

표면마무리를 위한 Sn-2.5Cu 합금 도금막의 특성

김주연* · 배규식[†]

수원대학교 전자재료공학과
*한양대학교 재료공학부

Characteristics of Electroplated Sn-2.5Cu Alloy Layers for Surface Finishing

Ju-Youn Kim* and Kyoo-Sik Bae[†]

Department of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon

*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University

(2003년 1월 9일 받음, 2003년 2월 17일 최종수정본 받음)

Abstract Sn-2.5Cu alloy layers were deposited on the Alloy 42 lead-frame substrates by the electroplating method, and their microstructures, adhesion strength, and electrical resistivity were measured to evaluate the applicability of Sn-Cu alloy as a surface finishing material of electronic parts. The Sn-2.5Cu layers were electroplated in the granular form, and composed of pure Sn and Cu₆Sn₅ intermetallic compound. Surfaces of the electroplated Sn-2.5Cu layers were rather rough and also the thickness variance was large. The adhesion strength of the Sn-2.5Cu electroplated layers was highly comparable to that of the electroplated Cu alloy layer and the electrical conductivity was about 10 times higher than the pure Sn. After the 200°C 30 min. annealing of the electroplated Sn-2.5Cu layers, the surface roughness was reduced, and adhesion strength and conductivity were improved. These results showed the Sn-Cu alloys can be used as an excellent surface finishing material.

Key words Sn-Cu alloy, Electroplating, Surface finishing materials, surface roughness, adhesion strength.

1. 서 론

전자제품의 조립에 사용되는 부품이나 기관의 표면은 땀납이 가능한 금속으로 마무리 코팅을 한다.^{1,4)} 이때 가장 널리 사용되어온 재료는 Sn-Pb 합금으로 주로 전해 도금법으로 전착한다. 그런데, Sn-Pb합금은 표면 마무리용 코팅뿐 아니라, 부품을 접합하는 솔더(solder)재료로도 널리 사용되어 왔으나, 이 합금에 포함된 납 성분의 환경유해성으로 인해 그 사용이 곧 제한 또는 금지될 전망이다.⁴⁾ 이에 따라 Sn-Pb합금을 대체할 무연솔더 재료로 Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Cu계의 합금 개발이 90년대 초부터 활발히 진행되어 왔으나,^{5,6)} 코팅용 무연재료 및 공정에 대한 연구와 개발은 비교적 미미한 편이다.

표면마무리용 합금은 땀납성(solderability)이 좋고 내마모성, 내부식성, 기관과의 접착강도 및 전기전도도가 높고 휘스커(whisker)가 발생되지 않아야 하며 가격이 낮아야 한다. 현재 사용되거나 개발되고 있는 코팅 금속으로는 Ni/Au,¹⁾ Pd,²⁾ Ni/Pd,⁴⁾ Ag, 순수 Sn 또는 Sn 합금³⁾ 등이 있다. 그러나, Au, Pd, Ag는 고가의 귀금속으로서 Sn과 취성이 높은 금속간화합물을 형성하며, 특히 Ag는 migration이 일어난다는 단점이 있다. 한편, Ni은

고경도의 산화물을 형성하고 Sn은 휘스커가 생성되는 문제점을 야기한다. 이에 비해 Sn합금은 저가이며 현재 개발되고 있는 무연솔더와의 호환성이 있고 휘스커가 발생되지 않는 장점이 있다. 특히 Sn-Cu합금은 Sn-Ag나 Sn-Bi합금에 비해서도 저가이며 납땀 특성이 우수하다.^{7,8)} Sn-Cu합금 중 공정조성의 Sn-0.7Cu, Sn-3Cu, Sn-4Cu-0.5Ag 등이 유망한 솔더 재료로 고려되고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 전해도금법으로 Sn-2.5Cu합금을 전착한 후 미세구조, 전기전도도, 접착강도를 측정하여 Sn-Cu합금의 표면마무리용 재료로서의 적용 가능성을 평가하였다. 특별히 도금 후 열처리를 통해 도금막의 특성이 향상될 수 있는지를 연구하였다.

2. 실험 방법

Sn-Cu 합금층의 도금을 위한 전해액의 조성은 주석산 칼륨 32 g/L, 시안화제일구리 1 g/L, 시안화칼륨 40 g/L, 수산화칼륨 15 g/L 및 기타 첨가제이며, 45°C에서 30 mA/cm²의 전류밀도로 90초 간 도금하였다. Cu의 wt.%가 도금막의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시안화제일구리의 함량을 7.5 g/L로 증가하여 도금막을 전착하였다. 도금은 자체 제작한 직류형 도금장치를 이용하였으며, 도금용액을 실험용 비이커에 넣고 양극을 백금이 함

[†]E-Mail : ksbae@mail.suwon.ac.kr

Table 1. Chemical composition of Alloy 42 lead-frame substrates (wt.%)

C	Si	Mn	Ni	Fe
0.01	0.15	0.45	41	Bal

유된 탄소막대로 사용하여 도금하였다. 음극의 기판은 실리콘과 열팽창계수가 유사하여 칩과 리드프레임간의 응력을 최소화할 수 있어 고밀도 DRAM 실장에 널리 사용되고 있는 Alloy42(히타치)를 사용하였다. Alloy42의 합금 조성은 Table 1에 나타내었다.

전해도금을 하기 전 Alloy42 리드프레임의 표면을 10% H_2SO_4 용액에 넣어 5초 간 에칭하여 자연산화막을 제거한 후 알코올과 증류수로 세척하였다. 세척된 시편을 전해도금한 후, 열처리에 따른 특성변화를 알아보기 위하여 200°C에서 30분간 아르곤 분위기에서 열처리하였다. 도금된 막의 무게 조성비는 ICP-MS(Hewlett Packard, 4500)로 분석하였고 열처리 전후의 표면 미세구조와 거침성의 변화는 SEM(JEOL, JSM-5200)과 AFM(Auto-probe CP)으로 관찰하였으며, 도금막의 화학조성과 금속간화합물의 형성은 입사각을 2°로 고정한 XRD(Rigaku, D/MAX 2C)로 분석하였다. 또한 미세경도기와 scratch test(CSEM-REVETEST automatic scratch tester)로 도금막의 표면강도와 접착강도를, 그리고 4-point probe로 비저항을 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Sn-Cu 합금을 리드프레임 위에 도금한 후 도금막의 성분을 ICP로 분석한 결과 2.5wt.%의 Cu가 함유된 것으로 확인되었다. Sn-2.5Cu 합금은 공정합금(Sn-0.7Cu)과 유사한 조성으로 현재 개발되고 있는 Sn-Cu솔더⁹⁾와 같은 조성이다. Fig. 1은 Sn-2.5Cu가 도금된 시편의 표면 SEM이다. 전착된 도금층(Fig. 1(a))은 수지상 형태를 하고 있으며 입자가 크고 비교적 균일한 분포를 하고 있으나 도금이 되지 않은 영역이 많이 남아 있다. 이 도금층을 200°C에서 30분간 열처리하면(Fig. 1(b)), 입자가 약간 응집하는 경향을 나타내었으나 다른 변화는 나타내지 않았다. 그러나, 이전의 연구¹⁰⁾에서 열처리 온도를 300°C 이상으로 할 경우, 수지상 형태의 Cu-Sn 도금막이 구형 입자의 형태로 변화한 것으로 미루어, 열처리 온도를 높이면 Sn 결정의 치밀화로 인해 구형의 입자로 도금된 것으로 생각된다. 보다 치밀한 도금막을 전착하기 위한 시도로 시안화제일구리의 함량을 7.5%로 증가하여 도금한 후 도금막을 분석한 결과 30wt.%의 Cu(Sn-30Cu)가 함유된 것으로 나타났다. 이 도금막의 표면을 SEM으로 관찰한 결과, Fig. 2에서 나타난 바와 같이 입자는 구형 조적을 하였으며 열처리를 하면 치밀화하여 더 뚜렷한 구형을 나타내었다. 이는 도금이 더 잘 되는 고전도성의 Cu 함량이 많아짐에 따라 도금이 더 용이하여 조밀하게 도금이 되었고, 더 많은 양의 Cu_6Sn_5 같은 금속

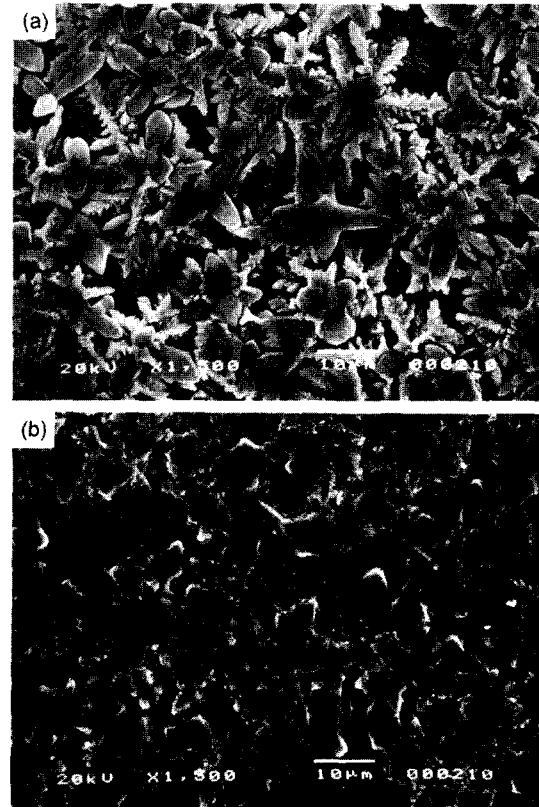


Fig. 1. Surfacial SEM of electroplated Sn-2.5Cu alloy layers : (a) as-electroplated, and (b) heat-treated at 200°C for 30 min.

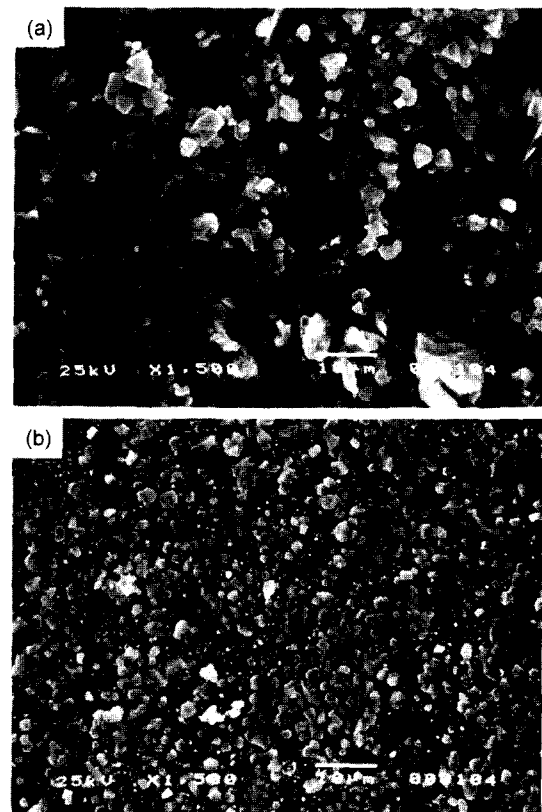


Fig. 2. Surfacial SEM of electroplated Sn-30Cu alloy layers : (a) as-electroplated, and (b) heat-treated at 200°C for 30 min.

간화합물이 생성되었기 때문이다. 따라서 보다 치밀한 도금층을 얻기 위해서는 Cu의 함량을 5 내지 10wt.% 정도로 증가시켜야 할 것으로 생각된다.

Fig. 3은 도금막 표면의 평탄성을 AFM으로 관찰한 결과이다. 열처리 전에는 표면이 매우 거칠고 도금막의 두께가 1~4 μm 로 위치에 따라 큰 편차를 나타내었으나, 열처리 후 도금막의 두께는 약 2 μm 로 균일화하여 평탄한 표면을 나타내었다. 이는 열처리를 통해 확산, 특히 Sn이 확산한 결과이다. 반면, Sn-30Cu(Fig. 4)는 열처리하기 전, 도금 직후의 상태에서도 표면이 매우 평탄하였고 따라서 열처리 후에도 큰 변화를 나타내지 않았다. 또

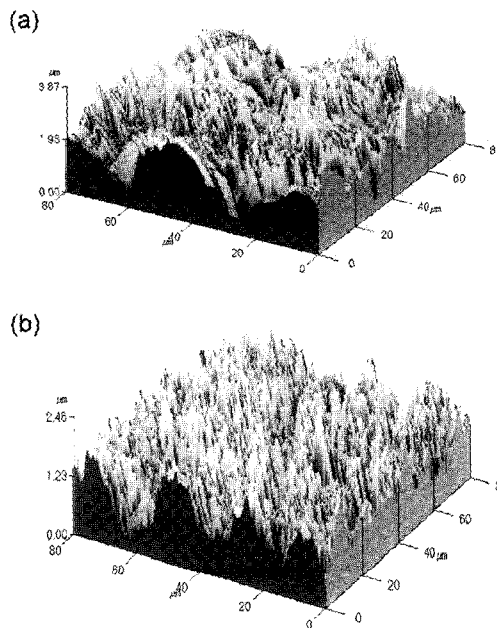


Fig. 3. AFM of electroplated Sn-2.5Cu alloy layers : (a) as-electroplated, and (b) heat-treated at 200°C for 30 min.

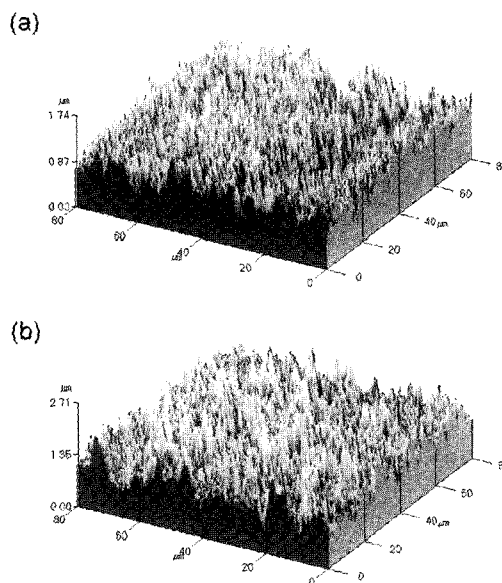


Fig. 4. AFM of electroplated Sn-30Cu alloy layers : (a) as-electroplated, and (b) heat-treated at 200°C for 30 min.

한 도금막의 두께도 큰 편차를 보이지 않고 균일한 분포를 한 결과 도금막의 두께는 0.7~1.74 μm 로 작았다.

Fig. 5는 열처리 전후의 Sn-2.5Cu 도금막에 대한 XRD 분석결과와의 비교이다. 전착된 도금막(Fig. 5(a))에는 기판의 Ni 피크 외에 약한 Sn 피크와 전착된 Sn과 Cu가 반응하여 형성한 Cu_6Sn_5 피크가 나타났다. Cu 피크가 나타나지 않은 것은 전착된 Cu가 소량인 데다 Sn과 금속 간화합물을 형성하였기 때문이다.⁸⁾ 이 시편을 열처리한 후 Sn과 Cu_6Sn_5 피크가 더 뚜렷해졌다(Fig. 5(b)). 이는 Sn이 결정화하고 더 많은 Cu_6Sn_5 이 형성되었음을 의미한다. 이러한 열처리에 따른 Sn의 결정화와 금속간화합물 형성은 도금막의 치밀화를 유도하며 그 결과 도금막의 경도와 접착력을 향상시킨다. 이를 확인하기 위하여 Sn-2.5Cu 도금막의 표면경도를 미세경도기로 측정하였다. 열처리 전에는 229 H_V 이었던 경도가 열처리 후에는 260 H_V 로 증가하였다. Sn-30Cu 도금막의 경우에도 열처리 전 235 H_V 에서 열처리 후 264 H_V 로 증가하였다. 따라서 리플로우나 의도적인 열처리 공정에 의해 도금막의 경도를 증가시킬 수 있으며 이를 통해 도금막의 내마모성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

도금막의 접착강도는 scratch test에 의해 접착에너지를 측정하여 간접적으로 판단할 수 있다.^{10,11)} Fig. 6은 scratch test를 한 후의 Sn-2.5Cu 도금막의 표면을 보여주는 SEM 사진이다. 전착된 도금막의 접착에너지는 6.0(J/m^2)이었고, 열처리 후 6.5(J/m^2)으로 증가하였다. Sn-2.5Cu 합금도금

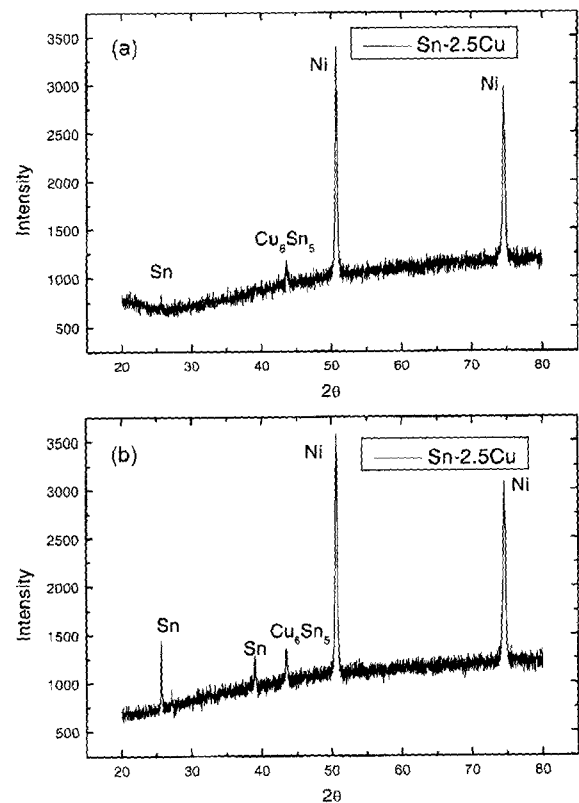


Fig. 5. XRD patterns of electroplated Sn-2.5Cu alloy layers : (a) as-electroplated, and (b) heat-treated at 200°C for 30 min.

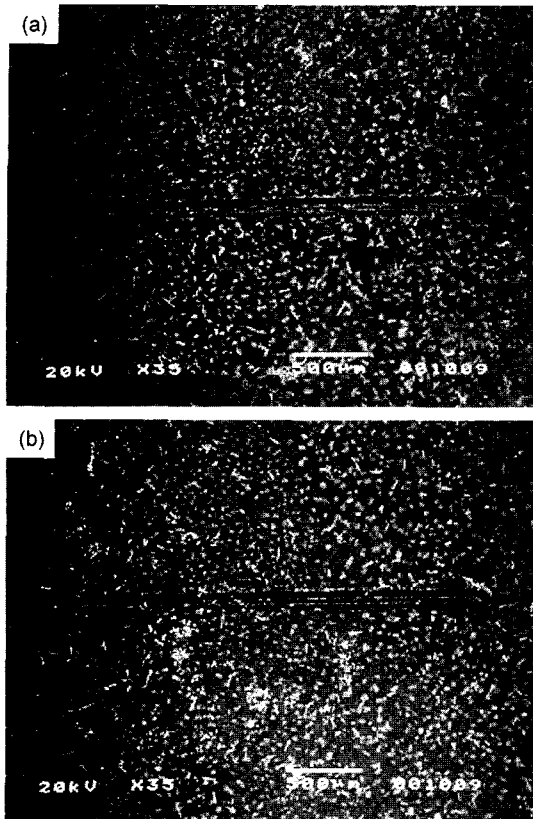


Fig. 6. Surfacial SEM of electroplated Sn-2.5Cu alloy layers after scratch test: (a) as-electroplated, and (b) heat-treated at 200°C for 30 min.

막의 접착강도는 Cu 합금막의 접착강도에 못지 않은 비교적 높은 값을 나타내었으며 열처리 후 접착강도가 증가한 것은 미세조직의 치밀화와 금속간화합물의 형성 때문으로 판단된다. 한편, Sn-30Cu는 열처리 전 $8.0(\text{J}/\text{m}^2)$ 이었고, 열처리 후에는 $9.0(\text{J}/\text{m}^2)$ 으로 증가하였다. Sn-30Cu 도금막이 Sn-2.5Cu 도금막에 비해 접착강도가 높은 것도 더 치밀한 미세조직과 더 많은 금속간화합물의 형성 때문이다.

Sn-2.5Cu 도금막의 면저항을 4-point probe로 측정한 결과 $7.74 \times 10^{-2}(\text{ohm}/\text{sq.})$ 로 나타났으며, 열처리 후에는 $7.54 \times 10^{-2}(\text{ohm}/\text{sq.})$ 로 약간 줄었으나 큰 변화를 나타내지는 않았다. 도금막의 두께가 약 $2 \mu\text{m}$ 인 것을 감안하면, Sn-2.5Cu 도금막의 비저항은 $1.55 \times 10^{-6}(\text{ohm}\cdot\text{cm})$ 로서 순수 Sn의 비저항($1.26 \times 10^{-5}(\text{ohm}\cdot\text{cm})$)¹²⁾에 비해 약 10배 낮은 값이다. 이는 Sn에 Cu가 함유된 결과이다. 그런데,

Sn-30Cu 도금막의 비저항도 Sn-2.5Cu의 비저항과 유사한 값을 나타내어 Cu 함량이 증가하여도 전기전도도의 변화에는 한계가 있음을 나타내었다.

4. 결 론

전해도금법으로 Sn-2.5Cu합금을 전착한 후 열처리 전 후의 도금막의 미세구조, 접착강도, 비저항을 측정하여 Sn-Cu합금의 표면마무리용 재료로서의 적용 가능성을 평가하였다. Sn-2.5Cu 도금막은 수지상 형상의 입자로 전착되었으며 Sn과 Cu_6Sn_5 로 구성되어 있었다. 도금막의 표면은 비교적 거칠었으며 두께도 위치에 따라 편차가 심하였다. 또한 Sn-2.5Cu 도금막의 접착강도는 Cu 합금 도금막에 비교될 만큼 높았으며 전기전도도도 순수 Sn에 비해 10배 정도 낮아 표면마무리용 재료로서의 적용이 충분할 것으로 판단된다. 특별히 이 Sn-2.5Cu 도금막을 200°C에서 30분간 열처리할 경우, 미세조직도 치밀화되었고, 접착강도와 전기전도도도 향상되어 더 우수한 특성을 타내었다. 보다 우수한 특성을 가진 Sn-Cu 도금막의 형성을 위해서는 Cu의 함량을 조절하고 도금막의 납땀성과 리플로우 후의 접착특성에 대한 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. Z. Morawska and G. Koziol, *Advancing Microelectronics*, **28**(3), 9 (2001).
2. J. Xie and M. Pecht, *Advanced Packaging*, February, 39, (2001).
3. R. Bidin, R. Tagapulot, C. N. D. Lao and R. Manalac, *Advanced Packaging*, April, 29 (2001).
4. H. Tanaka, M. Tanimoto, A. Matsuda, T. Uno, M. Kurihara and S. Shiga, *J. Electr. Mater.*, **28**(11), 1216 (1999).
5. S. W. Yoon, B. -J. Lee and H. M. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **7**(4), 303 (1997).
6. Y. J. Seo, K. K. Lee and D. J. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **8**(9), 807 (1998).
7. B. Trumble, *IEEE Spectrum*, **35**, 55 (1998).
8. Kyoo-Sik Bae and Si-Jung Kim, *J. Mater. Res.*, **17**(4), 743 (2002).
9. H. Y. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **35**(4), 218 (2002).
10. J. -Y. Kim and K. -S. Bae, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**(3), 225 (2002).
11. U. B. Kang and Y. H. Kim, *J. Korean. Phy. Soc.*, **32**, 1660 (1998).
12. *Smithells Metals Reference Book* (7th ed.), 14-27 (1992).