

90Sn10Cu, 99Sn1Cu 도금막의 특성

Characteristics of Electroplated 90Sn10Cu, 99Sn1Cu Films

김주연*, 김시중, 배규식
(J. Y. Kim*, S. J. Kim, K. S. Bae)

수원대학교 전자재료공학과,

Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon,

Abstract

The microstructure, adhesion strength and conductivity of electroplated Sn-Cu Films on Alloy42 lead Frame were measured for comparison. In the case of electroplated 90Sn10Cu, $Cu_{10}Sn_3$ phase was formed and Ni_3Sn_2 phase was formed after 200°C, 30min annealing. In the case of electroplated 99Sn1Cu, $Cu_{10}Sn_3$, Ni_3Sn phases were formed and Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 phases were formed after 200°C, 30min annealing. 90Sn10Cu film was measured better uniformity, adhesion strength and conductivity than 99Sn1Cu

1. 서론

Sn-Pb 합금은 전자패키징시 뿔납 또는 도금재료로 널리 사용되어왔다. 그러나, 최근 납성분으로 인한 환경오염 문제로 그 사용이 제한될 전망이다. 이에 따라 Sn-Pb합금을 대체할 무연뿔납재료로 Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Pb계 합금 개발이 90년대 초부터 활발히 진행되고 있으나,¹⁻²⁾ 대체로 도금에 대한 연구는 미미한 편이다. Sn-Pb 합금 재료는 용융점이 낮고 젖음성, 연성, 전기전도도와 내부식성이 우수하여야한다.

현재 리드프레임 재료는 Cu합금과 Alloy42(Fe-42Ni)가 주종을 이루며 각각 60% 및 30%를 점유하고 있다. Alloy42는 실리콘과 열팽창계수가 유사하여 칩과 리드프레임간의 응력을 최소화할 수 있어

고밀도 DRAM의 실장에 널리 사용되고 있다. 본 실험에서는 Sn-Cu 합금을 Alloy42 리드프레임에 도금을 한 후, 미세구조, 접착강도, 전도성등을 비교하여, 도금된 부분의 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Sn-Cu를 전기 도금법을 시도하여 도금막의 특성을 알아보았다.³⁾ 도금용액은 한 산화협력업체에서 자체 개발한 조성(90Sn-10Cu, 99Sn-1Cu)의 약품을 사용하였고 기판재료로는 히타치사의 Ni합금 리드프레임(두께 0.05mm)을 사용하였으며 그 합금조성은 Table. 1에 나타내었다.

전기도금을 하기 전 Ni 리드프레임의 표면을 10% H_2SO_4 용액에 넣어 5초간 에칭하여 자연산화막

Table. 1 Ni 리드프레임의 화학적 조성

C	Si	Mn	Ni	Fe
0.01	0.15	0.45	41	Bal

을 제거한 후 알코올과 증류수로 세척하였다. 세척된 시편 위에 45℃에서 30mA/cm²의 전류밀도로 도금하여 시편을 만들었다. 200℃에서 30분간 열처리한 뒤 도금막의 특성 변화를 알아보았다. 도금된 막의 조성비를 ICP분석을 통하여 알아보았고 도금의 균일성은 SEM과 AFM으로 측정하였고 미세구조 및 금속간 화합물의 형성은 입사각을 2°로 고정한 XRD로 관찰하였다. 미세경도기를 이용하여 접착강도를 측정하였고 4-point probe를 이용하여 저항을 측정하였다. 도금막의 성분을 EDX로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table. 2는 Sn-Cu를 리드프레임 위에 도금하였을 때 도금막을 ICP분석으로 알아본 성분비이다.

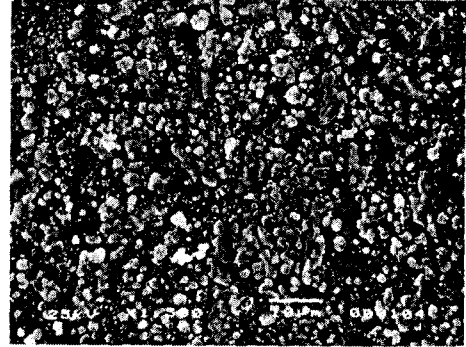
Table. 2 Ni 리드프레임 위의 Sn-Cu 도금의 ICP 분석 결과

	Sn	Cu
90Sn10Cu	71w/o	29w/o
99Sn1Cu	97.5w/o	2.5w/o

Fig. 1은 리드프레임 위에 Sn-Cu가 도금된 표면 SEM 사진으로 90Sn10Cu가 도금된 경우(Fig. 1(a))



(a)



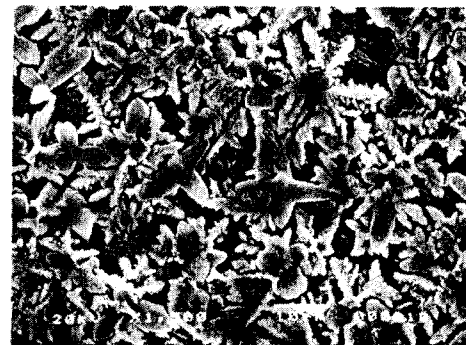
(b)

Fig. 1 90Sn10Cu 도금막의 표면 SEM
(a) 열처리 전 (b) 열처리 후

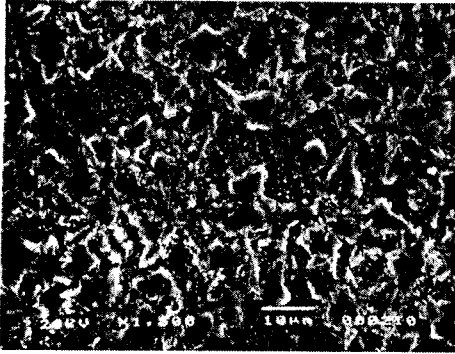
는 비교적 입자가 크고 불균일하게 증착되었고 90Sn-10Cu 도금막을 열처리하였을 경우(Fig. 1(b))는 입자가 더 작아지고 균일하게 된 것을 알 수 있다. Table. 3은 Fig. 1(a), 1(b)의 EDX 분석 결과로 열처리를 하였을 경우로 열처리 전보다 Cu가 더 많아진 것을 알 수 있다.

Table. 3 90Sn10Cu 도금막의 EDX 분석 결과

Point	Composition(at.%)		
	Cu	Sn	Ni
1	4.2	95.8	
2	0.57	14.43	85
3	5.8	94.2	
4	1.1	11.2	87.7



(a)



(b)

Fig. 2 99Sn1Cu 도금막의 표면 SEM

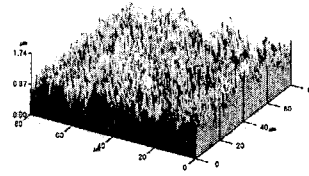
(a) 열처리 전 (b) 열처리 후

99Sn1Cu가 도금된 경우(Fig. 2(a))는 90Sn10Cu가 도금되었을 경우보다 입자가 더 크고 불균일함을 알 수 있고 역시 열처리를 하였을 경우(Fig. 2(b)) 입자가 더 작아지고 균일하게 되는 것을 알 수 있다. Table. 4는 Fig. 2(a), 2(b)를 EDX로 분석한 것으로 역시 열처리 전보다 열처리 후에 Cu가 더 많이 생겨난 것을 알 수 있었다.⁴⁻⁶⁾

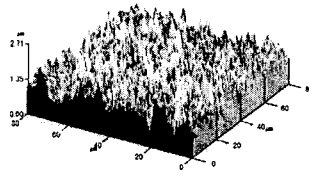
Table. 4 99Sn 1Cu 도금막의 EDX 분석 결과

Point	Composition(at.%)		
	Cu	Sn	Ni
1	6.5	93.5	
2	0.7	12	87.3
3	7.55	92.45	
4	1.0	23.6	75.4

99Sn1Cu보다 90Sn10Cu가 더 입자가 작고 균일하게 도금되는 이유는 Cu의 포함량에 따라 전도성의 차이가 생기므로 Cu가 더 많이 포함된 90Sn10Cu가 99Sn1Cu보다 더 균일하고 작은 도금막을 얻을 수 있었다. Fig. 3과 Fig. 4는 90Sn10Cu, 99Sn1Cu 도금막의 AFM으로 도금막의 두께와 모습을 알 수 있는데 Fig. 1과 2에서 본 것처럼 역시 90Sn10Cu가 99Sn1Cu보다 도금막이 더 균일하게 올라가 있는 것을 알 수 있다.



(a)

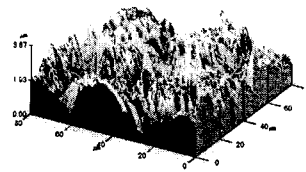


(b)

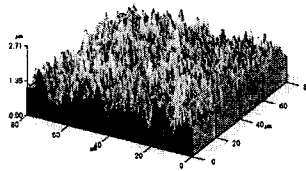
Fig. 3 90Sn10Cu 도금막의 AFM

(a) 열처리 전 (b) 열처리 후

Fig. 5의 XRD 결과를 볼 때 90Sn10Cu가 도금된 경우(Fig. 5(a))에서 $Cu_{10}Sn_3$ 피크가 매우 강하게 나타나는 것으로 보아 Cu와 Sn 사이에서 $Cu_{10}Sn_3$ 가 생성되어졌음을 알 수 있고 Ni와 Sn사이에서 반응



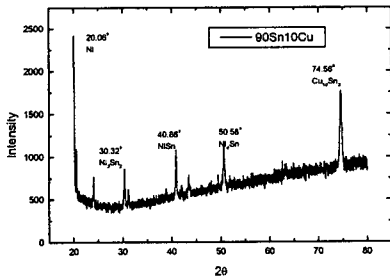
(a)



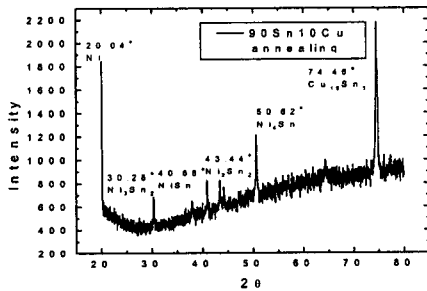
(b)

Fig. 4 99Sn1Cu 도금막의 AFM
(a) 열처리 전 (b) 열처리 후

이 일어나 Ni_3Sn_2 , $NiSn$ 와 Ni_4Sn 이 생성되었음을 알 수 있었다. 열처리를 한 경우(Fig. 5(b)) Ni_3Sn_2 피크가 새롭게 생성되었던 것을 알 수 있다.



(a)

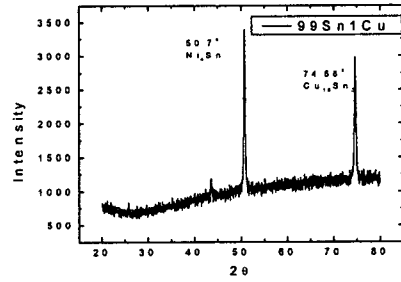


(b)

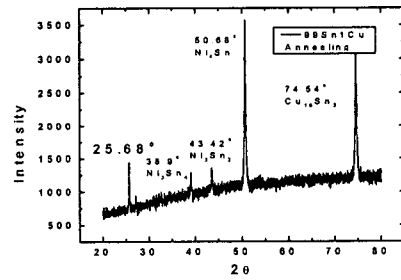
Fig. 5 90Sn10Cu 도금막의 XRD
(a) 열처리 전 (b) 열처리 후

99Sn1Cu가 도금된 경우(Fig. 6(a))도 역시 Cu와 Sn이 반응하여 $Cu_{10}Sn_3$ 가 생성되었고 Ni와 Sn이 반

응하여 생성된 Ni_4Sn 의 피크를 볼 수 있고 열처리한 후의 경우(Fig. 6(b))는 Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 가 생성되었음을 알 수 있다. XRD 분석 결과로 볼 때 Sn과 Ni 리드프레임의 반응으로 생성된 compound의 영향으로 90Sn10Cu가 99Sn1Cu보다 더 막이 균일하게 도금되어진 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 6 99Sn1Cu 도금막의 XRD
(a) 열처리 전 (b) 열처리 후

Table. 5는 미세경도기를 이용하여 강도를 알아 본 것으로 90Sn10Cu가 99Sn1Cu보다 더 강도가 좋음을 알 수 있고 열처리 후가 열처리 전보다 더 좋은 강도를 나타내고 있다.

Table. 5 90Sn10Cu, 99Sn1Cu 도금막의 강도

시 편	미세경도
Ni plate	204.67
90Sn10Cu	234.57
90Sn10Cu(열)	263.7
99Sn1Cu	228.35
99Sn1Cu(열)	259.65

이 결과로 볼 때 Sn이 더 많이 포함되어있는 90Sn10Cu가 Sn과 Ni 리드프레임이 반응하여 생성된 compound의 영향으로 표면의 균일성 뿐만 아니라 강도에도 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Table. 6 90Sn10Cu, 99Sn1Cu 도금막의 저항값

시 편	면저항(Ω/\square)
Ni plate	0.00831
90Sn10Cu	0.00771
90Sn10Cu(열)	0.00750
99Sn1Cu	0.00774
99Sn1Cu(열)	0.00754

Table. 6은 저항을 측정한 것으로 99Sn1Cu보다 90Sn10Cu가 Cu의 포함량 때문에 저항 값이 더 낮을 수 있었다.

4. 결론

90Sn10Cu, 99Sn1Cu 도금막을 비교하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 90Sn10Cu는 Ni 리드프레임 위에 도금되었을 경우에 Sn이 71w/o, Cu가 29w/o가 됨을 ICP분석으로 알 수 있었다.
 - 2) 99Sn1Cu는 Ni 리드프레임 위에 도금되었을 경우에 Sn이 97.5w/o, Cu가 2.5w/o가 됨을 ICP분석으로 알 수 있었다.
 - 3) 90Sn10Cu가 99Sn1Cu보다 더 균일하게 도금되는 것을 알 수 있었다.
 - 4) 90Sn10Cu, 99Sn1Cu 모두 200℃에서 30분간 열처리를 하였을 경우 입자가 보다 더 균일해짐을 알 수 있었다.
 - 5) 99Sn1Cu이 Sn가 Ni의 반응으로 생성된 compound의 영향으로 90Sn10Cu보다 강도 더 좋을 수 있었고 200℃에서 30분간 열처리를 함으로써 Sn가 Ni간의 compound가 더 생성되어 열처리 전보다 강도가 좋아짐을 알 수 있었다.
 - 6) 90Sn10Cu가 Cu의 포함량 때문에 99Sn1Cu보다 더 낮은 저항 값을 가짐을 알 수 있었다.
- 위의 결과로 미루어 대체적으로 Sn 포함량과 Cu 포함량에 따라 특성이 변화함을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) 서윤중, 이경구, 이도재, "Sn-Bi-X계 뿔납과 Cu 기판과의 계면반응 및 기계적 특성에 관한 연구", 한국재료학회지, 8(9), 807 (1998)
- 2) 김시중, 배규식, "Sn-3.5Ag/Alloy42 리드프레임 뿔납접합의 미세조직과 접합특성에 관한 연구", 한국재료학회지, 9(9), 926 (1999)
- 3) Y. YADA, K. TOKIO "Pb-FREE SOLDER PLATING", Journal of Korean Institute of surface Engineering, Vol. 32, No. 3, Jun., 1999
- 4) K. Nishimura, M. Kitayama and Y. Miyoshi : Tetsu-to-Hagane, 72 (1986) 107
- 5) K. Nishimura, M. Kitayama and Y. Miyoshi : Tetsu-to-Hagane, 69 (1983) 1118
- 6) H. dkada, K. Yamamodo and I. Ito : proc. International Congress on metallic corrosion (1972) 275