

Sn/Cu 및 Sn/Ni 계면에서 금속간화합물 형성 및 성장에 관한 연구(Ⅱ) Sheet Resistance 및 Solderability의 변화

김 홍 석 · 이 성 래
고려대학교 금속공학과

A Study of Intermetallic Compound Growth in the Sn/Cu and Sn/Ni Couples(Ⅱ) : Sheet Resistance and Solderability Changes

Hong-Suk Kim and Seong Rae Lee
Department of Metallurgical Engineering
College of Engineering, Korea University
Seoul, Korea 136--701

The effects of intermetallic compound growth on the sheet resistance and solderability as functions of the aging time, the temperature, and the conditions of substrates have been investigated in the electroplated Sn/Cu and Sn/Ni bimetallic diffusion couples.

As the thickness of intermetallic compound (mainly Cu_6Sn_5 and Ni_3Sn_4) and the number of phase interface increased, the sheet resistance increased.

Spread tests showed that the solderability was decreased with the intermetallic compounds growth and increased with the thickness of electroplated Sn. The surface morphology or grain size of the compound layer significantly affect the solderability.

The solderability of Sn/Ni system was superior to that of Sn/Cu system and the intermetallic compounds growth was slower in the former system.

1. 서 론

고상-고상 또는 액상-고상 계면에서 금속간화합물의 생성, 성장 및 변태에 따르는 기계적, 물리적 성질의 변화에 관련된 문제들은 실제 여러 응용분야에서 요구되는 지식으로서 그 한 예로 납땜(Soldering)을 들 수 있다.

최근에 전자산업에서는 한번의 작업으로 다수의 부위를 납땜시키는 대단위 납땜공정(Mass Solder

ing Process)^{1,2)}을 사용하며 전자부품의 부식을 억제하기 위해 부식성이 적은 비활성 용제를 사용하므로 wettability의 중요성이 더욱 요구되고 있다.^{1,3)}

인쇄회로기판등에서 도체로 사용되는 Cu나 Ni에 납땜능(Solderability)을 부여하기 위해 Sn을 전착 또는 dipping하여 피복시킨다. Sn/Cu, Sn/Ni의 계면에서 상호확산이 일어나 금속간화합물이 형성되어 지속적으로 성장함에 따라 납땜능의 저하, 취약한 금속간화합물 생성으로 납땜(Solder)과 도체간

의 분리 및 저항증가, 산화물 형성에 의한 결합력 감소와 땀납의 분리등의 문제들이 야기된다. 이러한 문제들은 오래전부터 주지된 현상이며 몇몇 연구가(4~6) 진행되어 왔으나 그 원인 규명 및 문제 해결에는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Cu 및 Ni을 소지금속으로 하여 Sn을 전착시킨 후 금속간화합물들의 생성, 성장변화 및 성장속도를 고찰한 1편의 연구에 뒤이어 금속간화합물의 성장에 따르는 sheet resistance와 납땀능의 변화에 대한 원인규명에 본 연구의 근본 목적이 있다.

2. 실험방법

2-1 시편의 준비

소지금속, 양극금속 및 전착은 1편에 기술한 방법 및 조건과 동일 하며 단자 Sn의 두께를 3, 5, 8, 10 μm 로 전착하였으며 제조한 시편은 100 및 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진공중에서 시간별로 시효시켜 금속간화합물의 성장을 조절하였다.

2-2 납땀능(Solderability)의 측정

납땀능 측정에는 실험실에서 널리 사용되고 있는 간편한 퍼짐시험(Spreadtest)을 이용하였다. 250 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 항온로에서 시편위에 10mg의 비활성 용제(Non-activated rosin flux)와 100mg의 땀납을 올려 놓고 땀납이 퍼지는 면적을 측정하였다. 사용한 땀납은 60% Sn-40%Pb을 사용하였으며 퍼진 면적은 5개의 시편을 실험하여 평균값을 구하였다. Wetting angle은 땀납의 퍼진 모양을 구형의모자로 가정하여⁷⁾계산하였다.

2-3 Sheet Resistance의 측정

Sheet resistance는 4개단자 방법으로 측정하였으며 다음 식(9)에 의하여 구할 수 있다.

$$R_s = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\ell n2} = 9.06 \frac{V}{I}$$

여기서 R_s 는 sheet resistance, V 는 측정전압, I 는 가해진 전류이다. V/I 는 전류가 0.05 A 일때의 전

압을 V_1 , 전류가 0.1 A 일때의 전압을 V_2 라 할때 $(V_2 - V_1) / (0.1 - 0.05)$ 로 구하였다. 4개의 단자는 접촉분량으로 인한 접촉저항을 최소화하기 위하여 20-40 V의 전압에서 spot welding하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3-1 Sheet Resistance의 변화

Sn/Cu계

Fig. 1은 시효온도 및 시간에 따르는 sheet re-

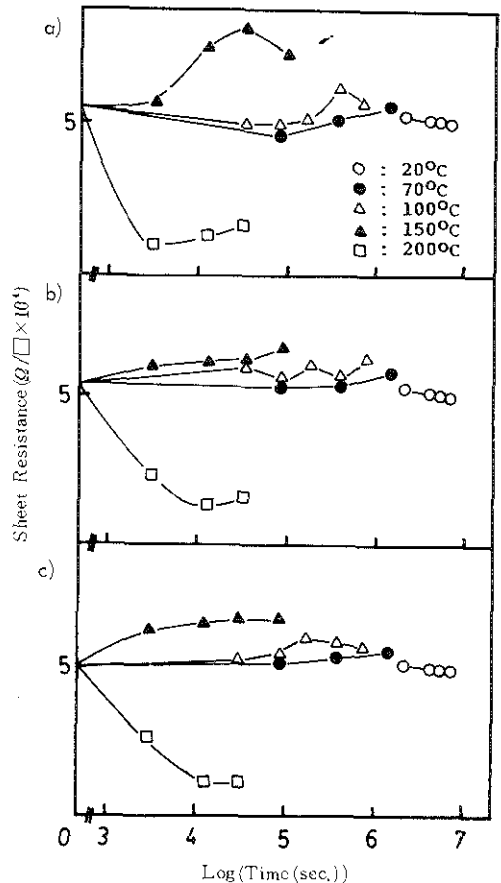


Fig. 1 Sheet resistance variation as functions of aging temperature, time, and thickness of Sn plating

a) 1 μm , b) 3 μm ,

c) 5 μm . Cu substrates were electropolished.

sistance변화를 전착 Sn의 두께별로 각각 나타낸 것이다. 20°C에서는 저항의 변화가 거의 없는 상태이다. 이는 20°C에서 성장하는 금속간화합물은 Cu_3Sn_5 (η')상 뿐이며 그 생성된 양도 극히 적기 때문에 상경계면이 1개에서 2개로 증가했음에도 불구하고 저항의 큰 변화가 없었다. 70°C에서도 이와같이 현상은 마찬가지였으나 20°C에 비하여 어느 정도 완만한 저항증가를 하였다. 100°C의 경우에는 금속간화합물의 절대량이 증가하였고 η' 상 이외에 ϵ 상이 함께 형성되어 상경계면이 3개로 증가하기 때문에 저항의 증가가 뚜렷해졌다. 150°C에서는 빠른 저항증가가 이루어지고 있는데 이는 금속간화합물의 성장이 급속히 이루어지기 때문이다. 1 μm 두께로 Sn을 전착한 시편의 100°C 및 150°C의 경우 저항이 증가하다가 약간 감소하게 되는 이유는 Sn이 고갈되면서 상경계가 감소하기 때문이다. 또한 150°C에서 Sn이 두꺼울수록 저항의 증가가 작은 데 이는 η' 상의 성장속도가 Sn의 두께가 두꺼울수록 느려지며¹⁰⁾ ϵ 상의 생성도 느려지기 때문이다. 피복층의 두께가 두꺼울수록 상호확산 속도가 느려지며 이는 확산해야 할 용매원자가 더 많이 존재하고 확산거리가 길어지게 되는 기하학적 원인 때문이라는 이론적 근거¹¹⁾와도 일치한다.

200°C에서는 금속간화합물이 상당량 존재함에도 불구하고 초기에 저항이 감소하였다. 또한 Sn의 두께가 얇은 시편의 경우에 초기저항의 감소가 더욱 급격히 이루어진다. 즉 200°C에서는 표면의 Sn, η' 및 ϵ 상이 빠르게 고갈되고 준안정상인 Cu_4Sn_{11} 상만이 성장하기 때문이며 특히 이 상은 Cu와 Sn의 비율이 4:1로서 η' 나 ϵ 상에 비해 Cu의 함유율이 높아 저항이 작다. 시효시간이 길어짐에 따라 금속간화합물의 두께가 증가하여 저항이 완만히 증가한다. 결국 Cu-Su계에서 저항증가의 주된 원인은 η' 상 생성으로 인한 상경계의 증가로 사료된다. 즉 Cu/ η' / ϵ /Sn층으로 이루어지는 조건일때 가장 저항이 크게됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 Sn 두께를 1 μm 로 일정하게 전착한후 시효온도, 시간 및 기판의 표면활성화조건별로 저항의 변화를 나타낸 것이다. 20°C 및 70°C에서는

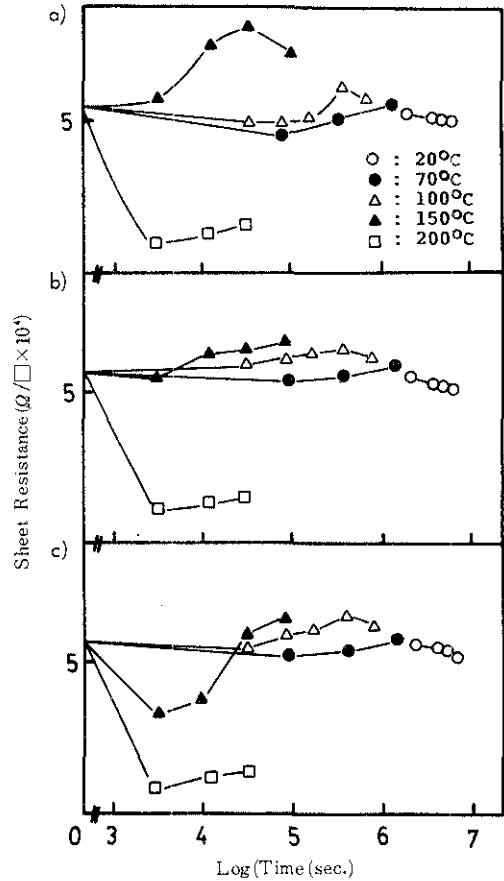


Fig. 2 Sheet resistance variation as functions of aging temperature, time, and conditions of Cu substrate.

- a) electropolished
- b) electropolished and ultrasonic cleaning in 1M HCl solution
- c) electropolished and ultrasonic cleaning in SiC contained 1M HCl solution.

기판 표면의 조건에 큰 영향을 받지 않고 있으나 100°C에서는 표면이 활성화 될수록 저항이 증가하고 있다. 150°C에서는 표면이 활성화 될수록 초기 저항감소 현상이 뚜렷해지고 있다. 초기저항감소 현상은 앞에서 언급한 바와 같이 Sn의 고갈에 의한 상경계의 감소에 의한 것이며 그 후 저항이 증가되는 것은 ϵ 상의 생성 및 성장때문이다. 이는 결

국 표면을 활성화 할수록 금속간화합물의 성장반응이 촉진됨을 말해준다. 200°C에서는 표면활성화의 영향이 크게 눈에 띄지 않는데 이는 확산반응이 빠르므로 금속간화합물의 성장이 빠르기 때문에 그 차이가 눈에 띄지 않으며, 20°C 및 70°C에서는 반

응이 느려서 그 차이가 나타나지 않는다.

Sn/Ni계

Fig. 3은 Sn/Ni계에서 시효온도, 시간 및 전착 Sn의 두께에 따르는 Sheet resistance의 변화를 각각 나타내었다. Sn/Ni계의 경우는 Cu-Su과 마찬가지로 20°C 및 70°C에서는 계면에서 생성되는 금속간화합물의 양이 매우 적기 때문에 저항의 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 그러나 100°C 경우는 20°C나 70°C에 비해 금속간화합물의 두께가 증가하였고 Ni/ δ / γ /Sn의 상들이 3개의 상경계면을 이루게 되므로 저항의 완만한 증가가 관찰되었다. 150°C의 경우는 100°C 일때와 비교해 생성되는 상의 종류에는 변화가 없으나 그 두께의 영향으로 저항이 증가되는 것으로 생각된다. 200°C의 경우 초기에 약간의 저항감소가 관찰되었는데 이는 Sn/Cu계와 같은 현상으로 Sn층의 고갈로 인한 것이며 시간이 경과함에 따라 금속간화합물이 성장함에 따라 저항이 증가하고 있다. Sn/Cu계의 200°C 비교하여 보면 Sn/Ni계의 경우 저항 감소량은 적고 증가량은 더 크게 나타났다. 이는 Sn/Cu계는 Sn이 고갈되면 준안정상인 d상만이 존재하여 상경계면이 학개이나 Sn/Ni계는 Sn이 고갈이 되더라도 δ , γ , 및 β 상이 모두 존재하므로 초기 저항 감소량이 적고 그 후 증가량은 더 크다.

Fig. 4는 Sn의 두께가 1 μ m로 일정할때 시효온도, 시간 및 기판 표면조건에 따르는 sheet resistance의 변화를 나타내었다. Sn/Cu계와 마찬가지로 20, 70 및 200°C에서는 표면조건의 영향이 두드러지지 않으나 100 및 150°C에서는 표면이 활성화 될수록 저항이 증가되고 있다. 이는 Sn/Cu계와 같이 표면이 활성화 될수록 금속간화합물의 성장반응이 촉진되고 있음을 말해준다.

Sn/Cu계와 Sn/Ni계를 비교해 보면 같은 온도, 같은 시간의 조건에서 Sn/Ni계의 sheet resistance 값이 더 크다. 그러므로 Cu와 Sn사이에 Ni을 undercoating 하는 것은 높은 전도성을 요구하는 부품에는 부적합하다.

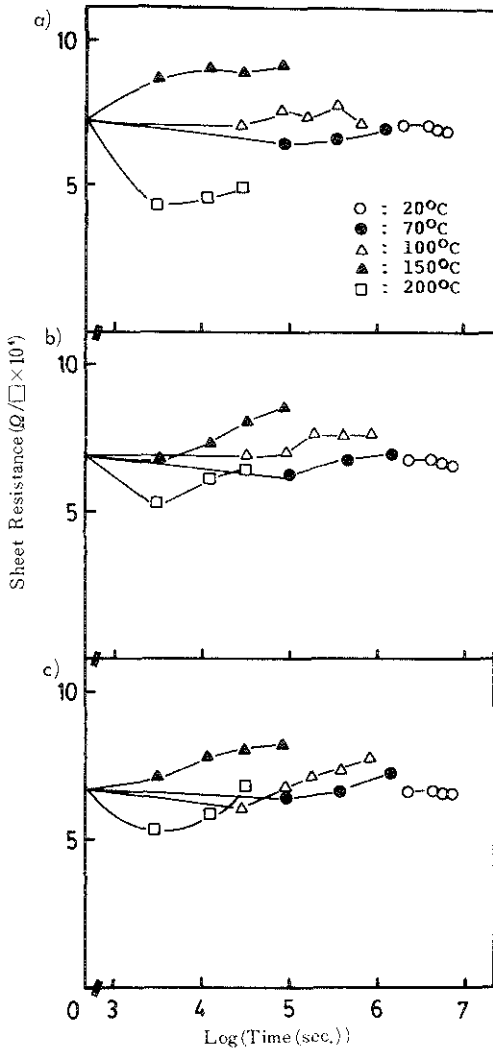


Fig. 3 Sheet resistance variation as functions of aging temperature, time, and thickness of Sn plating
a) 1 μ m, b) 3 μ m,
c) 5 μ m. Ni substrates were electropolished.

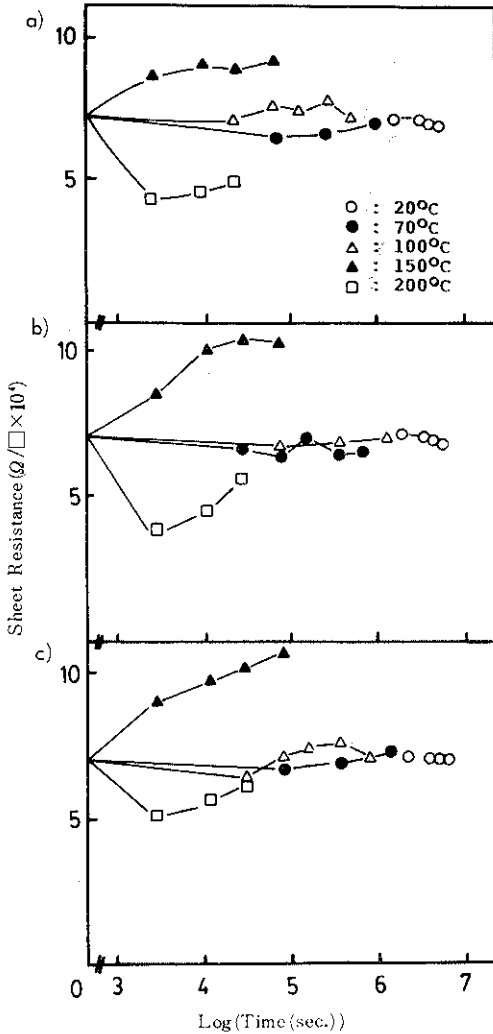


Fig. 4. Sheet resistance variation as functions of aging temperature, time, and conditions of Ni substrate.

- a) electropolished
- b) electropolished and ultrasonic cleaning in 1M HCl solution
- c) electropolished and ultrasonic cleaning in SiC contained 1M HCl solution.

3-2 Solderability의 변화

Sn/Cu계

Fig 5는 100°C에서 시효온도에 따르는 뱀납의

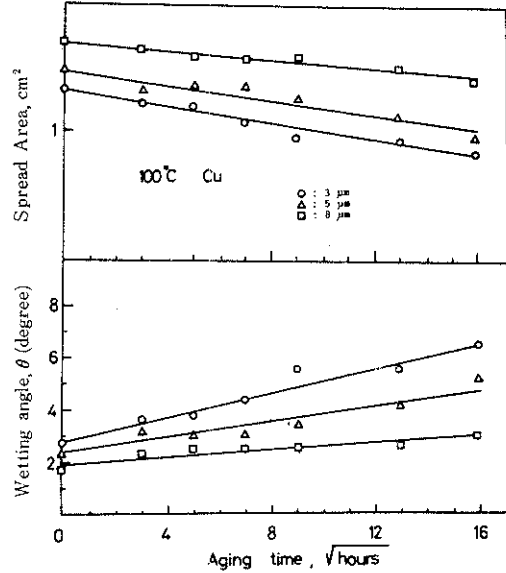


Fig. 5. Spread area and wetting angle variations as functions of aging time and thickness of Sn plating on Cu substrate. Aged at 100°C in vacuum.

퍼짐면적 및 wetting angle의 변화를 나타낸 것이다. 뱀납의 퍼짐면적과 wetting angle이 시효시간 즉 금속간화합물의 두께에 선형적으로 변화하고 있다. 전착된 Sn의 두께가 두꺼울수록 뱀납의 퍼짐성이 좋으며 그 감소 속도도 느려진다. 이는 전술한 바와 같이 Sn이 두꺼울수록 금속간화합물의 성장이 느려지기 때문이며 이는 Fig 1에서 본 바와 같이 sheet resistance의 변화도 Sn이 두꺼울수록 느려짐이 관찰되었다.

Mackay와 Kay^{12,13,14)} 등은 금속간화합물이 성장하여도 표면에 Sn이 남아 있는 한 납땀능이 변하지 않는다는 보고를 하였으나 이는 잘못된 것이며, Davis^{4,5)} 등은 Sn의 전착 두께에 관계없이 금속간화합물의 두께가 2-4μm 사이에서 납땀능이 급격히 저하된다고 보고한 바 있는데 이는 본 결과와 같 일치하고 있다.

Photo. 1은 표면의 Sn층을 제거하여 금속간화합물 Cu₆Sn₅(η') 상의 표면형상을 나타낸 것이다. 금속간화합물의 표면형상이 Sn의 전착두께에 따라

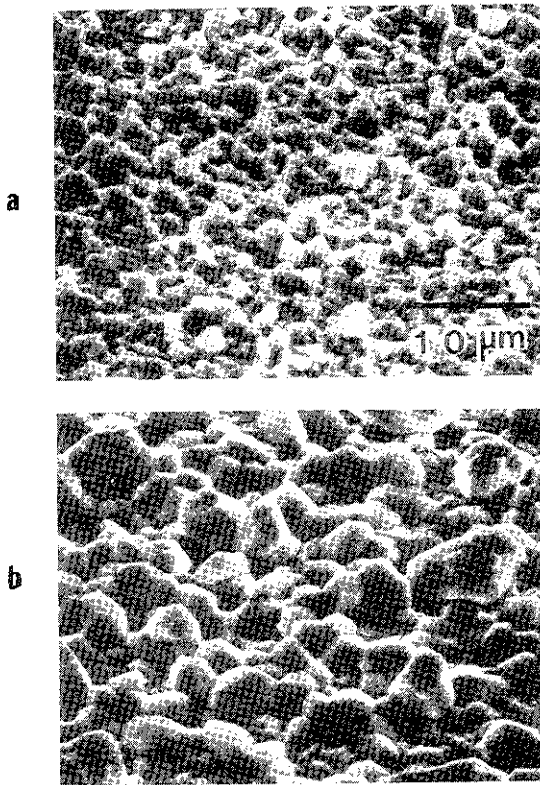


Photo 1. Morphology of intermetallic compound (η') layer in Sn/Cu system. Aged at 100°C for a) 25 hrs and b) 256 hrs.

서는 변화가 없으나 시효시간이 길어짐에 따라 금속간화합물의 입자가 성장했음을 알 수 있다. 금속간화합물의 입자가 조대할수록 납땜능이 감소하게 된다. 즉 납땜시 표면의 Sn층이 녹으므로 Sn의 표면형상은 금속간화합물의 표면형상에 좌우된다. 금속간화합물의 입자가 조대해지면 표면적이 감소하고 입계의 곡률반경이 커져 모세관 힘이 감소하므로써 wettability가 감소하여 납땜능의 저하를 가져온다. Wassink¹¹ 등은 hot dipping 하여 Sn을 피복시켰을때 전착시보다 금속간화합물의 입자가 작았으며 납땜능이 컸다고 보고하였다.

Fig. 6은 200°C에서 시효시간에 따른 납땜의 퍼짐면적 및 wetting angle의 변화를 나타내었다. 초기에 급격한 납땜능의 저하를 보이고 있으며 10

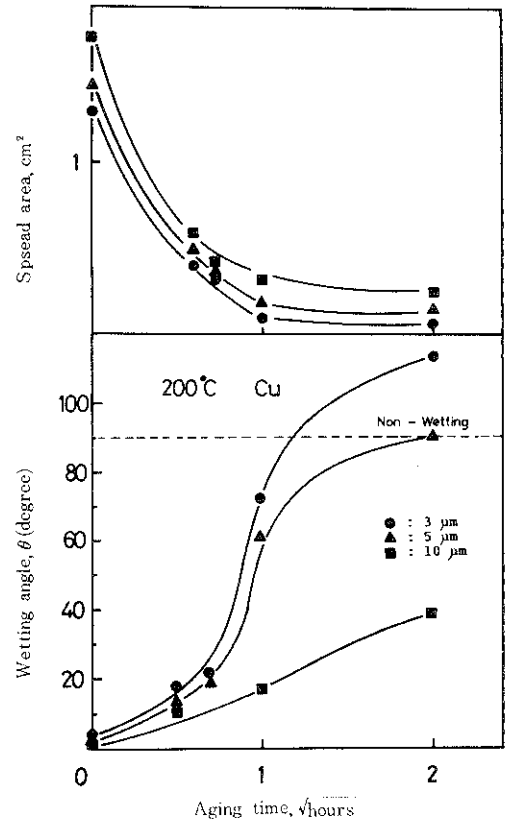


Fig. 6. Spread area and wetting angle variations as functions of aging time and thickness of Sn plating on Cu substrate. Aged at 200°C in vacuum.

μm Sn을 제외하고는 1시간 후에는 완전히 non-wetting 상태가 되었다.

Sn/Ni계

Fig. 7 및 8은 100°C 및 200°C에서 시효시 납땜의 퍼짐면적 및 wetting angle의 변화를 나타내었다. Sn/Ni계도 Sn/Cu계와 마찬가지로 100°C에서는 금속간화합물의 성장과 선형적으로 납땜능이 감소하고 200°C에서는 급격한 감소를 보이고 있다. 또한 Sn/Cu계와 동일하게 Sn층이 두꺼울수록 납땜능의 감소 속도가 느리다. 100°C에서 Sn/Cu과 Sn/Ni계를 비교하여 보면 Sn/Cu계에서 더 빨리 납땜능의 감소를 보이고 있다. 이는 금속간화합물의 성

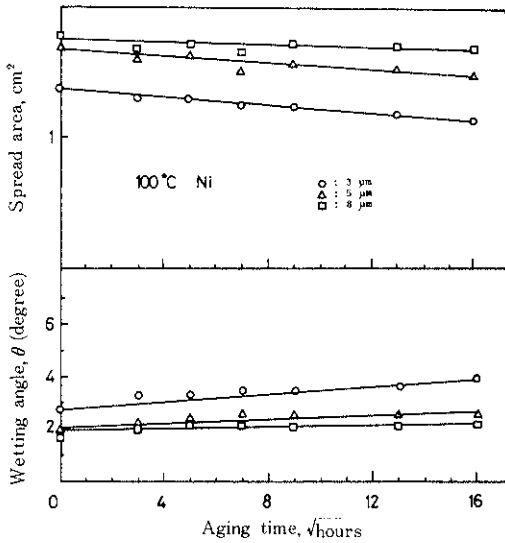


Fig. 7. Spread area and wetting angle variations as functions of aging time and thickness of Sn plating on Ni substrate. Aged at 100°C in vacuum.

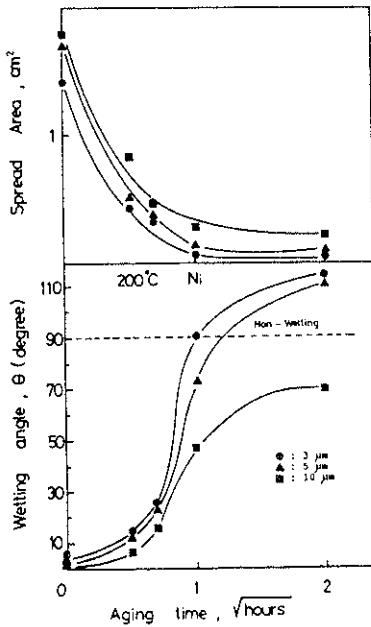


Fig. 8. Spread area and wetting angle variations as functions of aging time and thickness of Sn plating on Ni substrate. Aged at 200°C in vacuum.

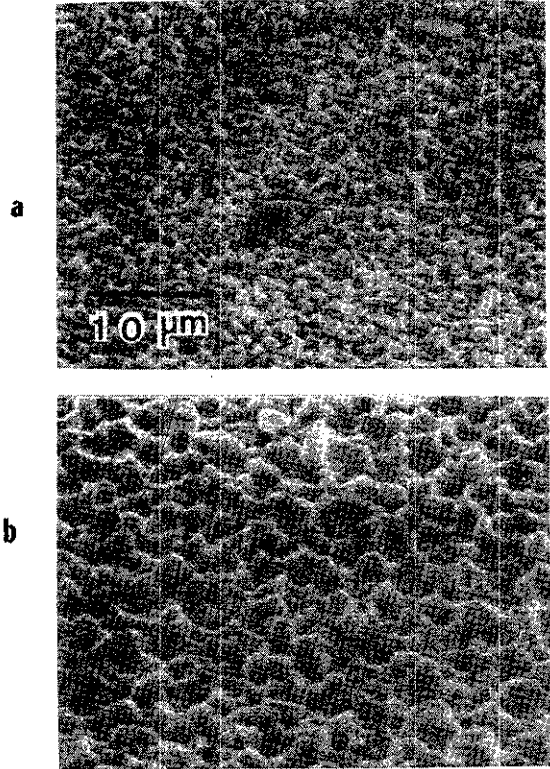


Photo 2. Morphology of intermetallic compound (δ) layer in Sn/Ni System. Aged at 100°C for a) 25 hrs and b) 256 hrs.

장속도가 190°C 이하에서는 Sn/Cu 계가 더 빠르기 때문이며 이의 결과는 제1편의 연구에서 보고된 바 있다. 그러나 200°C에서는 Sn/Ni 계가 약간 더 빨리 납땜능의 감소를 가져온다.

Photo 2는 표면의 Sn층을 제거한 후 Ni-Sn(δ) 상의 시효시간에 따른 표면형상의 변화를 보여준다. Sn/Cu계와 동일하게 금속간화합물의 표면형상이 Sn의 전착두께에 따라서는 변화가 없으나 시효시간이 길어짐에 따라 입자가 성장했음을 알 수 있다. 금속간화합물의 입자가 조대할수록 납땜능이 저하되며 이의 원인은 전술한 바와 같다. Photo 1과 비교하여 보면 동일한 조건에서 시효하였으나 Sn/Ni계의 경우 입자가 더 미세하여 Fig 5와 Fig 7에서 보는 바와 같이 Sn/Ni계의 납땜능이 더 좋

음을 알 수 있다.

한 사의를 표하는 바입니다.

4. 결 론

Cu 및 Ni소지에 Sn을 전착시켜 여러 시효조건에 따라 금속간화합물의 성장에 따르는 Sheet resistance 및 solderability변화를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속간화합물의 두께가 증가하고, 상경계면이 증가할수록 sheet resistance는 증가하였다. 즉 Sn/Cu계는 $Cu/\eta'/\epsilon/Sn$, Sn/Ni계는 $Ni/\delta/\beta/Sn$ 으로 형성되는 조건일때 가장 저항이 컸다. 특히 Sn의 함량이 높은 $Cu_6Sn_5(\eta')$ 및 $Ni_3Sn_4(\delta)$ 상이 저항 증가에 주된 역할을 하였다.

2. 200°C에서 시효한 시편의 경우 초기 저항의 감소는 Sn 고갈, 금속간화합물의 종류 및 상경계의 감소에 기인한다. 소지금속의 표면을 활성화 할수록 시효시간에 따르는 저항 증가가 빠르며 이는 금속간화합물의 성장이 촉진되기 때문이다.

3. 금속간화합물이 성장함에 따라 solderability는 감소하였으며 Sn전착층의 두께가 증가 할수록, 금속간화합물의 입자가 미세할수록 solderability가 좋았다.

4. Sn의 전착층의 두께가 8 μ m이상 일때와 Ni을 undercoating하면 금속간화합물의 성장을 억제시킬 뿐만 아니라 solderability도 향상된다.

5. 후 기

본 연구는 87년도 문교부 학술진흥재단의 자유응모과제의 연구결과의 일부이며 연구비 지원에 심심

참 고 문 헌

1. R. J. Klein Wassink, Soldering in Electronics, ch. 4, Electrochemical Publications (1986).
2. Metal Handbook, Vol. 6, 9th ed., ASM (1983).
3. F. H. Howie, J. of Mats. Sci. **17**(1982)1434.
4. P. E. Davis, M. E. Wawick, and P. J. Kay, Plating and Surface Finishing, **69**(1982)72
5. P. E. Davis, Plating and Surface Finishing, **70**(1983)49.
6. L. Zakraysek, Welding J. Res. Supp., **50**(1971)522.
7. C. J. Thwaites, Trans. Inst. of Metal Finishing, **37**(1959)36.
8. C. J. Thwaites, Trans. Inst. of Metal Finishing, **43**(1965)143.
9. D. R. Zrudsky, H. D. Bush, and J. R. Fassett, Rev. Sci. Instr., **37**(1966)885.
10. K. N. Tu and R. D. Thompson, Acta Metall., **30**(1982)947.
11. J. E. Morral and R. H. Barkalow, Scripta Metall., **16**(1982)593.
12. C. A. Mackay, Trans. Inst. of Metal Finishing, **51**(1973)85.
13. D. J. Kay, Trans. Inst. of Metal Finishing, **54**(1976)68.
14. D. J. Kay, Trans. Inst. of Metal Finishing, **57**(1979)169.