

## 구리계리드프레임에 전착된 Sn-Pb 합금 도금층의 금속간화합물 성장에 미치는 도금조건의 영향

서민석·권혁상  
한국과학기술원 재료공학과

### Effects of Plating Condition on the Growth of Cu-Sn Intermetallic Compound of Sn-Pb Electrodeposits on Cu Based Leadframe Alloy

Min-Suk Suh, and Hyuk-Sang Kwon  
*Dept. of Materials Sci. and Eng.,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology*

Alloy deposits of 80Sn-20Pb were electroplated on the Cu-based leadframe alloy from an organic sulfonate bath using dc or pulse currents, and aged at 150°C to form Cu-Sn intermetallic compounds at deposit/substrate interface. Influences of plating parameters on the microstructure of the 80Sn-20Pb deposits, effects of deposit morphology, deposit composition, and substrate on the formation of intermetallic compounds were investigated. The growth of Cu-Sn intermetallic compound layer were showed a parabolic time dependence, and the growth rate of that depended significantly on the microstructure of Sn-Pb electrodeposits which were influenced by deposition condition; it was fastest in an extremely fine deposit formed using pulse current in bath without additive, but slowest in deposit formed using dc current in bath containing the additive in spite of equally fine structure. The additive incorporated at grain boundary of electrodeposit appears to retard the diffusion rate of Sn atoms across the intermetallic/deposit interface on aging, resulting in slow growth of intermetallic layer in thickness direction but substantial growth in lateral one. The growth rate of the intermetallic compound at the substrate/Sn-Pb interface increased with increasing the Sn content in deposits. The growth rate of the intermetallic compound was also affected significantly by the microstructure of Cu-substrates. The growth rate of Cu-Sn intermetallic compound was faster when the substrate was solution treated than it was age-hardened.

### 1. 서 론

주석-납 합금도금은 내식성 뿐만 아니라,<sup>1)</sup> 납 땀성이나 전기접점<sup>2),3)</sup> 등의 특성이 우수하여 전기, 전자산업에서 connector, 단자 등의 접점 및

회로기판이나 배선 케이블 도체 등에 광범위하게 이용되고 있는데, 특히 반도체 패키징(packaging) 공정중에 납땀성향상을 위하여 리드프레임, 리드선 등의 부품리드부에 많이 도금되고 있다.

리드프레임 납땜용 도금은 보통 60Sn-40Pb 층이 사용되었으나 미국의 환경보호청이 향후 전기 납땜용 재료의 납 함량을 20% 이하로 제한하고 있어 80Sn-20Pb 납땜용 도금층의 개발이 필요하게 되었다.

최근에 개발된 반도체 IC 패키징 기술중 Bare Bonding 기술은 은도금을 하지 않고 직접 Si-Chip을 리드프레임에 부착시키는데, 이 패키징 공정중에 주석-납이 도금된 리드프레임의 다리부분을 약 250°C에서 2분간 노출한후 90°로 굽히는 과정이 있다. 그러므로 리드프레임의 다리부분에 도금된 주석-납 도금층이 145°C에서 50시간 시효처리하여 90°굽힘을 행하는 시험에서 파괴되지 않아야만, Bare Bonding 기술에 적합한 재료가 된다.<sup>4)</sup> 그러나, 현재 개발된 구리계 리드프레임 재료 대부분은 리드 프레임의 다리부위에 도금한 주석-납 도금층에 균열이 일어나거나 벗겨지는 문제가 발생하고,<sup>5),6)</sup> 100°C이상으로 온도가 올라갈수록 도금층의 파괴는 심해져서, 145°C에서 50시간 시효처리 후 90°굽힘시험에서 대부분 균열이 발생한다. 이러한 구리계 리드프레임 합금에 도금된 주석-납 도금층 파괴의 주원인은 기지금속과 도금층의 계면에서 형성되는 Cu-Sn 금속간 화합물의 과도한 성장 때문인데, Cu-Sn 금속간 화합물은 도금층과 기지금속을 강하게 결합시키기도 하지만,<sup>7),8)</sup> 그 자체의 높은 취성으로 인하여 리드가 휘거나 열피로를 받을 때 계면에서의 균열과 쪼개짐을 일으킨다. 또한 패키징 공정 중이나 제품 저장기간 중에 과도한 성장을 일으킨 금속간 화합물은 납땜시에 재용해 하지 않으므로 납땜성의 저하를 가져온다. 특히, 최근에는 고집적 반도체 칩이 우주항공, 원자력, 자동차 등 여러 산업에 과급, 응용됨에 따라 고온의 극심한 분위기에 노출되는 경우가 증가하고 있으므로, 계면에서의 금속간 화합물 형성이 제품의 신뢰성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 이와 같은 중요성 때문에, Cu-Sn 금속간 화합물의 결정구조,<sup>9-12)</sup> 형상(morpholo-

gy)<sup>13-19)</sup> 및 금속간 화합물이 접합부의 기계적 성질에 미치는 영향,<sup>19-23)</sup> 납땜성에 미치는 영향<sup>17-19,24,25)</sup> 등에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으나, 대개가 60Sn-40Pb 조성 및 용융 용고 조직의 납합금에 관한 것으로, 80Sn-20Pb 조성의 전해도금층에 대한 연구는 미미한 실정이다.

Kim<sup>26)</sup> 등은 도금조건을 개선하는 경우 주석-납 도금층의 미세조직이 변화하고, 그에 따라 주석-납 도금층과 구리 기지 사이에 형성되는 금속간 화합물의 성장속도가 변화하는 것으로 보고하였으나 금속간 화합물 성장에 미치는 시효온도, 도금층의 조성, 기지금속의 미세조직 등의 영향에 대하여 체계적인 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 유기 슬폰화육의 일종인 메탄 슬폰화육을 사용하여 구리계 리드프레임용 합금에 대한 80Sn-20Pb 도금층의 형상을 펄스전류의 사용 및 용액 내에 입자미세화용 첨가제 투입 등에 의해 개선하고, 도금조건 변화에 따른 도금층의 형상 변화, 도금층의 조성, 기지금속에서의 석출물 등이 시효처리 후 Cu-Sn 금속간 화합물 성장속도에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 재료 및 도금 조건

본 연구에 사용된 음극재료는 (주)풍산금속으로부터 제공받은 리드프레임용 구리계 합금 PMC-102M로, 압연후처리 T.A.(Tension Annealing) 공정을 거친 두께 0.3mm의 판재이며, 그 공칭 조성은 Table 1에 나타내었다. 양극재료로는 Motorola Korea로부터 제공받은 20wt.%Pb를 함유한 주석-납 납합금을 사용하였다.

본 연구에서 사용된 전처리과정과 도금장치는

Table 1. Nominal Composition of the PMC-102M (wt.%)

Cu	Ni	Si	P	Mg
bal.	1.5	0.3	0.03	0.05

Kim등이 부식학회지에 기고한 논문<sup>27)</sup>에서 자세히 설명되었다.

도금용액의 조성은 메탄술폰화육에서 실험한 Kim<sup>27)</sup>의 보고를 이용하여 설정하였는데, 입자 미세화용 첨가제를 함유하지 않은 용액에서의 경우 90Sn-10Pb, 80Sn-20Pb, 그리고, 60Sn-40Pb합금 도금층은 용액 내 납 함량이 각각 36, 28, 22%인 메탄 술폰화 용액(Table 2의 Bath A, B, D)에서 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>의 직류도금을 행하여 얻었으며, 입자미세화용 첨가제를 함유한 용액(Table 2의 Bath C)에서는 용액 내 납 함량을 21%로 낮추고 직류 8A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 도금하여 80Sn-20Pb 도금층을 얻었다. 펄스 도금에서 80Sn-20Pb도금층은 Bath B에서 Table. 3과 같은 펄스 조건으로 도금하여 얻었다.

Table 2. Bath Composition of Su-Pb Plating

Composition of deposit	90Sn-10Pb	80Sn-20Pb		60Sn-40Pb
	Bath A	Bath B	Bath C	Bath D
Pb <sup>2+</sup>	8g/l	11g/l	7.4g/l	16g/l
Sn <sup>2+</sup>	28g/l	28g/l	28g/l	28g/l
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	103g/l	103g/l	103g/l	103g/l
Additive (TALIN HSM 96)	-	-	60m/l	-

Table 3. Conditions of Pulse Plating.

Duty Cycle, %	Pulse Frequency, 10Hz	Current Density, A/dm <sup>2</sup>	
	Pulse Times(On/Off), msec.	Peak	Average
10	10/90	100	10
20	20/80	50	10
40	40/60	25	10
80	80/20	12.5	10

2.2 PMC-102M의 음극분극시험과 도금층의 미세조직관찰

설정된 80Sn-20Pb 도금용액(Table 3)에서 주석과 납의 전착 거동을 예측하기 위하여, PMC-102M을 SiC 연마지 #2000까지 연마한 후 음극분극시험을 행하였다. 음극분극시험 시, 대전극은 질량비 20

%의 주석-납 합금을, 기준전극은 칼로멜 전극을 각각 사용하였으며, 전위 주사속도는 0.5mV/s.로 하였다. 전류밀도, 전류의 형태, 첨가제의 첨가유무 등의 도금변수 변화에 따른 도금층 표면의 형상 변화는 SEM으로 관찰하였다.

2.3 시효처리시험

80Sn-20Pb 도금층의 금속간 화합물 성장에 도금층의 결정립의 크기가 미치는 영향을 알아보기 위하여 첨가제를 넣지 않은 용액(Table 2의 Bath B)에서 조대한 결정립의 도금층을 얻게하는 직류도금조건<sup>27)</sup>과 미세한 결정립의 도금층을 얻게하는 duty cycle 10%, 10Hz 의 펄스도금조건<sup>27)</sup>에서 도금한 시편들에 대해 구리계 지지 합금과 도금층사이에 금속간화합물을 형성시키기 위한 시효처리하였다. 또한 첨가제가 미치는 영향도 알아보기 위하여 duty cycle 10%, 10Hz의 펄스 도금조건에서 얻어진 도금층 조직과 비슷한 크기의 결정립을 얻게하는, 첨가제를 넣은 용액(Bath C)에서의 직류도금조건<sup>27)</sup>에서 도금한 시편에 대해서도 시효처리 하였다. 그리고, 도금층의 조성이 도금층의 금속간 화합물 성장에 미치는 영향을 조사하기 위해 90Sn-10Pb과 60Sn-40Pb의 도금층을 직류도금한 시편을 시효처리하였고, 지지 금속이 미치는 영향을 조사하기 위해 700℃에서 1시간 용체화처리하여 지지금속내 석출물을 완전히 용해시킨 PMC-102M에 80Sn-20Pb 도금층을 직류도금후 시효처리하였다.

시효처리는 진공처리 후 아르곤 가스를 상압까지 불어넣은 관상로(tube furnace)에 시편을 넣은 후 150℃에서 3, 12, 24, 48, 72, 120시간동안 행하였고, 80Sn-20Pb 도금층의 금속간 화합물 성장에 대한 결보기 활성화에너지를 측정하기 위한 시험에서는 100℃, 180℃에서 3~120시간동안의 시효처리를 추가로 행하였다.

시효처리 후의 금속간 화합물의 두께는 각 시간별로 시효처리한 시편의 단면조직(cross-section)을 에폭시로 마운팅하여 다이아몬드 페이스

트로 1 $\mu$ m까지 연마한 후, SEM의 Backscattering Image로 관찰하여 측정하였고, 펄스도금을 한 후 5일간 시효처리한 시편에 대해서는 EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) profile 을 SEM사진위에 나타내었다.

PMC-102M과 80Sn-20Pb 도금층 사이에 형성되는 금속간 화합물  $\eta'$ 상의 형상을 관찰하기 위하여 시효처리를 거친 시편을 60 $^{\circ}$ C의 10g NaOH+7g Ortho-Nitrophenol+100g 증류수 용액에서 20초간 에칭하여 Sn-Pb 도금층을 제거한 후  $\eta'$ 상의 표면조직을 SEM으로 관찰하였다.

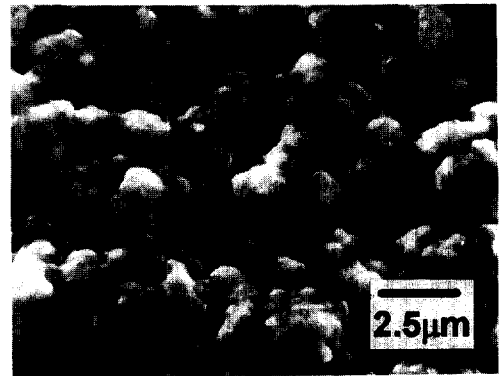
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 도금조건이 도금층의 미세조직에 미치는 영향

도금층의 조직은 전해액의 pH, 온도, 첨가제 첨가 유무 등의 전해액 조건과 전류밀도, 전류의 형태 등의 인가전류 조건에 영향을 받는데, 이 중에서 첨가제 첨가와 펄스전류의 사용이 80Sn-20Pb 도금층의 미세조직에 미치는 영향을 조사하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs showing the surface morphology of 80Sn-20Pb electrodeposits formed at (a) 10A/dm<sup>2</sup> from bath B and at (b) 8A/dm<sup>2</sup> from bath C.

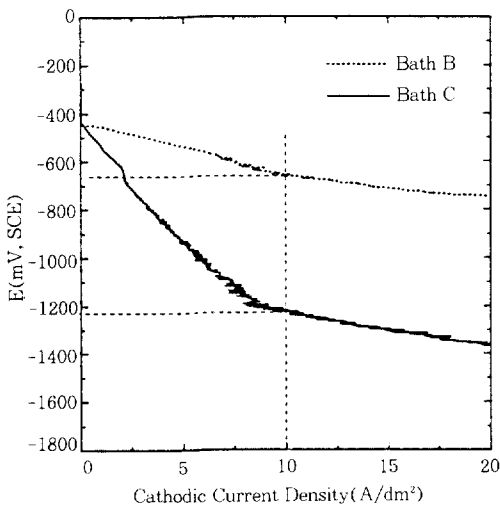


Fig. 1. Cathodic polarization curves for electro-deposition of Sn + Pb alloy on PMC-102M respectively from bath B and bath C.

Fig. 1은 첨가제를 함유한 용액 (Table. 2의 Bath C)과 함유하지 않은 용액 (Bath B)에서의 주석과 납의 전착 거동을 알아보기 위하여 PMC-102M을 음극으로 한 음극 분극 시험을 행한 결과를 나타낸 것으로, 동일한 음극전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>에 대하여 첨가제를 함유한 용액에서 Sn-Pb합금의 음극과전압이 첨가제를 함유하지 않은 용액에서보다 600mV이상 증가하였음을 알 수 있다. 이런 음극과전압의 증가로 인하여 직류 도금시 도금층의 표면 미세조직은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 용액내 첨가제 유무에 따라 서로 다른 경향을 보이는데, 첨가제를 함유하지 않은

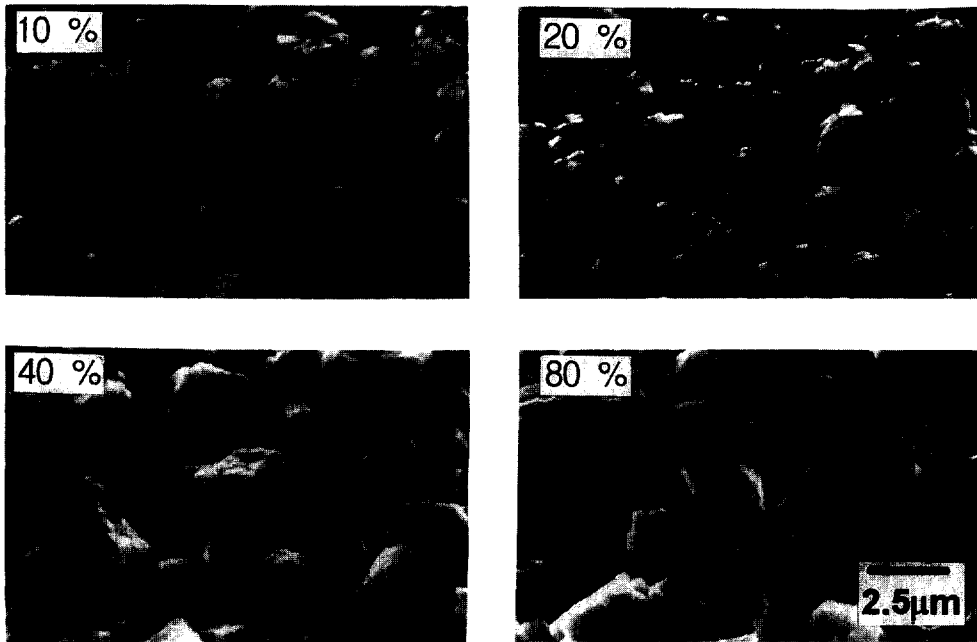


Fig. 3. Influence of duty cycle on the surface morphology for 80Sn-20Pb deposited from bath B at an average current density of 10A/dm<sup>2</sup> with a pulse frequency of 10Hz.

용액(Bath B)에서 직류 도금후 얻어진 도금층의 미세조직은 조대하고 각진 형상임에 반하여, 첨가제를 함유한 용액(Bath C)에서 직류 도금후 얻어진 도금층의 미세조직은 매우 미세하고 둥근 형상을 나타내고 있다. 이러한 음극 과전압의 증가로 인한 도금층의 미세화는 Erdey-Gruz와 Volmer<sup>28)</sup>의 고전적 핵생성 이론으로 설명될 수 있는데, 식 (1)과 (2)에 보이는 바와 같이 전극 표면에 생성된 핵이 안정하게 성장하기 위한 임계반경  $r_c$ 가 결정화과전압  $\eta_k$ 의 역수에 비례하고 핵발생속도  $J$ 는  $\eta_k$ 에 지수함수적으로 비례하기 때문에 음극과전압이 증가함에 따라 작은 결정핵이 그 성장속도에 비해 빠른 속도로 생성됨으로써 미세한 결정립의 도금층이 얻어진다.

$$r_c = \pi h^2 \gamma / 6 Z e n_k \quad (1)$$

$$J = K_1 \exp(-\Delta G^* / RT) = K_1 \exp(-K_2 / \eta_k) \quad (2)$$

여기서,  $h$ 는 생성핵의 높이,  $\gamma$ 는 계면에너지,

$\Delta G^*$ 는 임계 자유에너지 변화,  $K_1, K_2$ 는 상수이다.

펄스도금에 의한 도금층의 표면조직은 duty cycle과 펄스주파수 변화에 따라 다르게 나타났다. Fig. 3은 펄스 도금에서 펄스주파수가 10Hz 일때 duty cycle의 변화에 따른 도금층의 표면조직 변화를 나타낸 것으로, duty cycle의 증가에 따라 도금층의 결정립은 조대화되는 경향을 보였다. 이는 Table 3에 나타낸 것처럼 duty cycle에 따라 펄스 최대 전류밀도( $i_p$ )가 다르기 때문인데, 10% duty cycle의 경우 펄스최대전류밀도  $i_p$ 가 100A/dm<sup>2</sup>로 매우 높은 음극 과전압이 걸림으로 인해 핵생성이 촉진됨으로써 미세한 도금층이 얻어졌으나, 이후 duty cycle의 감소에 따라  $i_p$ 가 50, 25, 12.5A/dm<sup>2</sup>로 감소됨에 의해 음극 과전압이 감소하여 조대한 결정립이 얻어지는 것이다.

### 3.2. 도금층의 미세조직이 금속간화합물 성장에 미치는 영향

#### 3.2.1 금속간화합물의 성장

주석과 납을 도금한 구리합금을 시효처리하면 구리기지과 도금층 사이에 금속간 화합물이 형성되는데, 시효 초기에는  $\eta'(Cu_3Sn_5)$ 상 만이 형성되며, 시효 시간의 증가에 따라  $\eta'$ 층과 구리기지와의 계면에서  $\epsilon(Cu_5Sn)$ 상이 생성된다고 보고되고 있다.<sup>11-13,15,16,21,29-32)</sup>

Fig. 4는 펄스도금한 시편을 150°C에서 5일간 시효처리 후 도금층단면을 EDS element line profile로 나타낸 것으로 Cu는 두 개의 단계를 나타내면서 감소하고 동시에 Sn은 두 개의 단계를 나타내며 증가하고 있어, 구리 기지와  $\eta'$ 상 사이에 Cu가 많이 함유된  $\epsilon$ 상이 형성되었음을 알수있다. Pb는 금속간 화합물과 도금층사이에서 peak를 나타내면서 Pb-rich Zone을 형성하였는데, 이것은 Pb가 금속간 화합물을 형성하기 위해 상호확산을 하는 Cu, Sn과는 달리 확산에 참여하지 않고 금속간화합물과 도금층사이에 편석되었기 때문이다.

도금층의 도금조건이 금속간 화합물의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여 조대한 결정립의 도금층이 얻어지는 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath B)에서 직류도금한 시편, 미세한 결정립의 도금층이 얻어지는 duty cycle 10%, 펄스주파수 10Hz의 조건에서 펄스도금한 시편, 그리고, 펄스도금과 비슷한 미세한 결정립의 도금층이 얻어지는 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금한 시편들에 대해 각각 3~120시간동안 시효처리하였다. Fig. 5는 그 결과를 나타낸 것으로 그림에서 PC는 duty cycle 10%-10Hz의 조건으로 펄스도금한 시편의 경우를 나타내고, DC는 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 직류도금한 시편의 경우, 그리고, A-DC는 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금한 시편의 경우를 나타낸다. 그림을 보면 금속간 화합물 층의 두께는 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였다. 그러나 금속간 화합물의 성장 속도는 도금 조건의

변화에 따라 다르게 나타났는데, 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 duty cycle 10%, 10Hz의 조건으로 펄스 도금한 경우가 가장 빠른 성장 속도를 보였다. 이는 펄스 도금의 특징인 높은 결정화 과전압으로 인해 미세한 결정립의 도금층이 얻어짐으로써, 조대한 결정립으로 이루어진 직류 도금층보다 금속간 화합물 형성에 필요한 주석의 입계 확산 경로가 증가하였기 때문으로 사료된다. 반면에, 첨가제를 함유한 용액에서 직류 도금한 경우는 펄스도금된 도금층과 거의 비슷한 미세 결정립의 도금층을 보이면서도 금속간 화합물의 성장 속도가 가장 느리게 나타났는데, 이는 용액 중의 첨가제가 도금 시에 납, 주석과 함께 흡착되어 도금층의 입계에 잔존하여 시효처리 시 금속간 화합물 형성을 위한 주석의 입계확산을 방해하는 장벽 구실을 하였기 때문으로 사료된다.

첨가제가 입계에 잔존함을 확인하기 위해 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath B)에서 직류도금된 도금층과 첨가제를 함유한 용액(Bath C)에서 직류도금된 도금층, 그리고 첨가제를 핵자기 공명(NMR)분광법을 이용하여 분석하였는데, 첨가제(TALIN HSM 96)에 대한 자세한 정보가 없어서 첨가제의 정확한 구조분석은 불가능하였지만, 첨가제의 NMR스펙트럼으로부터 첨

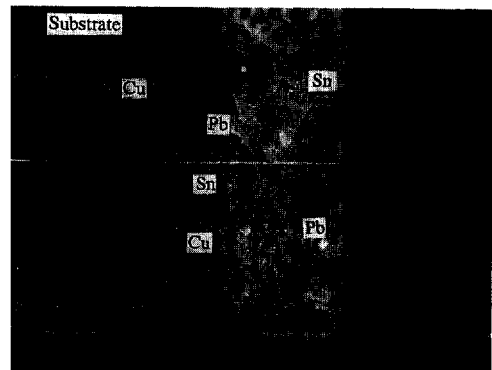


Fig. 4. Elemental EDS line profile for cross section of 80Sn-20Pb deposited on PMC-102M alloy using pulse current in bath B and then aged for 5 days at 150°C

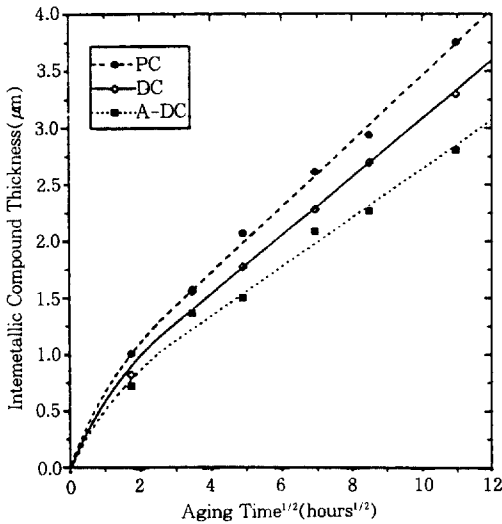
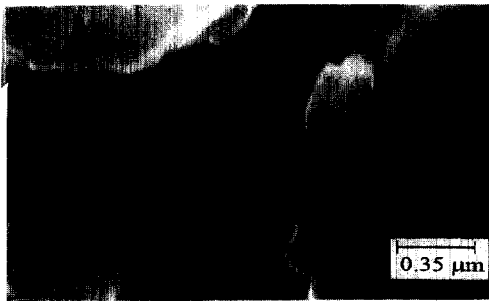
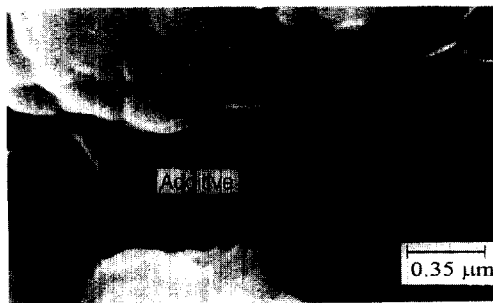


Fig. 5. Thickness of intermetallic compound layers as a function of aging time for 80Sn-20Pb electrodeposits formed under different plating condition.



(a)



(b)

Fig. 6. SEM micrographs of surfaces of the 80Sn-20Pb alloy electrodeposited (a) from bath B at 10A/dm<sup>2</sup> (b) from bath C at 8A/dm<sup>2</sup>

가제가 C-H bonding을 많이 함유한 화합물이라는 것만을 확인할수 있었다. 그리고, C-H bonding을 나타내는 peak은 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 도금된 도금층의 스펙트럼에서보다 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 도금층의 스펙트럼에서 매우 높게 나타나 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 도금층의 내부에 첨가제가 잔존해있음을 간접적으로 확인할수 있었다. 이러한 첨가제의 잔존은 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 직류도금된 도금층과 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 도금층을 SEM을 이용하여 고배율로 관찰하여 다시 확인할수 있었는데, Fig. 6은 그 결과를 나타낸 사진이다. 사진에서 볼수 있듯이 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 도금된 도금층의 입계에서는 발견할수 없는 도금층과는 다른 조직의 물질이 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 도금층의 입계에 균일하게 분포되어 있었는데, 이 물질이 첨가제라고 추측되었다. 이 결과로부터 첨가제가 도금층의 입계에 잔존함으로써 시효처리 시 금속간 화합물 형성을 위한 주석의 입계확산을 방해하는 장벽 구실을 한다는 것을 간접적으로 증명할수 있었다.

### 3.2.2. 금속간 화합물의 형상

Fig. 7은 150℃에서의 시효처리에 따라 도금층과 PMC-102M 사이 계면에 형성되는 금속간 화합물 층 중의 η'상(Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>)의 표면조직으로 도금 조건의 차이에 따라 다른 형상을 보인다. 즉, 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 직류 및 펄스 도금된 시편에 형성된 η'상의 표면조직은 비교적 둥근 모양임에 반하여, 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 시편에 형성된 η'상은 각진 모양으로 나타났다. Fig. 8은 이들 η'상의 시효 시간에 따른 결정립도의 변화를 나타낸 것으로 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 시편에 형성된 η'상의 결정립이 시효초기에는 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 직류 및 펄스 도금된 시편에 형성된 η'상의 결정립보다 작음을 보여 준다. 그러나, 시효가 진행됨에 따라 첨가제를

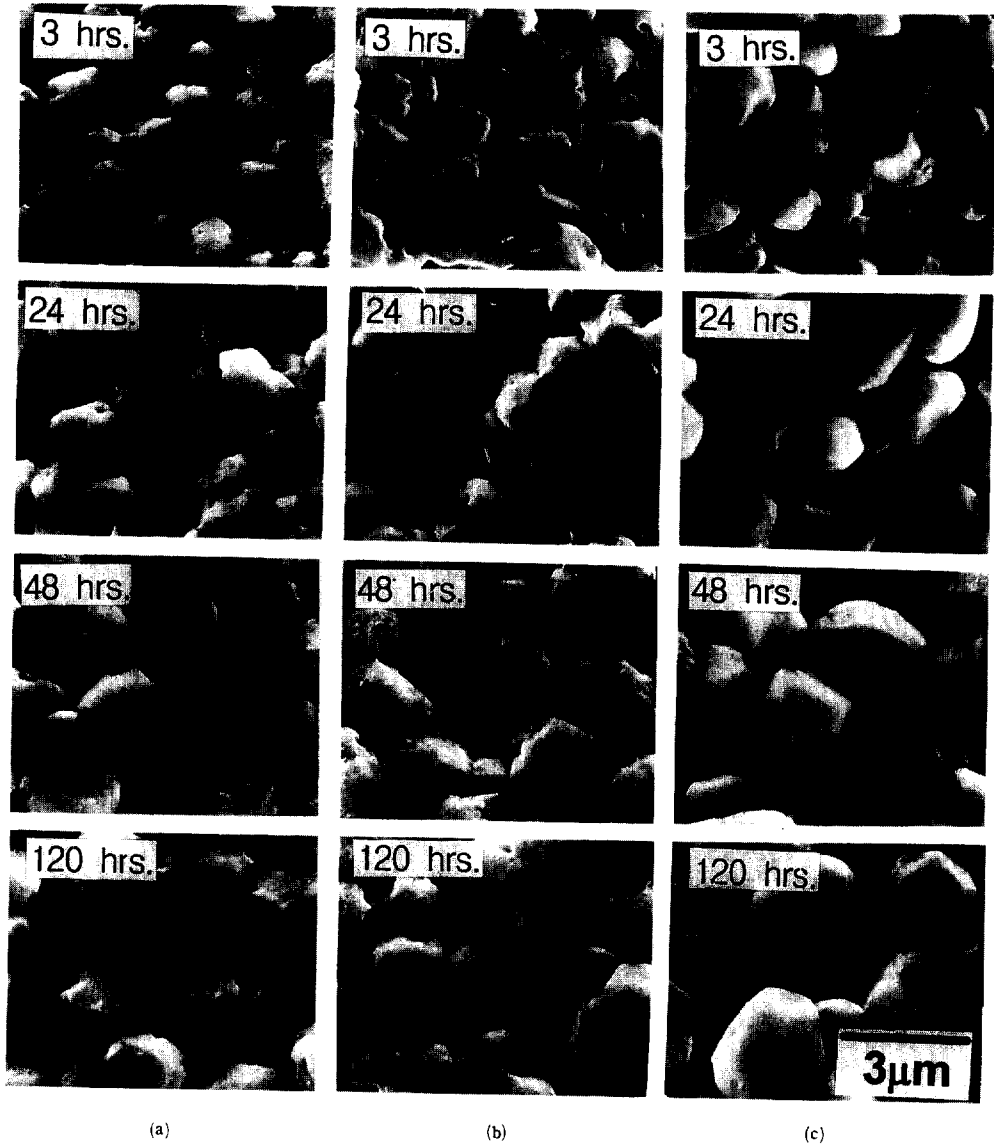


Fig. 7. SEM micrographs showing the surface morphology of  $\eta'$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}_5$ ) phase formed at the  $\eta'/80\text{Sn}-20\text{Pb}$  deposit interface. The  $80\text{Sn}-20\text{Pb}$  electrodeposits were formed (a) in bath B at  $10\text{A}/\text{dm}^2$ , (b) in bath B at  $10\text{A}/\text{dm}^2$  of 10% duty cycle & 10Hz frequency, and (c) in bath C at  $8\text{A}/\text{dm}^2$ , and then aged at  $150^\circ\text{C}$

함유한 용액에서 직류도금된 시편에 형성된  $\eta'$  상의 결정립은 금속간 화합물의 측면방향으로 빠르게 성장하여 24시간 이상 시효될 경우 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 직류 및 펄스 도금된 시편에 형성된  $\eta'$  상의 결정립보다 더 커졌

다. 이러한  $\eta'$  상의 형상과 측면방향으로 성장속도 차이는 도금층의 조직 차이에 의한 물질확산 속도의 차이에 기인하는 것으로 추측된다. 즉, 첨가제가 함유된 용액에서의 도금 시편에서는 먼저 형성된 금속간 화합물 층과 남아있는 도금



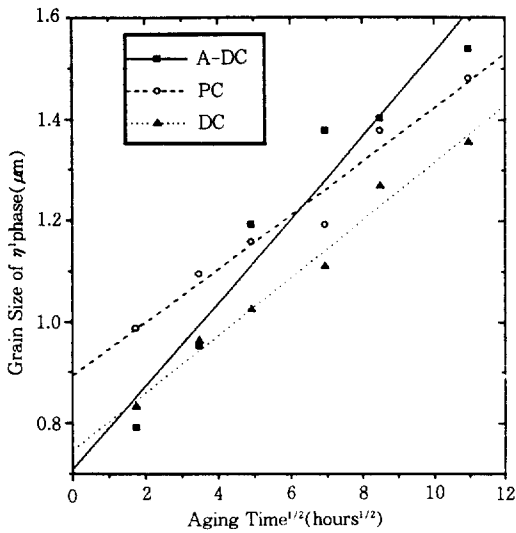


Fig. 8. The grain size as a function of aging time for  $\eta'$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}_5$ ) formed at the  $\eta'/80\text{Sn}-20\text{Pb}$  deposit interface. The 80Sn-20Pb electrodeposits were formed under different plating condition, and then aged at 150°C.

층에 존재하는 흡착 첨가제로 인해서  $\eta'$ /도금층 계면으로의 주석 확산이 방해됨으로써 금속간 화합물의 두께 방향으로의 성장은 둔화되고 대신, 금속간 화합물의 측면 방향으로 결정립 성장이 주로 이루어져, 금속간 화합물이 그 두께가 얇음에도 불구하고 측면방향으로 조대하면서 각진 형상을 보이는 것으로 사료된다.

3.2.3. 금속간 화합물의 성장에 대한 걸보기 활성화에너지.

주석, 납 도금층과 구리계 기지 금속 사이에 형성되는 금속간 화합물은 주석과 구리의 확산,  $\eta'$ 상과  $\epsilon$ 상의 형성 등의 반응과정을 거쳐 성장하는데, 각 과정은 모두 활성화(activation process)이다. 이 때 금속간 화합물 성장의 성장에 관여하는 모든 반응에 대한 활성화에너지 즉, 걸보기 활성화에너지는 각 과정의 활성화에너지를 합한 값으로, 걸보기 활성화에너지가 클수록 금속간 화합물의 성장속도는 느려진다. 금속간 화합물 층의 두께는 시효시간과 시효온도의 함수이므로 식 (3)과 같이 표현할수 있다.<sup>33)</sup>

$$y(t) = y_0 + At^n \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

이때  $y(t)$ 는 시간에 따른 금속간 화합물층의 두께이고,  $y_0$ 는 초기두께이다. A는 비례상수, n은 지수, T는 시효온도, R은 기체상수이다. 그리고, 식(3)로부터 식(4)를 유도할수 있다.

$$d[\ln(dy/dt)]/d(1/T) = -Q/R \quad (4)$$

3가지 조건에서 도금된 시편의 금속간화합물 성장에 대한 걸보기 활성화에너지를 구하기 위해 시효온도를 변화시켜 금속간화합물의 성장속도변화를 조사하였는데, Fig. 9는 그중에서 첨가제가 없는 용액에서 직류도금된 시편의 시효온도변화시 시효시간에 따른 금속간 화합물 층의 두께 변화를 나타낸것이다. 모든 시효온도에서 금속간 화합물 층의 두께는 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였으며 시효온도가 증가할수록 금속간 화합물의 성장속도는 증가하였다. 이러한 경향은 첨가제를 함유하지 않은 용액에서

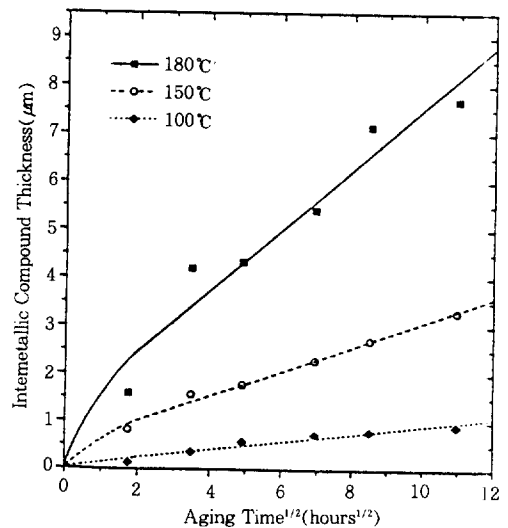


Fig. 9. Thickness of intermetallic compounds layers as a function of aging time for 80Sn-20Pb electrodeposited at 10A/dm<sup>2</sup> from bath B and then aged at different temperature.

duty cycle 10%, 펄스주파수 10Hz의 조건으로 펄스도금된 시편과 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 시편을 시효온도를 변화시켜 시효시간에 따른 금속간 화합물 층의 두께변화를 관찰한 경우에서도 나타났다.

Fig. 10은 각 도금조건에서 도금된 시편의 금속간 화합물 성장속도와 시효온도를 Arrhenius plot한 것이다. Fig. 10과 식 (4)를 이용하여 각 도금조건에서 도금된 시편의 금속간 화합물 성장에 대한 결보기 활성화에너지를 구해보면, 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 시편의 경우가 금속간 화합물 성장에 대한 결보기 활성화에너지가 43.32kJ/mol로 가장 높았고, 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 직류도금된 시편의 경우는 34.36kJ/mol이었다. 그리고, 펄스도금된 시편의 경우는 금속간 화합물 성장에 대한 결보기 활성화에너지가 30.35kJ/mol로 가장 낮았다. 금속간 화합물의 성장은 주로 Cu와 Sn의 확산속도에 지배 받으므로 Cu와 Sn의 확산이 방해받을수록 금속간화합물의 성장속도는 느려지고, 결보기 활성화에너지는 증가하게 된다. 그러므

로, 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 시편의 경우는 첨가제가 Sn의 확산을 방해하기 때문에 가장 큰 결보기 활성화에너지 값을 갖게 되고, 반면에 펄스도금된 시편의 경우는 Cu와 Sn의 확산경로가 되는 입계가 많아 확산속도가 빠르므로 가장 작은 결보기 활성화에너지 값을 갖게 된다.

### 3.3 도금층 조성의 영향

금속간 화합물의 성장에 대한 도금층 조성의 영향을 알아보기 위해 첨가제를 함유하지 않은 용액(Table 4의 Bath A, B, D)에서 10A/dm<sup>2</sup>로 직류도금된 90Sn-10Pb, 60Sn-40Pb 그리고, 80Sn-20Pb 도금층을 150°C에서 각각 3~120시간동안 시효처리하였다. 이 때, 직류도금된 90Sn-10Pb, 60Sn-40Pb 도금층의 표면형상은 Fig. 2의 (a)에 나타난 80Sn-20Pb 도금층과 비슷하게 나타나, 3가지 조성의 도금층이 같은 크기의 결정립도를 보이므로, 금속간 화합물 성장에 대한 결정립도의 영향은 배제할수 있었다. 3가지 조성의 도금층의 시효시간에 따른 금속간화합물층

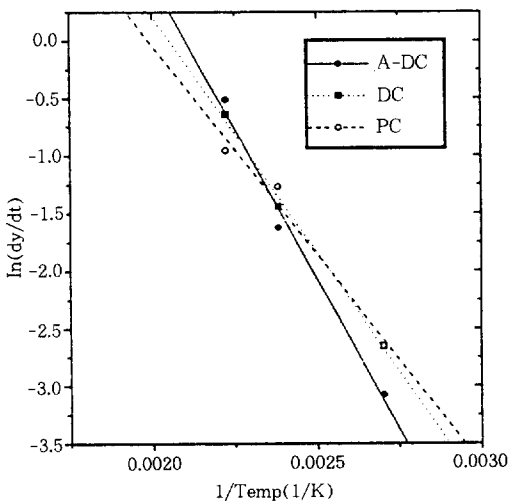


Fig. 10. Arrhenius plot for the growth of the intermetallic compound layers of 80Sn-20Pb electrodeposited formed under different plating condition.

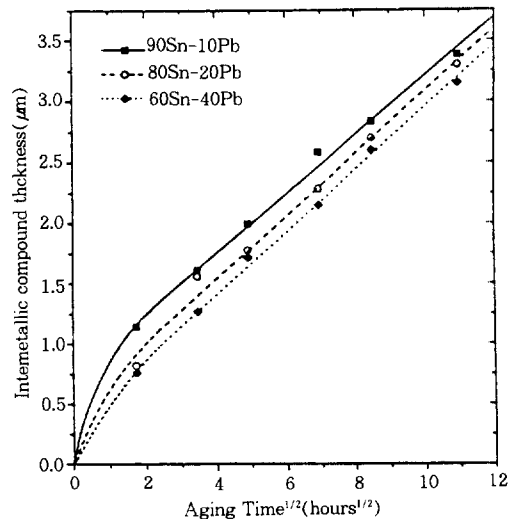


Fig. 11. Thickness of intermetallic compound layers as a function of aging time for Sn-Pb of different composition electrodeposited at 10A/dm<sup>2</sup> from bath B

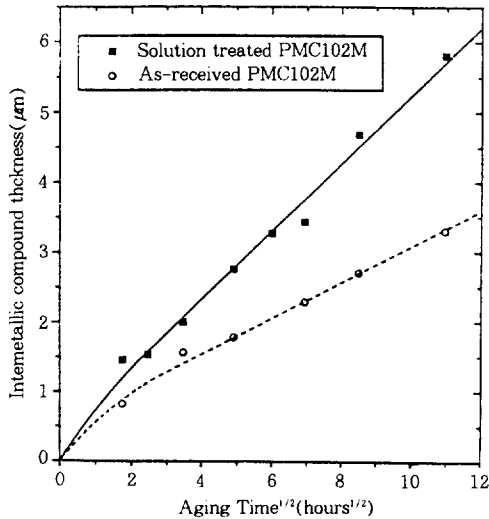


Fig. 12. Thickness of intermetallic compound layers as a function of aging time for 80Sn-20Pb electrodeposited formed on different substrate.

의 두께 변화를 Fig.11에 나타내었는데, 금속간 화합물 층의 두께는 3가지 조성의 도금층 모두 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였다. 그러나, 같은 시효시간에서 금속간 화합물 층의 두께는 도금층의 조성변화에 따라 다르게 나타나, 90Sn-10Pb 도금층의 금속간 화합물 층 두께가 가장 두꺼웠다. 그것은 금속간 화합물을 형성하는 Sn의 조성이 다른 조성의 도금층에 비해 높으므로 그만큼 농도구배가 크게 나타나 Sn이 상대적으로 많이 확산하였기 때문이다. 반면에 도금층의 Sn의 조성이 상대적으로 낮은 60Sn-40Pb 도금층은 금속간 화합물 층의 두께가 가장 얇게 나타났다.

### 3.4 기지금속의 영향

기지금속이 도금층의 금속간 화합물을 형성하는데 미치는 영향을 알아보기 위해 (주)풍산으로부터 제공받은 시효처리된 PMC-102M과 이를 700℃에서 1시간동안 용체화 처리하여 석출물(Ni<sub>2</sub>Si)을 완전히 용해시킨 PMC-102M에 각각 80Sn-20Pb 도금층을 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 10A/dm<sup>2</sup>의 직류전류로 도금하고, 150

℃에서 3~120시간동안 시효처리 하였다. 이 때 시효시간에 따른 금속간 화합물 층의 두께변화를 Fig.12에 나타내었는데, 모든 시편에서 금속간 화합물 층의 두께는 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였지만, 그 증가속도는 기지금속에 따라 다르게 나타났다. 용체화처리를 한 PMC-102M에 도금된 도금층의 금속간 화합물 성장속도가 시효처리된 PMC-102M에 도금된 도금층의 금속간 화합물 성장속도보다 빨랐다. 이런 기지금속에 따른 도금층의 금속간 화합물 성장속도의 차이는 주로 석출물의 영향이라고 추측되는데, As-received PMC-102M은 미세하고, 균일하게 석출한 석출물<sup>34)</sup>이 구리와 Sn-Pb도금층의 계면에서 금속간 화합물을 형성하는 구리와 주석의 반응면적을 줄여 금속간 화합물의 성장속도가 가장 느리게 나타나고, 반면에 용체화처리로 석출물이 완전히 용해되어버린 PMC-102M에 도금된 도금층의 경우 석출물에 의한 방해가 없으므로 금속간 화합물 성장속도가 가장 빠르게 나타나는 것으로 보인다.

## 4. 결 론

메탄 슬폰화욕에서의 Sn-Pb 합금 도금 조건, 도금층의 조성, 그리고 기지금속이 구리계 리드프레임 합금 PMC-102M에 전착된 도금층의 형상과 시효처리후 기지금속/도금층 계면에 형성된 금속간 화합물의 성장속도에 미치는 영향에 관한 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 첨가제를 함유한 용액(Bath C)에서는 주석과 납의 음극 과전압이 첨가제를 함유하지 않은 용액에서보다 600mV이상 증가함으로써 직류도금시 미세한 결정립의 도금층이 얻어졌고, 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath B)에서 펄스도금시 표면조직은 duty cycle의 증가에 따라 펄스 최대전류밀도(ip)가 감소하여 결정립이 조대화되면서 직류도금에서의 표면조직에 가까워지는

경향을 보였다.

2. 80Sn-20Pb 도금층의 150°C 시효처리 결과, 기지금속/도금층 계면에서 금속간 화합물  $\eta'$  ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )상과  $\epsilon$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )상이 형성되었고, 그 금속간 화합물 층의 두께는 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였다. 금속간 화합물의 성장 속도는 도금층의 도금조건에 따라 다르게 나타났는데, 도금층의 결정립이 미세한 펄스도금 시편의 경우가 가장 빨랐으며, 첨가제 함유 용액에서 도금된 시편의 경우는 도금층 내의 잔류 첨가제가 주석의 확산을 방해함으로써 금속간 화합물 성장 속도가 가장 느렸다.

3. 150°C에서의 시효처리에 따라 기지금속/도금층 계면에 형성되는 금속간 화합물 층 층의  $\eta'$ 상은 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 도금된 시편에서는 비교적 둥근 모양임에 반하여, 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 시편에서는 도금층내의 잔류 첨가제가  $\eta'$ /도금층 계면으로의 주석 및 구리 확산을 방해함으로써 결정립성장이 두께 방향으로 둔화되고, 측면방향으로 주로 이루어져 크고 각진 모양으로 나타났다.

4. 시효처리시 기지금속/도금층 계면에 형성되는 금속간 화합물의 성장에 대한 결보기 활성화 에너지는 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 시편의 경우가 43.32kJ/mol로 가장 높았고, 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 직류도금된 시편의 경우는 34.36kJ/mol, 그리고 펄스도금된 시편의 경우가 30.35kJ/mol로 가장 낮았다.

5. 시효처리시 기지금속/도금층 계면에 형성되는 금속간 화합물의 성장속도는 ;i)도금층의 Sn 조성이 높을수록 빨랐다. ii)시효처리한 기지금속의 경우가 용체화처리한 기지금속의 경우보다 빨랐는데 이것은 균일하게 분포한 미세한 석출물이 기지금속/도금층 계면에서 금속간 화합물을 형성할 수 있는 구리와 주석의 반응면적을 줄였기 때문이라 추측된다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의해서 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. A. Fawzy, G. H. Sedahmed, and A. A. Mohamed : Surf. Technol., 14 (1981) 257
2. A. H. Chapman, W. B. Hampshire, and D. J. Maykuth : Plat. and Surf. Finish., 70 (1983) 40
3. R. G. Baker and T. A. Palumbo : Plat. and Surf. Finish., 70 (1983) 63
4. Jack Crane and Jhon F. Breedis, Elec. Mat. Handbook, ASM., 1, (1989), 483
5. N. J. Spiliotis, Metal Handbook, 9th ed., Vol.5, ASM, (1982), 276
6. S. M. Garte and R. P. Diehl, Plat. and Surf. Finish., 73, 1, (1986), 62
7. P. L. Brooks and E. Gillam, *Acta Metall.*, 18, Nov., (1970), 1181
8. K. N. Tu, *Acta Metall.*, 21, Apr., (1973), 347
9. P. L. Brooks and E. Gillam, *Acta Metall.*, 18, Nov., (1970), 1181
10. K. N. Tu, *Acta Metall.*, 21, Apr., (1973), 347
11. A. Gangulee, G. C. Das, and M. B. Bever, *Metall. Trans.*, 4, Sep., (1973), 2063
12. M. Van Sande, R. De Ridder, G. Van Tendeloo, J. van Landuyt, and S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sci.(a)*, 48, 2, (1978), 383
13. M. Onishi and H. Fujibuchi, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 16, (1975), 539
14. D. A. Unsworth and C. A. Mackay, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 51, (1973), 85
15. P. J. Kay and C. A. Mackay, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 54, (1976), 68
16. K. N. Tu and R. D. Thompson, *Acta Metall.*, 30, (1982), 947

17. P. E. Davis, M. E. Warwick, and P. J. Kay, *Plat. and Surf. Finish.*, 69, 9, (1982), 72
18. P. E. Davis, M. E. Warwick, and S. J. Muckett, *Plat. and Surf. Finish.*, 70,q (1983), 49
19. A. J. Sunwoo, J. W. Morris, Jr., and G. K. Lucey, Jr., *Metall. Trans. A*, 23A, Apr., (1992), 1323
20. D. S. Dunn, T. F. Martins, W. M. Sherry, and C. J. Williams, *Electronics Packaging Materials Science*, E.A.Geiss, K.N.Tu, and D.R. Uhlman, eds., MRS, Pittsburgh, PA., (1985), 129
21. D. Frear, D. Grivas, and J. W. Morris, Jr., *J. Elect. Mater.*, 16, 3, (1987), 181
22. L. Quan, D. Frear, D. Grivas, and J. W. Morris, Jr., *J. Elect. Mater.*, 16,q 3, (1987), 203
23. J. O. G. Parent, D. D. L. Chung, and I. M. Bernstein, *J. Mater. Sci.*, 23, (1988), 2564
24. Q. Yiyu, F. Hongyuan, C. Dinghua, F. Fuhua, and H. Lixia, *Brazing & Soldering*, 13, (1987), 39
25. A. J. Sunwoo, H. Hayashigatani, J. W. Morris, Jr., and G. K. Lucey, Jr., *JOM*, 43, 6, (1991), 21
26. J. H. Kim, Mh. D., Thesis, KAIST, (1994), 52
27. J. H. Kim, H. S. Kwon, *J of Corr. Sci. Soc. Kor.* (1994)
28. T. Erdey-Gruz and M. Volmer : *Z. Phys. Chem.*, 152, (1931), 165
29. P. J. Kay, *The Joining of Metals : Practice and Performance*, (1981), 131
30. B. G. LeFevre and R. A. Barczykowski, *Wire J. International*, 18, 1, (1985), 66
31. Y-H. Kim and S. R. Lee, *J. Met. Finish. Soc. of Korea*, 22, 1, (1989), 3
32. R. J. Geckle, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 14, 4, (1991), 691
33. Paul T. Vianco, Paul F. Hlava, and Alice C. Kilgo, *J. Electronic Mat.*, 23, 7, (1994), 583
34. T. J. Cho, Ph. D., Thesis, KAIST, (1993), 99