 후 연마하여 10%HCl 용액으로 5초간 에칭한 후, 전자현미경 (SEM)으로 관찰하고 EDS(energy dispersive spectroscopy), XRD(x-ray diffractometry)를 이용하여 정출상을 분석하였다. 납땀을 위하여 이 Sn-3.5Ag박판을 지름 6mm의 디스크형으로 절단하고 알코올로 초음파 세척하였다. 용제(flux)를 도포하고 건조시킨 기판(Cu 또는 Alloy42)위에 이 땀납을 올려놓고 290℃로 가열된 관상로에 10분간 넣어

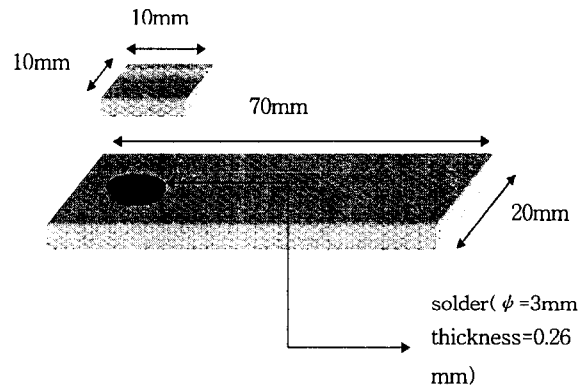


그림 1. ball shear 시편의 구성도
Fig. 1 Schematic diagram of ball shear specimen

완전히 용해한 후 노박에서 냉각하여 접합하였다. 이때 사용된 용제는 회성금속의 RMA-HP215F이었으며, 가열판은 Alloy42의 자기력 때문에 땀납의 퍼짐이 균일하지 않아 사용하지 않았다. 땀납과 기판과의 접합강도를 측정하기 위한 전단시험(shear test)은 그림 1에서와 같은 ball shear 시편을 사용하였다. 시편은 위에서와 같이 전 처리한 한 쌍의 기판사이에 지름 3mm의 디스크형 땀납을 넣고 접합하여 만들었다. 사용한 장비는 Die bond tester이며, 시효처리에 따른 접합부의 계면 강도를 측정하기 위해서는 제조된 시편을 180℃에서 3일, 1주일간 시효 처리하였다.

납땀부위는 자동차 후두(hood)안과 같은 고온환경에서 장시간 노출될 수 있다. 이 같은 환경에서 형성되는 Sn-3.5Ag와 기판과의 반응생성물을 조사하기 위해 접합을 180℃에서 3일, 1주일간 시효(aging)시킨 후, 10%HCl 용액으로 5초간 에칭하여 계면을 SEM과 EDS로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Sn-3.5Ag 합금을 압연한 후, 150°C에서 24시간 열처리한 XRD 결과는 강한 Sn 피크와 함께 Ag₃Sn도 나타나며 Ag₄Sn 피크도 소량이 존재한다.¹⁾ 이 Sn-3.5Ag 합금을 Cu 리드프레임에 납땜 하면, 기지상 내에는 조대한 막대 상 Ag₃Sn과 구형의 상 Cu₆Sn₅이 나타나며 뿔납/리드 프레임의 경계면에는 또 다른 상이 형성된다. 막대상인 Ag₃Sn은 뿔납/리드프레임 계면에 수직인 방향으로 성장한 것으로 보아 뿔납이 냉각할 때 결정화가 계면에서부터 액상으로 진행하였음을 보여주며 구상의 Cu₆Sn₅는 solder가 액상이 된후 서서히 냉각될 때 Cu가 Sn으

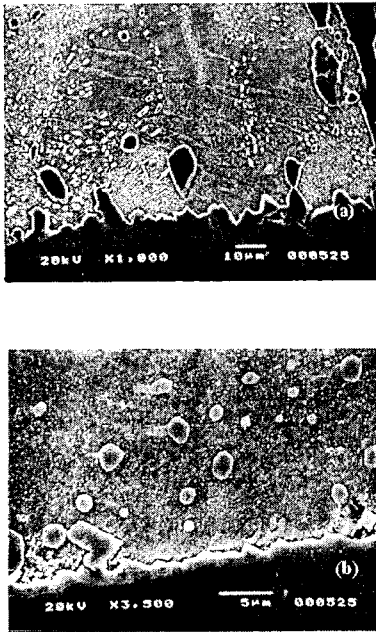


그림 2. 290°C에서 10분동안 솔더링 후 공기중에 냉각되어, 3일간 180°C에서 시효처리된 Sn-3.5Ag/lead-frame solder 접합의 SEM 미세구조
(a) Cu lead-frame, (b) Alloy42 lead-frame

Fig. 2. The SEM microstructure of Sn-3.5Ag/lead-frame solder joints aged at 180°C for 3days after soldering at 290°C for 10 min. and air-cooled (a) Cu lead-frame, (b) Alloy42 lead-frame

로 침입형 확산을 하여 Sn과 반응하였기 때문이다. Sn-3.5Ag 합금을 Alloy42에 접합하면, Cu 리드프레임의 경우와는 확연히 다른 침상만이 낮은 밀도로 산재되어 있으며 계면에 FeSn₂상이 형성된다.¹⁾

그림 2의 (a), (b)는 Sn-3.5Ag 합금을 Alloy42 리드프레임에 3일간 시효처리 후 SEM 사진이다. 시효 처리 후 계면 생성물의 형성 두께가 두꺼워졌으며, 기지상 내의 상도 조대화되어 감을 알 수있다. 이와 같은 조대화는 열처리 온도가 높아 고상 확산이 활발히 이루어 졌기 때문이다. 그림 2에서 보듯, 뿔납의 미세구조는 기판에 따라 다르며 이 차이는 합금의 냉각 속도의 차이가 아니라 기판에서 액상인 합금내에 확산하는 원소의 차이이다. 즉, Cu는 Sn 내로의 확산이 빨라 계면층의 형성이 냉각 초기에 형성되나 Alloy42의 Fe, Ni는 Sn 내에 거의 고용되지 않아 계면 층의 형성이 상대적으로 억제된다. 이러한 계면 층의 형성속도가 계면 층의 두께는 물론, 뿔납의 미세구조 형성에도 영향을 미친다.¹⁾

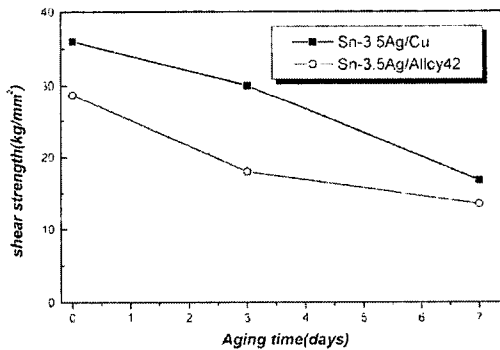


그림 3. 290°C에서 10분 동안 솔더링 후 공기중에 냉각되어, 3일간 180°C에서 시효처리된 Sn-3.5Ag/lead-frame solder 접합의 ball shear test 결과

Fig. 3. Ball shear test results of Sn-3.5Ag/lead-frame solder joints aged at 180°C for 7days after soldering at 290°C for 10 min. and air-cooled.

그림 3은 시효에 따른 뿔납과 기판과의 접합부의 강도를 측정된 전단 시험 결과이며, 시효 처리 전과

후 모두, Sn-3.5Ag/Cu 기판에서 강도가 더 높게 나왔으며, 시효 처리 후, 강도는 모두 감소하였다. 접합부의 전단 강도는 계면 생성물의 특성과 합금의 미세구조에 따라 달라진다.^{2),5)} Sn-3.5Ag/Cu 리드프레임의 경우, 기지내에 형성된 Ag_3Sn 과 Cu_6Sn_5 가 전단 강도에 기여하여 높게 나왔으나 Alloy42에서의 경우는 기지내에 형성된 미세한 Ag_3Sn 은 강도에 기여하지 못하고, 또한 계면에 형성된 $FeSn_2$ 는 취성이 높고 두께가 얇으며 불균일 하여 계면에서 쉽게 crack이 발생될 수 있다.³⁾ 그 결과 전단 강도가 낮아진 것으로 생각되며 시효 처리후 전단 강도의 감소는 계면에 형성된 화합물층의 응고에 따른 crack 및 기공의 발생 때문으로 판단된다.

(a) Cu lead frame (b) Alloy 42 lead frame

그림 4는 시효 처리후, 접합부의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이며, 양쪽 모두 취성 파괴가 일어났다. 시효 초기에는 기판과 뿔납중 상대적으로 물성이 약한 뿔납에 파괴가 진행되며 시효가 진행되면 계면 화합물간에 crack이 발생함에 따라 crack을 경계로 파괴가 진행된다.

그림 5와 표 2는 Sn-3.5Ag /리드프레임 뿔납 접합 시편을 180°C에서 1주일간 시효처리한 후의 SEM 사진과 EDS 결과이다. Cu 리드프레임 경우 (그림 5-(a),(b)) 시효처리 후 조대해진 계면 생성물과 기지내의 반응 생성물이 나타나며, 내부에 다량의 Ag가 포함된 원형의 상이 (그림 5-(b)) 존재하였다.

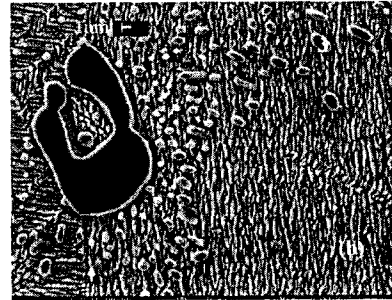
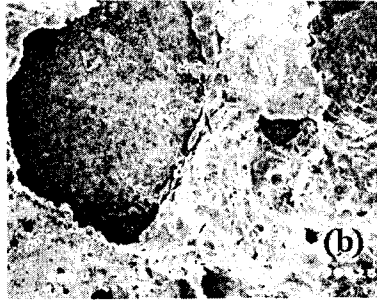
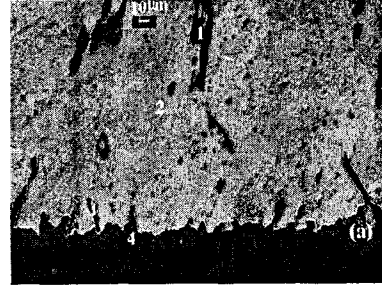
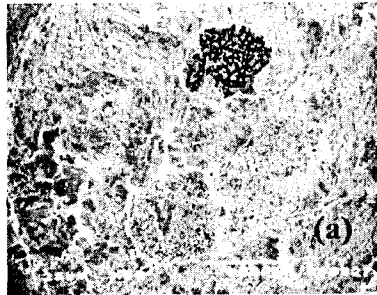
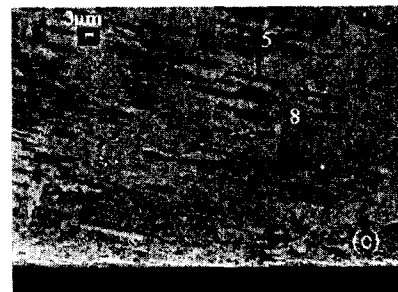


그림 4 290°C에서 10분동안 솔더링 후 공기중에 냉각되어, 1주일간 180°C에서 시효처리된 Sn-3.5Ag/lead-frame solder 접합의 파단면의 SEM

(a) Cu lead frame (b) Alloy 42 lead frame

Fig. 4 The SEM fracture surfaces Sn-3.5Ag /lead-frame solder joints aged at 180°C for 7days after soldering at 290°C for 10 min. and air-cooled



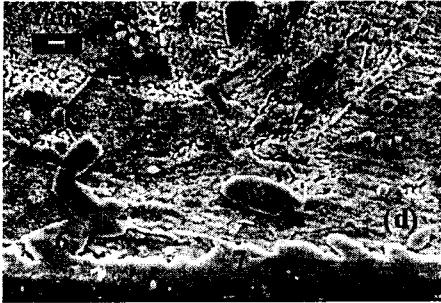


그림 5. 290°C에서 10분동안 솔더링 후 1주일간 180°C에서 처리된 Sn-3.5Ag/lead-frame solder 접합의 SEM 미세조직.

(a) Cu lead-frame, (b) 확대된 (a), (c) Alloy42 lead-frame, (d) 확대된 (c)

Fig. 5. The SEM microstructure of Sn-3.5Ag/lead-frame solder joints aged at 180°C for 7 day after soldering.

(a) Cu lead-frame, (b) magnified view of (a), (c) Alloy42 lead-frame, and (d) magnified view of (c)

표 2. 그림 5의 EDS 결과

Table 2. EDS results of Fig 5.

Point	composition (at.%)				
	Sn	Ag	Cu	Ni	Fe
1	56.10	0.08	43.82		
2	99.33	0.66	0.01		
3	32.43	66.99	0.01		
4	54.36	0.87	44.77		
5	77.01	22.37		0.25	0.37
6	50.4	30.5		17.24	1.85
7	54.23	0.03		6.83	38.91
8	98.56	0.93		0.23	0.27
9	38.69	59.45		1.13	0.73
10	96.15	3.05		0.09	0.71

전체 화합물 층의 두께는 시효 처리전 1~2 μ m의 두께에 비해 15~20 μ m로서 8배이상 성장하였다.

한편, Alloy42 리드프레임에서는(그림 5-(c),(d)) 기지상내의 다량의 Sn-Ag와 소량의 Ni, Fe(점 5)이

조대하게 성장하였음을 알 수 있다. 계면상(점 7)은 납땜직후와 마찬가지로 FeSn₂층만이 형성되었으며 평균 두께가 약 1.5 μ m로 성장하였다.

4. 결 론

Sn-3.5Ag 땜납을 Cu 및 Alloy42 리드프레임에 납땜하여 그 특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Cu 리드프레임의 경우, 땜납은 Sn위주에 기지상내에 미세한 침상과 조대한 막대형의 Ag₃Sn상과 구형의 Cu₆Sn₅상이, 그리고 땜납/리드프레임의 경계면에는 1~2 μ m두께의 Cu₆Sn₅상이 형성되었다.
- 2) Alloy42 리드프레임의 경우, 기지상내에는 침상의 Ag₃Sn만이 낮은 밀도로 산재되어 있고, 계면층에는 0.5~1.5 μ m 두께의 FeSn₂층이 형성되었다.
- 4) 시효 처리 전, 후 모두 Alloy42에 비해 Cu 리드프레임에서 전단강도가 컸으며, 시효 시간에 따라 전단강도는 모두 감소하였다.
- 5) 180°C에서 1주일간 시효처리 후, Cu 리드프레임에는 계면에 η -Cu₆Sn₅ 층이 15~20 μ m 성장하였고, Alloy42 리드프레임에는 기지상내에 AgSn₃이 조대하게 성장하였고, 계면에는 FeSn₂층만이 약 1.5 μ m로 성장하였다.

5. 참 고 문 헌

1. 김시중, 배규식, 한국재료학회지, 9(9), 926 (1999)
2. 서윤중, 이경구, 이도재, 한국재료학회지, 8(9), 807 (1998)
3. W. Yang, R. W. Messler, Jr, and L. E. Felton, J. Electron. Mater., 23(8), 765 (1994)
4. "반도체 재료 품목별 동향", 반도체 산업, 5(7), 37 (1996)
5. W. Yang, L. E. Felton, and R. W. Messler, Jr, J. Electron. Mater., 24(10), 1465 (1995)