



무연솔더 접합 계면의 금속간화합물 생성 및 성장

이창배 · 이창열 · 서창제 · 정승부

The Growth Kinetics of Intermetallic Compound Layer in Lead-Free Solder Joints

Chang-Bae Lee, Chang-Youl Lee, Chang-Chae Shur and Seung-Boo Jung

1. 서 언

솔더링 공정 중 용융 솔더와 기판(substrate)은 서로 접촉하게 되고 상호반응을 하게 된다. 이러한 상호 반응은 솔더의 조성 및 온도, 특히 솔더의 각 구성원소와 기판재료와의 반응여부에 따라 결정된다. 솔더 접합부의 장기 신뢰성(the long-term reliability)은 특히 Cu 기판과 솔더의 구성원소에 의해 계면에 형성되는 반응생성물에 의해 큰 영향을 받게 된다. 계면에 형성되는 금속간 화합물은 좋은 접합부의 형성을 의미하지만 생성되는 금속간 화합물의 종류, 성장속도 등에 의해 접합부의 장기적인 신뢰성에 가장 큰 영향을 미치게 된다¹⁾. 현재까지 무연 솔더에 대한 리플로우 공정, 젓음성 및 도금특성에 대한 연구는 상대적으로 많은 연구가 이루어져 왔지만 금속간 화합물 성장 및 생성에 대한 연구는 부족한 실정이다.

Table 1 은 실장된 전자부품이 사용될 수 있는 열적 환경조건을 나타낸 것으로 예를 들어 자동차 후드 부분에 실장된 전자부품의 경우 -55 ~ 150°C 의 열적 환경에서 사용되게 된다²⁾. Sn-Pb 솔더에 대한 Kay 와 Mackay의 연구에 의하면 금속간 화합물은 상온에서 비교적 느린 성장속도를 갖지만 100°C 이상의 온도에

Table 1 Thermal environments for solder joints in a variety of electronic packages

Use conditions	Thermal excursion(°C)
Consumer electronics	0 to 60
Computers	15 to 60
Telecommunications	-40 to 85
Commercial aircraft	-55 to 95
Military aircraft	-55 to 125
Space	-40 to 85
Automotive-passenger compartment	-55 to 65
Automotive-under the hood	-55 to 150

서 상당히 빠른 성장속도를 갖는다³⁾. 즉, 100°C 이상의 높은 열적 환경하에서 금속간 화합물은 빠르게 성장하여 두꺼운 층을 형성하게 된다. 솔더와 형성된 금속간 화합물 사이에는 열팽창계수(thermal expansion coefficient)가 다르고 조직적인 불일치(mismatch)로 인하여 솔더와 기판사이에는 응력이 집중되며 금속간 화합물 자체의 brittle한 성질로 인하여 화합물내에 또는 솔더/금속간 화합물 계면에 crack이 발생하여 솔더 접합부의 신뢰성에 악영향을 미치게 된다^{4,5)}. 일반적으로 무연솔더의 경우 Sn-Pb계 솔더 보다 높은 Sn함량을 가지며 이는 종래의 Sn-Pb계 솔더를 사용하였을 경우보다 더욱 큰 금속간 화합물의 성장을 고려해야 됨을 의미한다.

또한, 선행된 연구들에 의하면 솔더와 기판사이에 형성된 금속간 화합물은 성장 중 계면의 형상이 변화되며 이러한 변화들은 솔더 접합부의 기계적인 강도를 저하시킨다고 보았다. 일반적으로 Sn-base 솔더와 Cu 기판 계면에서 형성되는 금속간 화합물은 Sn-rich Cu_6Sn_5 (η -phase)와 Cu-rich Cu_3Sn (ϵ -phase)가 형성된다^{6,7)}. 이들 화합물은 시효처리(isothermal aging) 또는 제품의 작동 시 발생하는 열 등에 의해 성장을 하게 되고 계면의 형상도 변화하여 전기적, 기계적 특성에 미치는 영향은 매우 크다고 보고되고 있으나 그에 따른 계통적인 연구는 매우 부족한 실정이다. 특히, 패키지의 미세화 경향으로 인해 솔더 접합부의 크기 또한 작아지게 됨에 따라 접합부에서 차지하는 금속간 화합물의 부피분율은 더욱 증가하게 되며 이는 접합부의 신뢰성에 더욱 큰 영향을 미칠수 있음을 의미한다. 즉, 계면현상(interfacial phenomena)은 전자 패키징에서 솔더접합부의 신뢰성과 직접적인 관계가 있으므로 이러한 계면현상을 이해하기 위해서는 솔더링에 의해 생성된 금속간 화합물에 대한 지식은 필수적이라 하겠다. 일반적으로 금속간 화합물(Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn 및

Ni₃Sn₄) 성장에 관한 성장속도 상수(Growth rate constant)값은 반응시간(t)과 열처리 온도(T)의 함수로써 측정되며 이들 금속간 화합물 성장에 대한 활성화 에너지는 확산지배성장(Diffusion-controlled growth) 모델을 이용하여 계산할수 있다. 이들의 물리적 값들은 전자제품의 신뢰성 확보에 필수적인 데이터로써 사용될 수 있을 것이다.

2. 무연솔더의 미세조직

Fig. 1은 Sn-3.5Ag, Sn-58Bi 솔더와 Cu 기판의 계면조직을 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 각 솔더의 용점에서 40℃ 높은 온도에서 1분간 솔더링한 집합부로서 상의 보다 확실한 구분을 위하여 BEI (Back-scattered electron image)로 미세조직을 관찰하였다. As-soldered 상태에서 생성되는 금속간 화합물은 EDS 성분 분석 결과 Cu₆Sn₅로 밝혀졌으며 Cu₃Sn은 형성되지 않음을 확인하였다. 전형적인 솔더링 공정후 광학현미경 또는 전자주사현미경으로 접합계면을 관찰할 경우 용융상태에서 Cu₃Sn 보다 Cu₆Sn₅의 성장이 훨씬 빠르기 때문에 Cu₆Sn₅만이 관찰되며 Cu₃Sn의 경우 고온에서 장기간 열처리 하였을 경우 관찰된다. 그러나 투과전자현미경을 이용하여 관찰한 결과 솔더링 공정 직후에도 수백 Å 두께의 얇은 Cu₃Sn이 형성되는 것으로 알려져 있다⁸⁾.

Fig. 1(a)는 Sn-3.5Ag 공정 솔더와 Cu 기판의 계면 조직을 나타낸 것이다. Ag-Sn 이원계 상태도로부터 Sn과 Ag가 상호 반응시 ε-phase와 ζ-phase가 형성되게 된다. 그러나 ζ-phase는 고온에서 안정한 상으로 일반적인 솔더 접합부에서는 ε-phase만이 관찰된다. 그림에서 알 수 있듯이 솔더는 0.04wt% 이하의 Ag함량을 갖는 순수한 Sn phase와 금속간화합물 Ag₃Sn (ε-phase)로 이루어진 공정조직을 갖게 되며 솔더내에는 금속간 화합물 Cu₆Sn₅가 존재함을 알 수 있다. 이러한 솔더내의 금속간 화합물 Cu₆Sn₅는 솔더링시 Cu 기판으로부터 용해(dissolve)된 Cu로부터 형성되거나 또는 계면에 형성된 금속간 화합물로부터 떨어져 나와 형성되게 된다.

Fig. 1(b)는 Sn-58Bi 공정 솔더와 Cu 기판의 계면 조직을 나타낸 것으로 솔더의 미세조직은 Sn 상과 Bi 상으로 구성된 전형적인 층상구조를 이루고 있음을 확인하였다. 공정조성을 갖는 합금의 경우 두상이 대략 동등한 부피분율(volume fraction)을 갖는다면 합금의 미세조직은 각각의 colony가 평행하게 배열된 층상(lamellar) 조직을 형성하게 된다. 그러나 한상이 우선

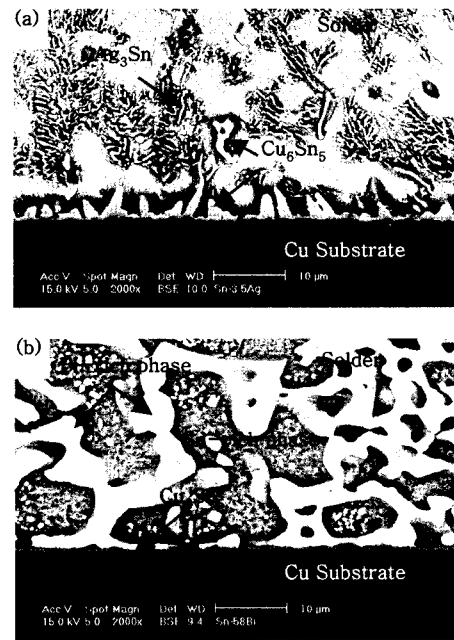


Fig. 1 SEM micrographs showing the cross-sectional views of a solder/Cu interface : (a) Sn-3.5Ag and (b) Sn-58Bi solder

적으로 형성되면 다른 한상은 일반적으로 기지에 rod 형태로 형성되게 된다. Sn-58Bi 공정 솔더의 경우 Sn-Bi 이원계 상태도로부터 알 수 있듯이 평형상은 Sn, Bi상이다. Bi는 Sn에 공정온도에서 약 21wt% 고용도를 가지며 합금이 냉각될 때 Sn 상내에 미세하게 석출되게 된다. 이러한 석출현상은 공정온도 아래에서 Bi의 Sn에 대한 고용도가 급속히 감소하기 때문이다. Sn-58Bi 공정 솔더가 공정온도 이하로 냉각될 때 Sn 상은 Bi를 과포화 고용하게 되고 Sn 상내에 Bi의 석출에 의해 과포화도는 감소하게 된다. Sn-58Bi 공정 솔더의 경우 Sn 상과 Bi 상의 부피비(volume ratio)는 49:51 (Sn/Bi 49:51)로써⁹⁾ 층상구조를 갖는데 반해 Sn-3.5Ag 공정 솔더의 경우 Ag₃Sn (ε-phase)의 부피분율(volume fraction)은 Sn 상과 비교하여 매우 작기 때문에 순수한 Sn기지에 rod-like type의 Ag₃Sn으로 구성되며 층상구조를 갖지 않는다. 그 이유는 한상의 상대적인 부피분율(volume fraction)이 1/π보다 작은 경우 상계면과 관련된 표면에너지를 줄이려는 경향 때문에 rod-like type으로 형성되기 때문이다.

Fig. 2는 Sn-3.5Ag 공정 솔더와 Cu 기판의 계면 조직을 나타낸 것으로 200℃에서 30일 동안 시효 처리한 경우이다. Fig. 1(a)의 리플로우 후 금속간 화합물은 부채꼴(scallop)형태이지만 시효후 금속간 화합물/솔더 계면은 평활(planar)한 형태로 변화하였고 Cu₆Sn₅ 화합물과 Cu기판 사이에 Cu₃Sn 화합물이 형

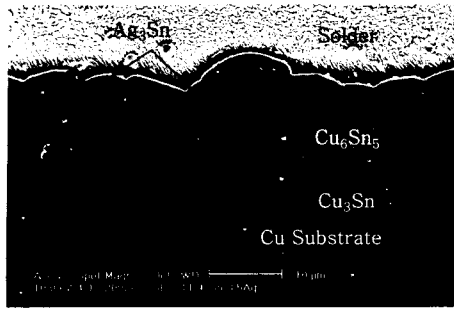


Fig. 2 SEM micrographs of Sn-3.5Ag solder/Cu interface aged at 200°C for 30 days

성되었다. 또한 Cu-Sn 화합물의 빠른 성장으로 인하여 Cu₆Sn₅ 화합물내에 Ag₃Sn 화합물이 관찰 되었다.

3. 솔더 접합 계면에서 생성되는 금속간 화합물

솔더와 기판을 접합시 일반적으로 계면에서는 솔더와 기판 재료의 확산에 의해 금속간 화합물이 형성된다. 금속간 화합물의 성장은 구성 원자의 확산 미케니즘에 따라 성장 정도가 차이가 나며 솔더 접합부의 신뢰성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 솔더와 기판(모재)간의 반응은 크게 두가지로 나누어진다. 즉, 액상솔더/기판의 반응과 고상상태(고상솔더/기판)에서의 금속간 화합물의 성장으로 구별된다. 솔더링시 젖음이 일어날 때 용융솔더는 고체기판과 접촉을 하게 되고 반응이 일어나게 된다. 즉, 기판은 용융솔더로 용해되며 솔더내의 원소(active constituent)는 기판과 반응을 하게 되어 솔더/기판 계면에 금속간 화합물을 형성한다. 용융솔더내로 용해되는 기판금속의 양은 재료의 고용도에 영향을 받고 금속간화합물의 형성은 모재금속의 활성화 원소(active element)의 용해도에 영향을 받는것으로 알려져 있다. 고상상태에서의 금속간화합물의 성장은 모재금속 또는 솔더합금에 합금원소를 첨가하거나 확산 방지막을 사용하여 성장을 억제 시킬수 있다. 다양한 솔더 접합부에 있어서의 금속간 화합물의 성장과 생성에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.

Flanders¹⁰⁾ 등은 고상 시효시 Sn-3.5Ag 솔더와 Cu 기판 계면에서 생성되는 금속간 화합물 성장에 대한 kinetics에 대해 연구를 하였고 Choi¹¹⁾ 등은 Sn-37Pb와 Sn-3.5Ag 솔더의 열시효에 따른 미세조직의 변화 및 금속간 화합물의 성장 kinetics에 대해 연구를 하였고 솔더내에 Cu₆Sn₅ 입자(particle)를 첨가하였을 경우 효과적으로 금속간 화합물의 성장을 억제 하는 것으로 보고하였다. Vianco¹²⁾ 등은 다양한 Sn-base 솔더와 Cu 기판 계면에서 형성되는 금속간 화합물의 성장거동에 대해 관찰하였고 금속간 화합물의

성장 kinetics은 고상상태의 확산을 이용하여 설명하였다. Schaefer¹³⁾ 등은 금속간 화합물의 성장은 솔더링 동안의 결정립계 확산(grain boundary diffusion)에 의해 주로 영향을 받는다고 하였다. Kim 과 Tu¹⁴⁾는 솔더링 중 ripening effect에 의해 금속간 화합물이 성장한다고 보고하였다. 솔더접합부의 전형적인 금속간화합물은 Cu-Sn, Ni-Sn, Ag-Sn 및 Au-Sn계등을 들수 있다. 본 고에서는 대표적으로 Cu-Sn과 Ni-Sn계 금속간 화합물에 대해서 현재까지 보고된 데이터를 기초로 서술하고자 한다.

3.1 Cu-Sn계 금속간 화합물

Cu와 Sn 사이에서 생성되는 금속간화합물은 Fig. 3의 평형상태도에서 알 수 있듯이 총 6종류의 금속간 화합물이 존재한다. 그러나 솔더링 공정중 형성되는 화합물은 Cu₆Sn₅(η 상)과 Cu₃Sn(ϵ 상)의 2종류만이 관찰 된다. 솔더 계면 근처에서 Sn의 양이 많을 때 생기는 Cu₆Sn₅상과 Cu 계면 근처에서 Cu의 양이 많을 때 생기는 Cu₃Sn상이다. 고온에서 장시간 시효처리를 하는 경우, 계면에서 Cu₆Sn₅상이 먼저 생성되어 성장한 후, Cu₆Sn₅상을 소모시키면서 Cu₃Sn상이 성장한다.

- Cu₆Sn₅(η 상) - Fig. 3의 상태도에서 알수 있듯이 η 상은 상온에서는 η' 상이 안정함을 알 수 있다. 186°C 이상의 고온에서는 a=4.2Å, c=5.09Å인 hexagonal symmetry의 NiAs(B81)형 단순초격자 구조를 가지며 186°C 이하의 온도에서는 격자상수가 5배 늘어난 장주기 초격자 구조를 갖는다. 상의 용점은 415°C이다.

- Cu₃Sn(ϵ 상) - 고온상은 a=2.755Å, b=4.772Å, c=4.139Å인 orthorhombic symmetry의 Cu₃Ti 형 격자구조를 가지며 저온 규칙상은 장주기 초격자로서 a_s=2a, b_s=8b, c_s=c 이며 ϵ 상의 용점은 676°C이다.

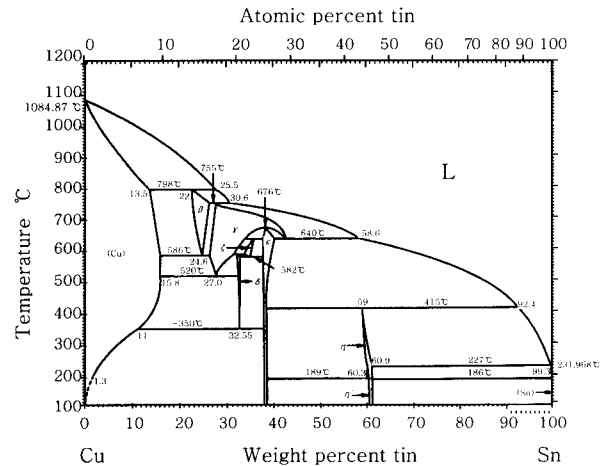


Fig. 3 Phase diagram of Cu-Sn binary alloy

3.2 Ni-Sn계 금속간 화합물

Ni은 Cu-Sn계 금속간 화합물의 형성을 억제하기 위한 목적으로 솔더와 Cu기판 사이에서 확산방지막(diffusion barrier)으로서의 역할을 한다. Fig. 4의 평형상태도에서 알 수 있듯이 Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄ 3종류의 금속간 화합물을 형성한다. 솔더링시 즉 고상/액상 확산에서 Ni기판은 솔더내로 용해되며 계면에서는 Ni-Sn 금속간 화합물인 Ni₃Sn₄가 지속적으로 성장하게 된다. 일단 금속간 화합물이 생성되면 금속간 화합물 사이에는 채널(channel)이 형성되며 Ni은 금속간 화합물층을 통하여 확산해 나가는 것보다 이러한 채널을 통하여 우선적으로 확산하게 된다¹⁵⁾. 금속간 화합물의 생성 엔탈피(ΔH_f)는 298K에서 각각 -235.3kJ/mol, -192.5kJ/mol, -102.8kJ/mol 로써 Ni₃Sn₄의 생성 엔탈피가 가장 낮다¹⁶⁾. 따라서 Ni₃Sn, Ni₃Sn₂는 Ni₃Sn₄보다 핵생성이 어렵기 때문에 솔더링시 계면에서 생성되어 성장하는 금속간 화합물은 Ni₃Sn₄로 알려져 있다¹⁵⁾.

솔더 접합부에 형성되는 대표적인 금속간 화합물의

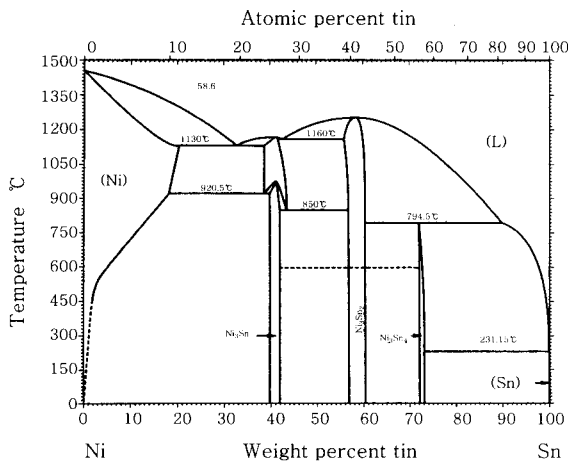


Fig. 4 Phase diagram of Ni-Sn binary alloy

상온에서의 물리적특성은 Table 2에 나타내었다¹⁷⁾.

3.3 금속간 화합물의 성장 속도론

Cu, Ni 와 Sn 확산에 의해 계면에서 생성, 성장되는 금속간 화합물은 다음과 같은 단순한 포물선 방정식(simple parabolic equation)으로 나타낼 수 있다^{18,19)}.

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

W : Intermetallic compound layer thickness

k : Growth rate constant

t : Reaction time

n : Time exponent

시효동안 계면에서 금속간 화합물이 Cu, Ni 와 Sn 확산에 의해 성장을 하였다면 (1)식을 적용할 수 있고 또한 확산기구가 체확산(volume diffusion) 일 경우 경험적으로 n(시간지수함수,time exponent) 값은 0.5 를 갖게 된다.

선회귀분석(linear regression analysis)을 통하여 각각의 온도에서 성장속도상수(k) 값과 선형관계 계수 값(correlation coefficient value, R²)을 구할 수 있다. 선형관계 계수 값(correlation coefficient value, R²)이 란 시효시간에 따라 성장하는 금속간 화합물의 두께가 어느정도 단순포물선(simple parabolic) 방정식에 일치하는 가를 나타내는 것으로서 값이 1에 가까울수록 단순포물선(simple parabolic) 방정식에 일치함을 의미한다.

Fig. 5 에서 각각의 plot의 기울기는 성장속도상수(k)를 의미하며 시효온도가 증가함에 따라 성장속도상수는 커지며 금속간 화합물(total Cu-Sn : Cu₆Sn₅ + Cu₃Sn)의 성장은 식(1)을 만족하며 성장과정은 체 확산에 의해 제어됨을 알 수 있다.

Table 2 Room temperature physical properties of intermetallic compounds

Property	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn	Ni ₃ Sn ₄
Vickers hardness(kg/mm ²)	378±55	343±47	365±7
Toughness MPa · m ^{-1/2}	1.4±0.3	1.7±0.3	1.2±0.1
Youngs modulus GPa	85.56±1/65	108.3±4.4	133.3±5.6
Shear modulus GPa	50.21	42.41	45.0
Thermal expansion x10 ⁻⁶ /°C	16.3±0.3	19.0±0.3	13.7±0.3
Thermal diffusivity cm ² /sec	0.145±0.015	0.24±0.024	0.083±0.008
Heat capacity J/gm/deg	0.286±0.012	0.326±0.012	0.272±0.012
Resistivity μ ohm-cm	17.5±0.1	8.93±0.02	28.5±0.1
Density gm/cc	8.28±0.02	8.9±0.02	8.65±0.02
Thermal conductivity watt/cm-deg	0.341±0.051	0.704±0.098	0.196±0.019

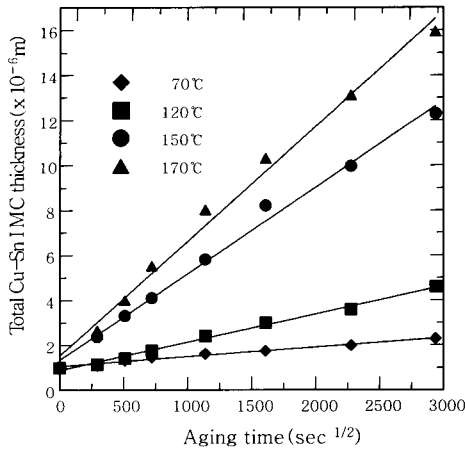


Fig. 5 Thickness of intermetallic compound layers formed at interface between Sn-3.5Ag solder and Cu substrate

시간지수함수(time exponent, n)를 구하기 위해 각각의 주어진 온도에서 성장 속도론(kinetic)은 아래식으로 표현될 수 있다²⁰⁾.

$$Y = At^n + B \tag{2}$$

Y : Intermetallic compound layer thickness

t : Reaction time

n : Time exponent

A : Constant

B : Initial intermetallic compound thickness (t=0)

식(2)에 자연로그 값을 취하면 다음과 같은 방정식을 얻는다.

$$\ln(Y-B) = n \ln t + \ln A \tag{3}$$

시간지수함수(time exponent, n) 는 ln (Y-B) 와 ln t의 그래프의 기울기로부터 구할 수 있다. 시간지수함수(time exponent, n) 값이 0.5에 근접한 값을 나타내는 것은 금속간 화합물의 성장이 주어진 온도 구간에서 체확산(volume diffusion)에 의해 주로 제어됨을 의미한다.

고상 상태 금속간 화합물의 성장은 시간지수함수(n)의 값에 따라 다음의 2가지 형태로 구분할 수 있다.

- n=1 (Linear Growth Kinetics) - 선형적인 성장은 성장 위치, 즉 솔더와 기판의 계면에서 단지 반응속도(reaction rate)에 의해서 성장속도가 제한되는 것을 말한다. 그것은 성장 kinetics가 금속간 화합물의 성분이 반응위치로 확산해 가는 속도에 영향을 받지 않

음을 의미한다. 즉, 이 경우에는 확산 원자종의 확산은 충분히 빨라서 문제가 되지않고, 반응 속도 그 자체에 의해서 층의 두께가 결정된다.

- n=0.5 (Parabolic Growth Kinetics) - 포물선 성장 kinetics는 반응계면에서 원자의 체확산(Bulk diffusion)에 의해 층의 성장이 제한될 때에 적용된다. 이 경우, 금속간 화합물 층의 성장은 층이 성장함에 따라 점차 어렵게 된다. 왜냐하면, 하나 이상의 금속간 화합물의 구성원소가 반응 위치에 도달하기 위해서는 이미 존재하는 금속간 화합물 층을 통과하여 확산해야 하기 때문이다. 이상적인 포물선 성장의 경우, 성장 속도는 반응시간(t)의 0.5승에 비례한다. 따라서, 성장 속도는 시간과 확산거리가 증가함에 따라서 감소하게 된다. Cu와 많은 Cu Alloy가 Sn-base 솔더와 접촉되어 있을 때, 이러한 포물선 성장이 주로 나타난다.

현재까지 많은 연구자들은 솔더 접합 계면의 금속간 화합물의 성장은 체확산에 의해 지배된다고 보고하였다. 그러나 실험에서 구한 시간지수함수(n)는 정확히 0.5값을 갖지 않는데 그 이유는 다음과 같다.

첫째, 초기의 금속간 화합물 두께(B)와 각각의 열처리 조건에서의 금속간 화합물 두께(Y)의 측정 오차 때문이다. 특히, 초기 솔더링된(as-soldered) 상태 및 저온에서의 금속간 화합물의 두께 측정은 광학현미경 또는 전자주사현미경의 분해능의 한계로 인해 더욱 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

둘째, Cu-Sn 및 Ni-Sn 금속간 화합물의 확산과정을 이해함에 있어 Cu와 Sn 또는 Ni와 Sn만의 확산만을 고려하였다. 그러나, 실질적으로 Sn-3.5Ag 솔더/Cu 기판 시편의 경우 확산반응에 관여하는 상은 Cu, Sn, Ag, Cu₆Sn₅ 및 Cu₃Sn의 5개의 상이 존재하며 Sn-58Bi/Cu 기판 시편의 경우에도 5개의 상(Cu, Sn, Bi, Cu₆Sn₅ 및 Cu₃Sn)이 확산반응에 관련된다. 따라서 상당히 복잡한 확산과정임을 판단할 수 있다.

마지막으로 솔더와 금속간 화합물 층 계면에서의 Sn의 결핍 또한, 시간지수함수에 영향을 미칠 수 있다. 특히, Sn-37Pb/Cu, Sn-58Bi/Cu 기판 시편의 경우 고온에서 장시간 열처리시 솔더와 금속간 화합물 계면에 연속적인 Pb 및 Bi층이 형성되게 된다. 계면에서의 Pb 또는 Bi층의 형성은 Cu 기판으로부터 Cu, 솔더측으로 부터의 Sn의 확산에 의한 Cu-Sn 금속간 화합물의 형성에 영향을 미치게 된다.

각각의 온도에서 구한 성장속도 상수(k)를 아레니우스(Arrhenius) 관계식에 대입하여 금속간 화합물 성장에 대한 활성화 에너지(activation energy, Q)를 구할 수 있다^{21,22)}.

$$k^2 = k_0^2 \exp(-Q/RT) \tag{4}$$

k^2 : The square root of growth rate constant(m^2/s)

k_0^2 : Frequency factor

Q : Activation energy

R : Gas constant(8.314J/mol-K)

T : Aging temperature(K)

Fig. 6은 Sn-3.5Ag/Cu 계면에 형성된 금속간 화합물 성장에 대한 아레니우스(Arrhenius) 그래프(plot)를 나타낸 그림으로 각각의 plot의 기울기는 금속간 화합물 성장에 대한 활성화 에너지를 나타낸다. Table 3에 다양한 조건(솔더, 실험온도, 반응시간 등)에서의 금속간 화합물 성장에 관한 활성화에너지 값을 나타내었다.

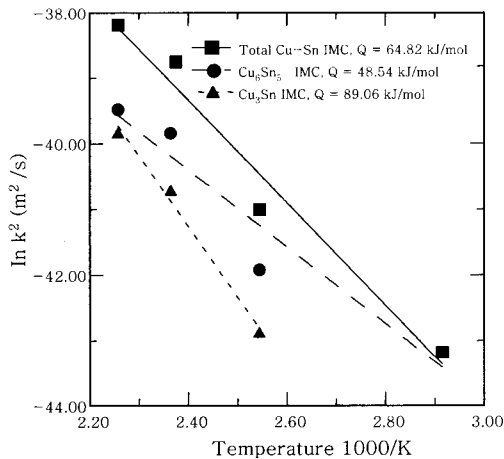


Fig. 6 Arrhenius plot of the intermetallic compound layer growth

한편, 솔더에 금속(Au, Ag, Cu, Ni 등) 또는 금속간 화합물(Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn , Ni_3Sn_4 , $FeSn$ 등) 입자를 첨가한 컴포지트 솔더(Composite solder) 접합부의 기계적 특성 향상 및 금속간 화합물의 성장을 제어하고자 하는 연구가 이루어지고 있다.

Table 4는 Sn-3.5Ag 공정 솔더에 $FeSn/FeSn_2$ 및 Ni_3Sn_4 입자를 첨가하였을 경우의 금속간 화합물의 성장속도 상수값을 나타낸 것이다. Cu_6Sn_5 화합물의 경우 높은 온도(150, 180°C)에서 컴포지트 솔더(Composite solder)는 공정솔더에 비해 높은 성장속도상수 값을 나타내며 120°C에서는 비슷한 값을 갖는다. 이것은 120°C 이상의 고온에서 이들 입자를 첨가하였을 경우 자동차 후드부와 같은 고온 환경하에서는 금속간 화합물(Cu_6Sn_5)의 성장을 억제하는 효과가 없음을 의미한다. 그러나 컴포지트 솔더는 비교적 낮은 온도(70, 100°C)에서는 공정 솔더에 비해 낮은 성장속도를 나타내며 이는 일반적인 환경(office/home)하에서 금속간 화합물(Cu_6Sn_5)의 성장을 억제하고 안정화시킬수 있을 것으로 판단된다. 특히, Cu_3Sn 화합물의 경우 모든 조건에서 컴포지트 솔더는 공정 솔더에 비해 낮은 성장속도를 갖거나 비교적 저온(100°C)에서는 거의 생성되지 않음을 알 수 있다.

Table 5는 Sn-37Pb 공정 솔더에 금속 또는 화합물 입자를 첨가한 컴포지트 솔더의 금속간 화합물 성장에 대한 활성화 에너지를 나타낸 것으로 컴포지트 솔더는 공정 솔더에 비하여 Cu_6Sn_5 화합물 성장에 대한 활성화 에너지 값은 높은 반면 Cu_3Sn 화합물 성장에 대한 활성화 에너지 값은 낮음을 알 수 있고 Ni 입자를 첨가한 경우 Cu_3Sn 화합물은 거의 생성되지 않는다. 또한,

Table 3 Calculated the activation energy (Q)

Solder/substrate	Temperature range (°C)	Reaction time (day)	Intermetallic	Activation energy(kJ/mol)	Reference
Sn-3.5Ag/Cu	70-170	0-100	($Cu_6Sn_5 + Cu_3Sn$)	64.82	Lee et al ^[21]
Sn-3.5Ag/Cu	70-170	0-100	Cu_6Sn_5	48.54	Lee et al ^[21]
Sn-3.5Ag/Cu	120-170	0-100	Cu_3Sn	89.06	Lee et al ^[21]
Sn-3.5Ag/Cu	70-205	0-400	($Cu_6Sn_5 + Cu_3Sn$)	59	Vianco et al ^[23]
Liquid Sn/Cu	320-430	0.007-0.83	Cu_6Sn_5	36.40	Kawakatsu et al ^[24]
Liquid Sn/Cu	320-580	0.007-0.83	Cu_3Sn	46.03	Kawakatsu et al ^[24]
Liquid Sn/Cu	200-400	0.042-29	Cu_6Sn_5	92.47	Lubyová et al ^[25]
Liquid Sn/Cu	200-450	0.042-29	Cu_3Sn	88.29	Lubyová et al ^[25]
Sn-3.5Ag/Cu	110-208	0-32	Cu_6Sn_5	107.06	Flanders et al ^[10]
Sn-3.5Ag/Cu	130-208	0-32	Cu_3Sn	70.41	Flanders et al ^[10]
Sn-58Bi/Cu	55-120	0-400	Cu_6Sn_5	55	Vianco et al ^[26]
Sn-3.5Ag/Au/Ni	70-170	0-100	Ni_3Sn_4	72.54	Lee et al ^[21]
Sn-3.5Ag/Au/Ni	75-160	0-36	Ni_3Sn_4	53.47	Blair et al ^[27]
Sn-58Bi/Ni	85-120	0-150	Ni_3Sn_4	90	Chen et al ^[28]

Table 4 Calculated growth rate constants for the growth of intermetallic layers ²⁹⁾

Intermetallic	Temperature(°C)	Sn-3.5Ag	Sn-3.5Ag with FeSn/FeSn ₂ particles	Sn-3.5Ag with Ni ₃ Sn ₄ particles
		k(10 ⁻¹⁵ cm ² s ⁻¹)	k(10 ⁻¹⁵ cm ² s ⁻¹)	k(10 ⁻¹⁵ cm ² s ⁻¹)
Cu ₆ Sn ₅	180	214	337	235
	150	19.8	23.8	71.7
	120	1.33	1.72	1.22
	100	0.85	0.14	0.11
	70	0.76	0.11	0.043
Cu ₃ Sn	180	144	107	64.4
	150	37.7	9.41	-
	120	3.15	0.56	0.674
	100	0.41	-	-
	70	0.21	-	-

Table 5 Activation energies of composite solders in Sn-37Pb ³⁰⁾

Composite solder	Cu ₆ Sn ₅ , kJ/mol	Cu ₃ Sn, kJ/mol
No addition	77.16	163.0
20 wt.% Cu ₆ Sn ₅	113.81	91.63
20 wt.% Cu ₃ Sn	136.96	77.16
7.6 wt.% Cu	92.59	110.92
4 wt.% Ag	131.17	113.81
4 wt.% Ni	209.30	very large

Wu 와 Pinizzotto³⁰⁾에 의하면 Ni 또는 Pd을 첨가하였을 경우 Cu₃Sn 금속간 화합물의 생성을 완전히 억제할 수 있다고 보고하고 있다.

4. 맺음말

전자부품의 소형화, 고밀도화, 다기능화에 의해 솔더 접합부 또한 미세/미소화 됨에 따라 접합부에서 차지하는 금속간 화합물의 부피 분율은 더욱 증가하게 되며 이는 패키지의 신뢰성에 지대한 영향을 미칠 것으로 판단된다. 특히, 국내에서도 BGA(Ball Grid Array)와 CSP(Chip Scale Package)등이 실용화 되었거나 혹은 상용화 직전단계에 있으며 플립칩(Flip Chip) 또한 많은 분야에서 사용되고 있다. 더구나 소비자피해구제의 원활화, 제품안전 향상 등을 통한 소비자권의 강화와 국제 규범에 맞는 제도 도입으로 기업의 경쟁력을 제고의 목적으로 2002년 7월 시행 예정인 제조물 책임법(Products Liability)에 대응하기 위해서도 미세접합부에 미치는 금속간화합물의 생성 및 성장, 계면 현상에 대한 이해는 필수적이라 하겠다. 국내 연구자들에 의해 이에 대한 연구가 일부 진행되고 있지만 아직 미진한 실정으로 솔더링 공정에 대한 연구와 더불어 신뢰

성과 관련된 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

참고 문헌

1. M. Abteu and G. Selvaduray : Lead-free solder in microelectronics, Mater. Sci. Eng., **27** (2000) 95-141
2. D. R. Frear, S. N. Burchett, H. S. Morgan and J. H. Lau : The mechanics of solder alloy interconnects, (Van Nostrand Reinhold, New York, (1993), 2
3. P. J. Kay and C. A. Mackay : The growth of intermetallic compounds on common base materials coated with tin and tin-lead alloys, Trans. Instit. Metal Finish., **54** (1976) 68-74
4. J. H. Lau : Solder joint reliability, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1991) 406-449
5. C. B. Lee, I. Y. Lee, S. B. Jung and C. C. Shur : Effect of surface finishes on ball shear strength in BGA joints with Sn-3.5 mass% Ag solder, Mater. Trans., **43(4)** (2002), 751-756
6. A. J. Sunwoo, J. W. Morris and G. K. Lucey : The growth of Cu-Sn intermetallics at a pretinned copper/solder interface, Metall. Trans. **A23** (1992) 1323-1332
7. K. N. Tu : Cu/Sn interfacial reactions : thin-film case versus bulk case, Mat. Chem. And Physics **46** (1996) 217-223
8. R. F. Pinizzotto, E. G. Jacobs, Y. Wu, J. A. Sees, L. A. Foster and C. Pouraghabagher : The dependence of the activation energies of intermetallic formation on the composition of composite Sn/Pb solders, IEEE/IRPS, (1993) 209-216
9. J. Glazer : Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly, Int. Mater. Rev., **40** (1995) 65-93
10. D. R. Flanders, E. G. Jacobs and R. F. Pinizzotto : Activation energies of intermetallic growth of Sn-Ag eutectic solder on copper substrates, J.

Electron. Mater., **26** (1997) 883-887

11. S. Choi, T. R. Bieler, J. P. Lucas and K. N. Subramanian : Characterization of the growth of intermetallic interfacial layers of Sn-Ag and Sn-Pb eutectic solders and their composite solders on Cu substrate during isothermal long-term aging, J. Electron. Mater., **28** (1999) 1209-1215
12. P. T. Vianco, P. F. Hlava and A. C. Kilgo : Intermetallic compound layer formation between copper and hot-dipped 100In, 50In-50Sn, 100Sn and 63Sn-37Pb coatings, J. Electron. Mater., **23** (1994) 583-594
13. M. Schaefer, R. A. Fournelle and J. Liang : Theory for intermetallic phase growth between Cu and liquid Sn-Pb solder based on grain boundary diffusion control, J. Electron. Mater., **27** (1998) 1167-1176
14. H. K. Kim and K. N. Tu : Kinetic analysis of the soldering reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening, Phys. Rev., **B53** (1996) 16027-16034
15. D. Gur and M. Bamberger : Reactive isothermal solidification in the Ni-Sn system, Acta mater., **46(14)** (1998) 4917-4923
16. C. J. Chen and K. L. Lin : The reaction between electroless Ni-Cu-P deposit and 63Sn-37Pb flip chip solder bumps during reflow, J. Electron. Mater., **29** (2000) 1007-1014
17. D. R. Frear, S. N. Burchett, H. S. Morgan and J. H. Lau : The mechanics of solder alloy interconnects, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1993) 60
18. R. J. Klein Wassink : Soldering in electronics, (Electrochemical Publications Ltd, Scotland, 1989) 149
19. S. B. Jung : Doctoral Thesis, Osaka Univ., Japan (1993)
20. J. Burke : The kinetics of phase transformations in metals, (Robert Maxwell, M. C., M. P., 1965)45-52
21. C. B. Lee, S. J. Suh, Y. E. Shin, C. C. Shur and S. B. Jung : The growth kinetics of intermetallic layer at the interface between Sn-3.5Ag base solder and (Cu, electroless Ni-P/Cu, immersion Au/Ni-P/Cu) substrate, 8th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (Yokohama, 2002) 351-356
22. P. Shewmon : Diffusion in solids, 2nd Edt., (TMS, Pennsylvania, 1989) 71-75
23. P. T. Vianco, K. L. Erickson and P. L. Hopkins : Solid state intermetallic compound growth between copper and high temperature, Tin-rich solders-Part 1 : Experimental analysis, J. Electron. Mater., **23** (1994) 721-727
24. I. Kawakatsu, T. Osawa and H. Yamaguchi : On the growth of alloy layer between solid copper and liquid tin, Trans. JIM **13** (1972) 436-443
25. Ž. Lubyová, P. Fellner and K. Matiašovský : Diffusion in the systems Iron-Tin and Copper-Tin, Z. Metallkde **66** (1975) 179-182
26. P. T. Vianco, A. C. Kilgo and R. Grant : Intermetallic compound layer growth by solid state reactions between 58Bi-42Sn solder and copper, J. Electron. Mater., **24** (1995) 1493-1505
27. H. D. Blair, T.-Y. Pan and J. M. Nicholson : Intermetallic compound growth on Ni, Au/Ni, and Pd/Ni substrates with Sn/Pb, Sn/Ag, and Sn solders, Proc. Of the Electronic Components and Technology Conference, (1998) 259-267
28. C. Chen, C. E. Ho, A. H. Lin, G. L. Luo and C. R. Kao : Long-term aging study on the solid-state reaction between 58Bi42Sn solder and Ni substrate, J. Electron. Mater., **29** (2000) 1200-1206
29. S. Choi, J. P. Lucas, K. N. Subramanian and T. R. Bieler : Formation and growth of interfacial intermetallic layers in eutectic Sn-Ag solder and its composite solder joints, J. Mater. Sci. : Materials in Electronics, **11** (2000) 497-502
30. Y. Wu, J. A. Sees, C. Pouraghabagher, L. A. Foster, J. L. Marshall, E. G. Jacobs and R. F. Pinizzotto : The formation and growth of intermetallic in composite solder, J. Electron. Mater., **22** (1993) 769-777



- 이창배 (李彰培)
- 1968년생
- 성균관대학교 신소재공학과
- 솔더링, 접합부의 신뢰성 평가
- e-mail : soldering@hanmail.net



- 이창열 (李昌烈)
- 1970년생
- 성균관대학교 신소재공학과
- 솔더링, 패키징
- e-mail : ballgrid@hanmail.net



- 서창제 (徐昌濟)
- 1950년생
- 성균관대학교 신소재공학과
- 솔더링, 표면개질, 접합부의 신뢰성 평가
- e-mail : tromance@hanmail.net



- 정승부 (鄭承富)
- 1959년생
- 성균관대학교 신소재공학과
- 마이크로조이닝, 금속간화합물 생성 및 성장, 마찰교반접합
- e-mail : sbjung@yurim.skku.ac.kr