

Sn-Bi 합금도금층의 미세조직에 미치는 도금변수의 영향 및 Sn-Bi/Cu 계면에서의 금속간 화합물의 성장

徐敏碩 · 朴燦鎭 · 權赫尙

한국과학기술원 재료공학과

Effects of Plating Parameters on the Microstructure of Sn-Bi Electrodeposits and the Growth Kinetics of Intermetallic Compounds in Sn-Bi/Cu Interface

Min-Suk Suh, Chan-Jin Park and Hyuk-Sang Kwon

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Taejon 305-701, Korea

Abstract : Alloy deposits of Sn-Bi, were electroplated on a Cu plate from an organic sulfonate bath using direct or pulsed currents, and the effects of the plating parameters on the composition and the microstructure of the electrodeposits were investigated. In addition, the effects of alloy composition of the electrodeposits on the formation kinetics of intermetallic compounds were examined. Addition of grain refiner to the bath increased the cathodic polarization, and reduced the difference of the deposit potential between Sn and Bi. Thus, Sn-Bi alloy can be electrodeposited with fine and rounded grains in bath with the additive. The Sn content in the deposits was increased with an increase of Sn content in the bath. The preferred deposition trend of Sn was stronger than that of Bi, because the deposit potential of Sn was more positive than that of Bi in the bath with the additive. The Sn content in the deposits was decreased with an increase of current density, and the grains of deposit became finer because of the increased cathodic overpotential. When Sn-Bi alloy was electrodeposited using pulse current at 4 A/dm² peak current density, the Sn content in the deposit was increased with increasing the pulse frequency and decreasing the duty cycle. The morphology of Sn-Bi deposits became finer with decreasing pulse frequency and increasing duty cycle. When the deposits of Sn-Bi alloy were aged at 80°C, the growth of Cu-Sn intermetallic compound layer [ϵ (Cu₃Sn) + η (Cu₆Sn₅)] showed a parabolic time dependence, and the growth rate of that depended significantly on the composition of Sn-Bi electrodeposits. The apparent activation energy for the growth of intermetallic compound in 42Sn-58Bi electrodeposit was 52.48 kJ/mol, that in 70Sn-30Bi electrodeposit was 43.32 kJ/mol, and that in 90Sn-10Bi was 41.35 kJ/mol.

(Received September 7, 2001)

Key words : Electroplating, Sn-Bi, Additive, Pulsed current, Overpotential, Intermetallic compound, Apparent activation energy

1. 서 론

전자 실장 공정중 용융상태의 재료로 소자를 결합하는 솔더 연결 공정은 일반적인 조립공정인 핀홀연결(pin hole through, PHT) 기술, 표면실장기술 뿐 아니라 플립칩(flip chip), 볼 그리드 배열(ball grid array, BGA)에서의 솔더 볼 연결, 그리고 인쇄 회로기판에서의 IC 패키지 조립 등과 같은 다양한 미세전자소자를 위한 공정에서 중요한 역할을 한다^{1,3}. 이와 같은 전자 부품의 실장에 사용되는 솔더합금은 지금까지 63Sn-37Pb (공정 조성) 합금을 비롯한 Sn-Pb 계 솔더합금이 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나, 최근들어 인체에 유해하고 환경을 오염시키는 Pb의 사용을 규제하려는 움직임이 확산됨에 따라, Pb 함유 솔더합금을 대체할 무연솔더합금의 개발이 필요하게 되었다^{3,4}. 현재 세계 각국에서 Pb 함유 솔더합금을 대체할 무연솔더 개발이 진행중에 있으며, 일부는 실제 공정에 응용되고 있다.

무연솔더합금 중에서 Sn-Bi 솔더합금은 용융점(42Sn-58Bi 공정 조성 : 138°C)이 낮아 저온 솔더링이 가능하여 전자장비의 열충격을 최소화 하며, 전자 실장 시 서로 다른 재료들 사이의

열팽창 계수 차이에 의한 열충격을 줄여 전자제품의 신뢰도를 향상시킨다⁵. 특히 플립칩 실장에 응용시, 유기기판의 이용이 가능하여 기판과 솔더벌프의 제조 가격을 낮추고, 고집적 회로를 구현할 수 있게 된다. 이러한 장점들 때문에 저온 무연솔더합금으로서 Sn-Bi 솔더합금에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나 주로 42Sn-58Bi 벌크(bulk) 재료에 대한 연구가 대부분이고, 솔더코팅과 솔더 볼 제작에도 고온침지(hot-dipping)법, 솔더 페이스트(solder paste)법 등이 이용되어 왔다^{6,8}. 그러나, 고온침지법은 고온에서 수행되므로 전자실장에 응용되면 칩을 손상시킬 수 있으며, 솔더 페이스트법은 정밀한 공정을 수행하는데 한계가 있다. 따라서 공정온도가 낮고, 코팅층의 두께 정밀도나 신뢰도, 경제적 측면에서 큰 장점을 지닌 전해도금법을 이용한 Sn-Bi 조성의 솔더합금의 코팅 공정의 개발이 필요하다.

지금까지 Sn-Bi 전해도금은 주로 황산욕에서 행해져 왔으나, 전해액에서 Bi의 농도가 높아지면, Bi 염이 표면에 석출됨으로 인해 Bi 조성이 10 wt % 이상인 Sn-Bi 합금의 전해도금이 불가능하다는 단점이 있다⁹. 따라서 최근에는 황산욕을 다양한 조성의 Sn-Bi 합금의 전해도금이 가능한 유기술포산으로 대체하려

는 시도가 이루어지고 있다. 전자실장에서 42Sn-58Bi 공정조성을 비롯한 다양한 조성의 Sn-Bi 합금이 솔더범프, 솔더코팅 등에 사용되고 있거나 관련 연구가 진행되고 있는데, 특히 Sn-Bi 합금 전해 도금층이 솔더코팅에 사용되는 경우 도금층의 미세조직에 따라 광택도, 젖음성, 고온 안정성 등의 물성이 영향을 받게 된다. 따라서 유기솔폰화옥에서 전해도금 조건이 Sn-Bi 합금 도금층의 조성 및 미세조직에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 필요한 실정인데, 이에 대한 연구는 일부 연구자의 보고^{9,10)}를 제외하고는 거의 발표된 바 없으며, 특히 펄스도금 조건이 도금층의 조성 및 미세조직에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 보고된 바가 없다.

본 연구의 목적은 메탄솔폰옥에서 첨가제, 도금전류, 액조성 등의 전해도금조건이 Sn-Bi 합금 도금층의 조성 및 미세조직에 미치는 영향을 조사하여 전자실장용 Sn-Bi 무연 솔더합금의 전해도금 조건을 확립하고, 도금층의 조성이 시효처리시 구리기판과 도금층 계면에서 형성되는 금속간 화합물 성장에 미치는 영향을 규명하는 것이다.

2. 실험 방법

재료와 전처리

본 연구에서 음극재료는 두께 0.25 mm의 순수한 Cu 판재를 사용했으며, 양극재료는 순수한 Bi를 판재로 주조하여 사용하였다. 도금을 비롯한 모든 전기화학적 실험에서는 재료의 표면상태에 따라 그 거동이 민감하게 변화하므로, 음극재료인 Cu에 대하여 35 g/l NaOH + 25 g/l Na₂CO₃ 용액에서 0.5 A/dm²로 3분간 음극세척(cathodic cleaning) 후 30초간 양극세척(anodic cleaning)하였으며, 10%(vol.) H₂SO₄ 용액에서 30초간 중성화(neutralization) 및 descaling 후 최종적으로 10 wt% TALIN NF ACID #1에서 30초간 활성화 처리하였다. 그리고, 양극재료로 사용된 Bi는 도금용액의 오염 방지 및 양극 활성화를 위해 10 wt% TALIN NF ACID #1에서 30초간 활성화 처리를 하였다.

도금장치와 도금조건

본 연구에서는 도금시 인가전류의 형태를 직류전류와 펄스전류로 나누어 행하였다. 직류전류 공급은 가용전압 10 A의 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였으며, 펄스전류 공급은 Potentiostat/Galvanostat에 Function Generator를 사용하였다. 도금조는 15×8×7 cm 크기의 아크릴 조를 이용하였고, 전극간 거리는 10 cm로 하였다.

대부분의 도금시험은 4 A/dm² 직류전류 인가시 42Sn-58Bi의 전해도금층이 얻어지는 조성(CH₃SO₃H 250 g/l, Bi³⁺ 20 g/l, Sn²⁺ 6.75 g/l, 첨가제 60 ml/l)의 메탄솔폰산 용액에서 행하였다. 또한, 첨가제 효과를 조사하기 위하여, 위의 조성에서 첨가제만을 빼 용액에서 전해도금을 수행하였다. 전해 도금 중에는 과하지 않게 교반을 주었다. 첨가제는 Sn 도금계에서 입자 미세화를 위해 사용하는 상업용 첨가제 HSM96을 사용하였다. 도금액 조성 변화에 따른 도금층의 조성변화를 조사하기 위하여 첨가제를 함유한 용액에서 Sn²⁺ 함량을 변화시켜 실험을 수행하였다. 대부분의 직류도금은 4 A/dm²의 전류를 인가하였으며, 직류전류밀도의

Table 1. Conditions of pulse plating

Duty Cycle, %	Pulse Frequency, Hz			Current Density, A/dm ²	
	1	10	100	Peak	Average
10	100/900	10/90	1/9	4	0.4
20	200/800	20/80	2/8	4	0.8
40	400/600	40/60	4/6	4	1.6
80	800/200	80/20	8/2	4	3.2

변화에 따른 도금층의 조성 및 미세조직의 변화를 알아보기 위하여 전류밀도를 1-12 A/dm²로 변화시켜 시험하였다. 펄스도금의 시험조건은 표 1과 같다.

음극분극시험

Sn-Bi 도금용액에서 Sn과 Bi의 전착거동을 예측하기 위하여, 순수한 Cu를 SiC 연마지 #2000 까지 연마한 후 음극분극시험을 수행하였다. 음극분극시험 시, 대전극은 순수한 Bi를, 기준전극은 칼로멜 전극을 각각 사용하였으며, 전위 주사속도는 0.5 mV/sec로 하였다.

시효처리

구리기판과 Sn-Bi 솔더합금 도금층 사이에 형성되는 금속간 화합물의 성장속도에 도금층의 조성이 미치는 영향을 조사하기 위해, 도금 후 각 시편을 시효처리 하였다. 진공처리 후 아르곤 가스를 상압까지 불어넣은 관상로에 시편을 넣은 후 80°C에서 각각 6, 12, 24, 48, 72, 120 시간동안 시효처리 하였다. 금속간 화합물 성장에 대한 겉보기 활성화 에너지를 측정하기 위해서 100°C, 130°C에서 6-120 시간 동안의 시효처리를 추가로 실시하였다.

미세조직 관찰 및 도금층 조성분석

도금액 조성 및 전류밀도 등의 도금변수에 따른 도금층 표면의 형상 변화를 SEM으로 관찰하였고, 도금층의 조성은 SEM-EDS로 분석하였다.

시효처리에 의한 금속간 화합물의 두께와 계면에서의 조성 변화는, 각 시간별로 시효처리한 시편의 단면조직(cross-section)을 에폭시로 마운팅하여 다이아몬드 페이스트로 1 μm 까지 연마한 후, SEM의 후방산란전자 상(backscattered image)과 EDS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

첨가제가 도금층의 조성 및 미세조직에 미치는 영향

음극분극곡선

첨가제 (HSM 96)를 넣지 않은 도금액에서 Sn과 Bi의 전착 거동을 조사하기 위해 Cu를 음극으로 사용하여 음극 분극 시험을 수행하였으며, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 Bi 곡선은 메탄솔폰산과 Bi 이온만을 함유하는 용액에서 얻어진 분극 곡선으로, 전위 변화에 따른 Bi의 전착거동을 보여주고 있으

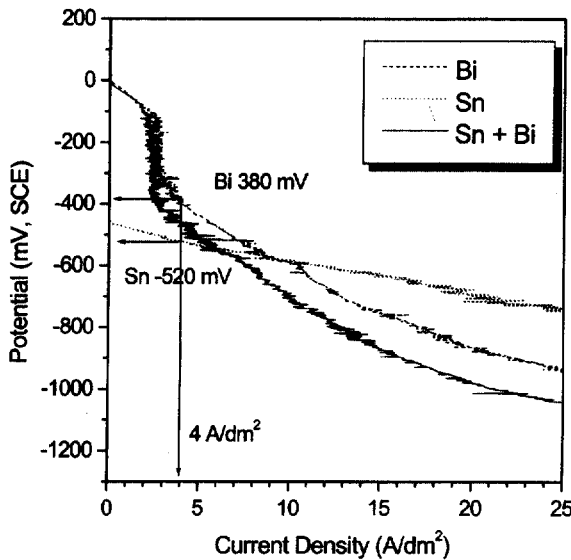


Fig. 1. Cathodic polarization curves for Bi, Sn and Sn+Bi in plating bath without the additive.

며, Sn 곡선은 메탄 슬폰산과 Sn 이온만을 함유하는 용액에서의 측정된 분극 곡선으로, Sn의 전착거동을 보여준다. Bi의 전착은 -100 mV에서 한계전류밀도에 이르게 되고, 그때의 전류밀도는 3 A/dm^2 정도이며, 대략 -400 mV 부터는 다시 음극전류가 증가하여 수소 환원반응이 음극 표면에서 일어남을 알 수 있다. 반면에, Sn의 경우는 한계전류밀도 영역이 드러나지 않고 전위가 감소함에 따라 계속적으로 전류밀도가 증가하는 양상을 보이는데, 이는 Sn의 한계전류밀도가 매우 높아서가 아니라 Sn의 전착이 한계에 이르는 전위가 그 용액에서의 수소 환원 전위와 서로 유사하여 중첩되었기 때문으로 보여진다. 이는 Sn과 Bi를 모두 함유한 용액에서 측정된 분극 곡선이 Bi의 분극 곡선에 거의 평행하게 나타났다는 사실을 통해서도 확인할 수 있다. 만일 Sn이 한계전류밀도에 도달하지 않았다면 합금의 분극 곡선은 Sn의 분극 곡선에 접근하여야 할 것이기 때문이다.

Sn과 Bi의 분극 곡선을 비교해 본 결과, Sn의 전위는 Bi의 전위보다 더 음의 방향(negative) 쪽에 위치하였고, 두 금속의 전위차는 크게 나타나, 전류밀도 4 A/dm^2 에서 Sn의 전위는 -522 mV, Bi의 전위는 -380 mV로 142 mV의 전위차를 보였다.

그림 2는 첨가제를 함유한 용액에서의 음극분극곡선으로, Sn과 Bi 모두 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 보다 음극분극이 크게 증가하여 분극곡선이 음의 방향 쪽으로 이동하였다. Bi의 음극분극이 더 크게 증가하여, 첨가제를 함유하지 않은 용액에서는 Bi에 비해 Sn의 분극곡선이 더 음의 방향쪽에 위치하였지만, 첨가제를 함유한 용액에서는 Bi의 분극곡선이 Sn에 비해 더 음의 방향 쪽에 위치하였다. 두 금속의 전위차는 첨가제를 함유하지 않은 용액에서의 경우보다 감소하여, 전류밀도 4 A/dm^2 에서 Sn의 전위는 -1048 mV, Bi의 전위는 -1118 mV로 70 mV의 전위차를 나타내었다. 특히 Bi의 분극곡선은 -100 mV 부근에서 Bi의 전착 한계 전위에 이른 후 전위가 감소함에 따라 -300 mV 부근에서 전착전류가 감소하였다가 -800 mV 부근의 수소 환원전위에 이르러 다시 증가하는 양상을 보였다. -300 mV 까지 음극분극한 시편을 꺼내 전극 표면을 EDS로 관찰한 결과 Bi

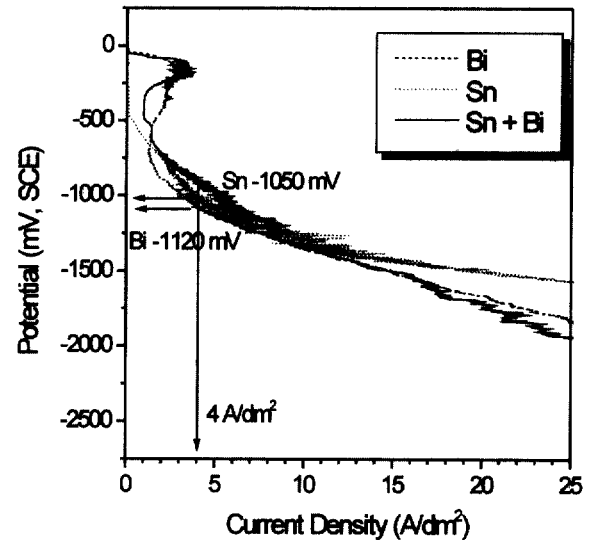


Fig. 2. Cathodic polarization curves for Bi, Sn and Sn+Bi in plating bath with the additive.

산화물이 분석되었다. 그러므로, -300 mV에서 -800 mV 까지의 지역에서 전착전류가 감소하는 것은 첨가제로 인해 이미 전극표면에 형성된 Bi 산화물이 다시 용액 속으로 녹아나오는 반응이 일어났기 때문으로 추측된다. 이러한 양상은 Sn과 Bi를 모두 함유한 용액의 분극곡선에서도 나타났다. 그리고, Sn의 분극곡선에서는 수소의 환원 과전압이 증가됨에 따라 Sn의 전착 한계 전위가 명확히 드러나고 있다. 이와 같은 분극 곡선에서의 전위 변화는 첨가제가 음극 표면에 흡착됨으로써 각종 전기화학 반응에 대한 과전압을 증가시켰기 때문으로 보인다.

조성과 미세조직

그림 3은 4 A/dm^2 의 직류전류 인가시 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 얻어진 도금층과 첨가제를 함유한 용액에서 얻어진 도금층의 조성 및 표면조직사진으로 첨가제를 함유하지 않은 용액에서는 Sn이 전착되지 않고, Bi만이 전착된 반면, 첨가제를 함유한 용액에서는 42Sn-58Bi 조성의 합금이 전착되었다. 일반적으로 합금도금은 두 금속의 전착전위가 비슷한 경우에만 가능한데, 그림 1의 음극분극시험 결과에서 첨가제를 함유하지 않은 용액에서의 Sn과 Bi의 전착전위가 140 mV의 차이를 보여, 전착전위가 상대적으로 양의 방향에 위치한, 즉 상대적으로 더 귀(noble)한 Bi만이 전착되었다. 반면에 첨가제를 함유한 용액에서는 그림 2의 음극분극시험 결과에서 알 수 있듯이 Sn과 Bi의 전착전위차는 70 mV로 줄어 Sn과 Bi의 전착전위가 유사하므로 Sn-Bi 합금도금이 가능한 것으로 나타났다.

첨가제를 함유하지 않은 용액에서 얻어진 도금층은 조직이 균일하지 못하고, 수지상(dendrite)성장을 하여 분말화(powdery)한 양상을 보인 반면에 첨가제를 함유한 용액에서 얻어진 도금층은 미세한 결정립이 균일하게 성장하였다. 결정립 미세화는 첨가제에 의한 음극과전압의 증가에 기인한 것이다. Erdey-Gruz 및 Volmer¹¹⁾에 의한 고전적 핵생성 이론에 의하면, 식 (1-1)과 (1-2)와 같이 전극표면에 생성된 핵이 안정하게 성장하기 위한 임계 반경 r_c 는 결정화 과전압 η_k 의 역수에 비례하고, 핵발생 속도 J

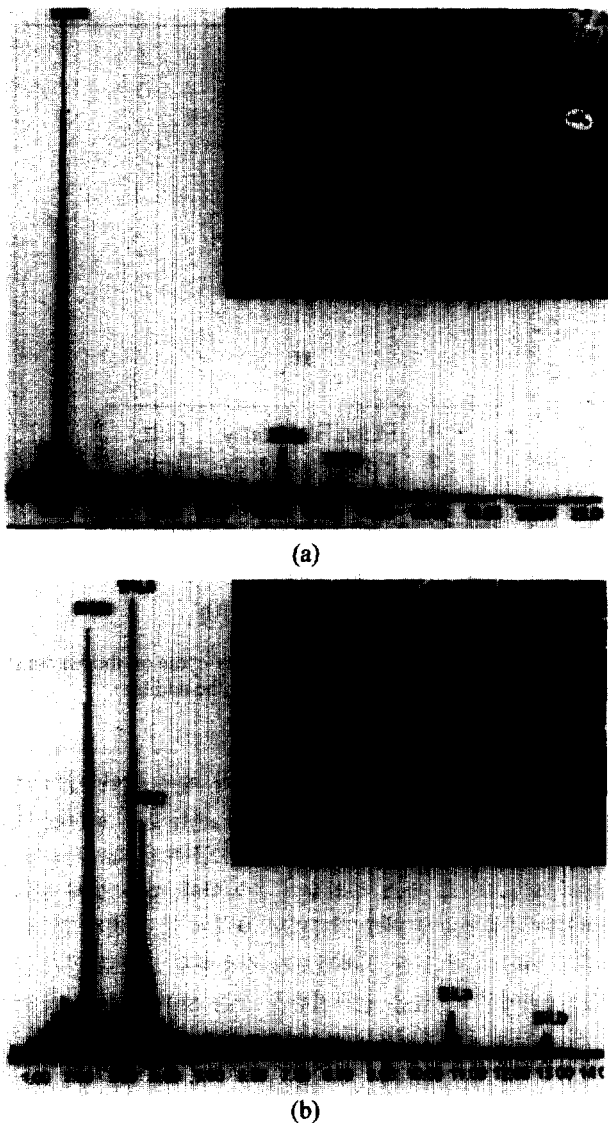


Fig. 3. EDS spectrum and SEM photographs showing the composition and surface morphology of Sn-Bi electrodeposits formed at 4 A/dm² from (a) bath without the additive and (b) bath with the additive.

는 η_k 에 지수함수적으로 비례하기 때문에, 음극 과전압이 커짐에 따라 작은 결정핵이 그 성장속도에 비해 빠른 속도로 생성됨으로써 미세한 결정립의 도금층이 얻어진다.

$$r_c = \pi h^3 \gamma / 6Ze \eta_k \quad (1-1)$$

$$J = K_1 \exp(-\Delta G^* / RT) = K_1 \exp(-K_2 / \eta_k) \quad (1-2)$$

여기서, h 는 생성핵의 높이, γ 는 계면에너지, ΔG^* 는 임계자유에너지 변화, K_1 , K_2 는 상수이다. 따라서 첨가제의 첨가로 인해 음극 과전압을 증가시켜 결정립을 미세화 시키고, 평탄화(leveling) 효과¹²⁾로 도금층을 균일하게 만든 것으로 사료된다.

도금층 조성에 미치는 도금용액 조성의 영향

원하는 조성의 Sn-Bi 합금 도금층을 얻기 위한 메탄 슬폰화 용액의 조성 설정을 위하여 첨가제를 함유한 용액에서 용

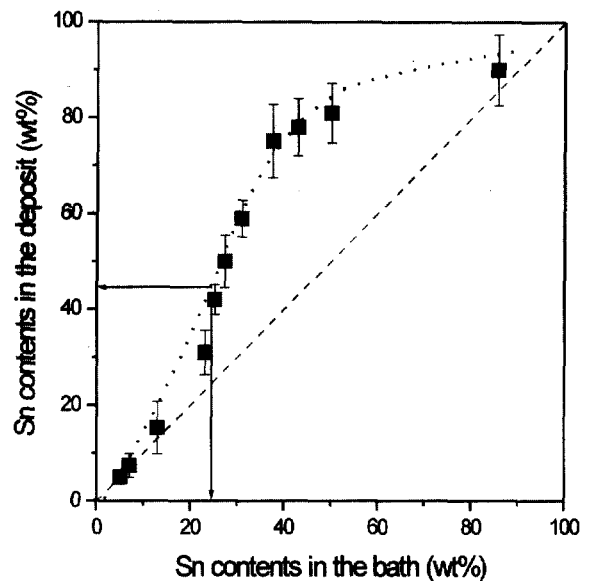


Fig. 4. Effects of the Sn content in the bath on the Sn content in the deposit at current density of 4 A/dm².

액 내의 Sn 조성을 변화시켜 가며 그에 따른 도금층의 조성 변화를 측정하여, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 이때 인가전류는 4 A/dm²의 직류전류로 유지하였다. 용액 내 Sn의 함량이 낮은 경우에는 용액 내 Sn의 조성이 증가함에 따라 도금층의 Sn의 조성이 급격히 증가하였지만, 용액 내 Sn의 조성이 높은 경우에는 도금층의 Sn 조성 증가폭이 감소하였다. 공정(eutectic) 조성을 갖는 42 Sn-58Bi 도금층은 용액내의 Sn의 조성이 25 wt% 인 경우에 얻어졌다.

그림 4에서 직선은 용액 내의 금속 조성비와 도금층에서의 금속 조성비가 일치하는 경우를 나타내는 조성 기준선(composition reference line)으로 이 경우 두 금속의 전착 경향성이 같아지기 때문에 도금층의 조성비와 용액 조성비가 일치하게 된다. 그림 2에서의 음극분극곡선을 보면 도금 시 인가전류밀도인 4 A/dm²에서는 Sn의 전착전위가 Bi의 전착전위보다 더 높으므로, 상대적으로 비환(active) Bi 보다 전착 경향성이 더 증가하여, 모든 용액조성에서 전착층의 Sn 함량이 조성기준선보다 위에 위치하였다.

도금층의 조성과 미세조직에 미치는 도금 전류밀도의 영향

첨가제를 함유한 용액에서 전류밀도의 변화에 따른 도금층의 조성 변화는 그림 5에 나타난 바와 같다. 전류밀도가 증가함에 따라 Sn의 조성은 감소하다가 10 A/dm² 이상의 전류밀도에서는 28 wt%로 일정한 값을 보였다. 첨가제를 함유한 도금용액에서는 10 A/dm² 이상의 전류밀도에서는 도금 용액 내 Sn 농도 25 wt%에 근접한 28 wt%로 일정한 값을 보였다.

일반적으로 합금도금의 경우 전류밀도가 증가할수록 음극의 전위는 음의 방향으로 이동하게 되므로 전착전위가 낮은 금속 이온의 음극분극곡선과 근접하게 된다. 따라서 전착전위가 낮은 Bi의 도금층에서의 조성이 증가하였고, Sn의 조성은 감소하였다. 또한 금속의 도금속도는 이온이 음극 확산층을 통하여 이동할 수 있는 속도에 의해서 한계를 갖는데, 주어진 전류밀도에서 전착전위

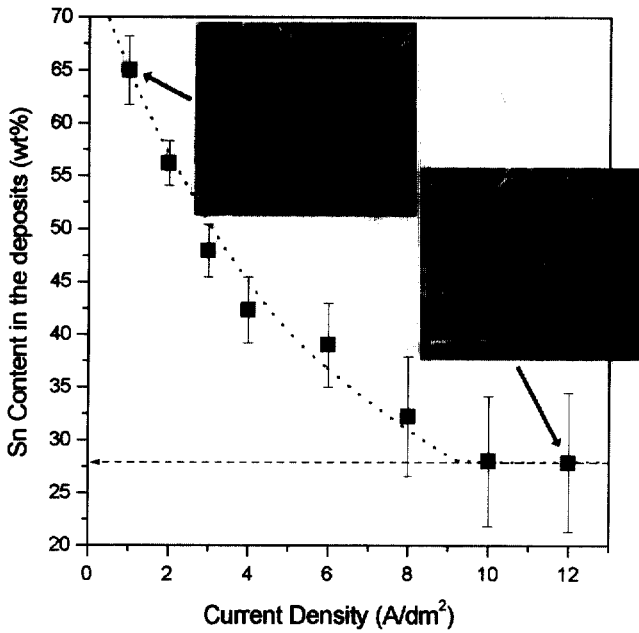


Fig. 5. Effect of current density on the Sn content of alloy deposit obtained in the bath with the additive, and SEM photographs showing the surface morphology of Sn-Bi electrodeposits formed (a) 1 A/dm² and (b) 12 A/dm².

가 더 높은 Sn의 도금속도는 전착전위가 더 낮은 Bi의 도금속도보다 상대적으로 한계값에 더 가깝다. 따라서 전류밀도가 증가할수록 전착전위가 더 낮은 Bi의 도금속도가 더 증가하여 도금층에서 Bi의 조성이 증가하고, Sn의 조성은 감소하였다¹³⁾.

1 A/dm²의 전류밀도로 전해도금된 도금층과 12 A/dm²의 전류밀도로 도금된 도금층의 경우, 전류밀도가 증가함에 따라 음극과 전압이 증가하여 도금층의 결정립은 더 미세해졌다(그림 5).

도금층의 조성과 미세조직에 미치는 펄스전류의 영향

그림 6은 펄스주파수와 인가주기(duty cycle) 변화에 따른 도금층의 조성변화를 나타낸 것으로 동일한 인가주기에서 펄스 주파수가 증가함에 따라 도금층의 Sn 조성이 증가하였다. 이것은 펄스 주파수가 증가함에 따라 전극/용액 계면에 형성된 전기 이중층(electrical double layer)에서의 충·방전에 의한 펄스파형 완곡효과가 일어났기 때문으로 보인다. 펄스 전류가 도금계에 인가되었을 때 모든 인가 전류량이 금속 이온의 환원에 소모되는 것은 아니며, 그 일부는 전기 이중층의 충전(charge)에 쓰이게 되는데 충전에 쓰인 이들 전류는 펄스 말미에 이중층이 방전(discharge)되면서 회복된다. 그러므로, 만약 펄스 주파수가 매우 높으면 이중층이 펄스 중에 완전히 충전되지 않거나, 휴지 시간 중에 완전히 방전되지 않음으로 인하여 인가 펄스 전류의 파형에 완곡 효과(smoothing effect)를 일으키면서 실제 도금에 참여하는 전류밀도가 평균 전류밀도에 근접하게 된다¹⁴⁾. 예를 들어, 인가주기 20%의 경우, 주파수 1 Hz의 펄스 도금에서는 t_{on}, t_{off}가 각각 200 ms, 800 ms로 휴지 시간이 충분히 길어서 이중층 충전에 소모되었던 전류가 휴지 시간 중에 완전히 회복되어 각 펄스의 시작 때 마다 인가전위와 같은 고 과전압을 일으킬 수 있기 때문에 최대 전류밀도 4 A/dm²의 영향을 받아, 도금층의 Sn 조성이 51 wt%가 되었지만, 주파수가 100 Hz의 경우에는

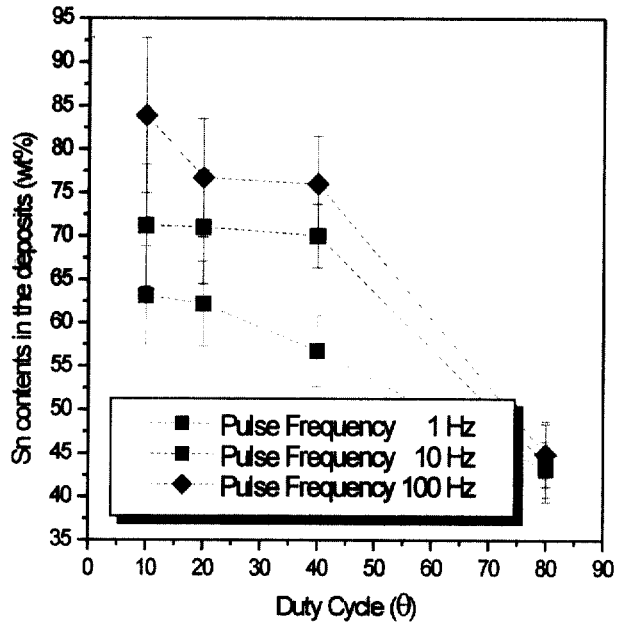


Fig. 6. Effect of pulse frequency and duty cycle on the Sn content of alloy deposits obtained in the bath with the additive.

t_{on}, t_{off}가 각각 2 ms, 8 ms로 휴지시간이 매우 짧아 펄스 파형의 완곡 효과가 일어나기 때문에 최대 전류밀도 보다는 평균 전류밀도 0.8 A/dm²에 영향을 받아 도금층의 Sn 조성이 75 wt%가 되었다. 즉 펄스 주파수가 증가함에 따라 실제 도금에 참여하는 전류밀도가 최대 전류밀도 보다는 평균 전류밀도에 근접하게 되어 실제 도금 전류밀도가 감소하게 되므로 인가 전류밀도 범위에서 더 높은 전착전위를 갖는 Sn의 도금층 내 조성이 증가하게 된 것이다.

동일한 펄스 주파수에서는 인가주기가 증가함에 따라 도금층의 Sn 조성이 감소하게 되는데, 이것은 표 1에 나타난 것처럼 평균전류밀도(i_m)가 다르기 때문이다. i_m가 0.4 A/dm²인 10% 인가주기의 경우는 도금층 내의 Sn 조성이 높았지만, 인가주기가 증가함에 따라 평균전류밀도(i_m)가 0.8, 1.6, 3.2 A/dm²로 증가하여 도금층에서의 Sn 조성은 감소한 것이다. 인가주기가 증가함에 따라 펄스 주파수의 증가에 따른 조성 변화 경향은 둔화되고 있는데, 이는 인가주기가 증가할수록 펄스 주기에서의 t_{off} 비율이 감소하여 이중층 충전 전류의 회복이 그만큼 어렵게 됨으로써 펄스 파형의 완곡효과가 증가하기 때문으로 사료된다.

그림 7은 인가주기가 20% 일 때 펄스 주파수의 변화에 따른 도금층의 표면 조직 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 펄스 주파수의 증가에 따라 도금층의 결정립은 조대화되는 경향을 보이는데, 이것은 펄스 주파수가 증가함에 따라 전극/용액 계면에 형성된 전기 이중층(electrical double layer)에서의 충·방전에 의한 펄스파형 완곡효과가 일어나 실제 도금 전류밀도가 최대 전류밀도보다는 평균 전류밀도에 영향을 받게 되어 음극과전압이 낮아졌기 때문이다.

펄스 주파수가 1 Hz 일 때 인가주기의 변화에 따른 도금층의 표면조직변화를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 8에 나타내었는데, 인가주기의 증가에 따라 도금층의 결정립은 미세화되는 경향을 보였다. 이는 인가주기가 증가함에 따라 평균 전류밀도가 증가하

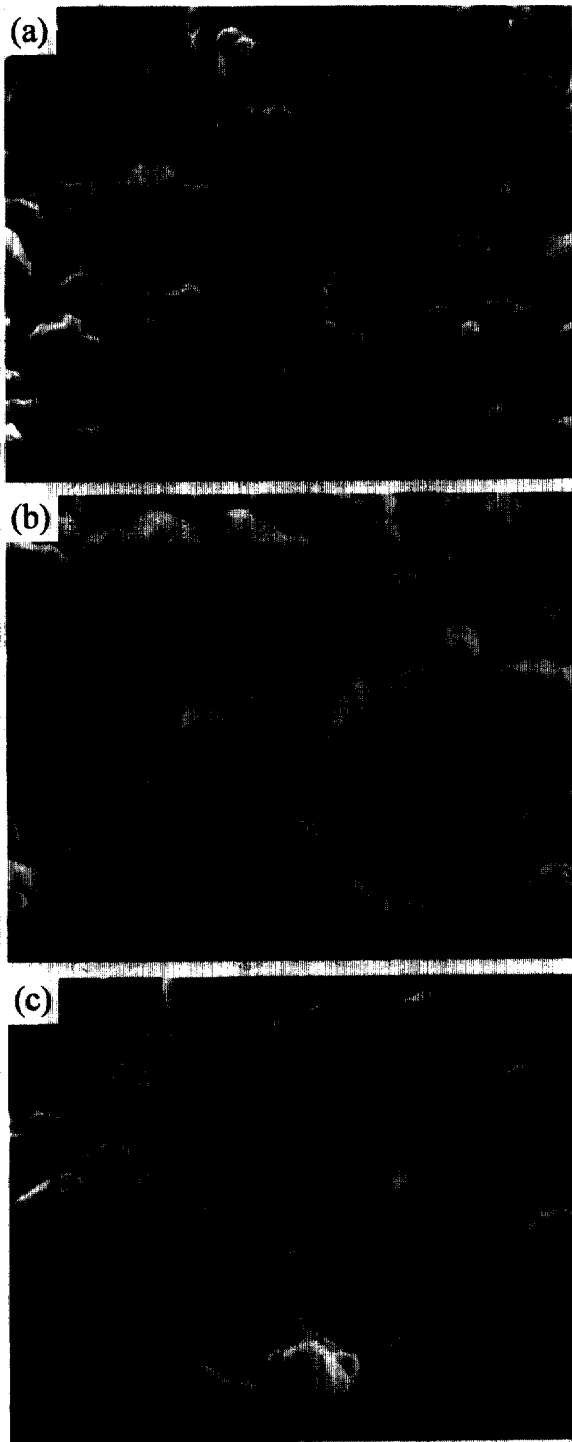


Fig. 7. Influence of pulse frequency on the morphology of Sn-Bi alloy deposits from the bath with the additive at constant duty cycle of 20% (a) 1 Hz (b) 10 Hz and (c) 100 Hz.

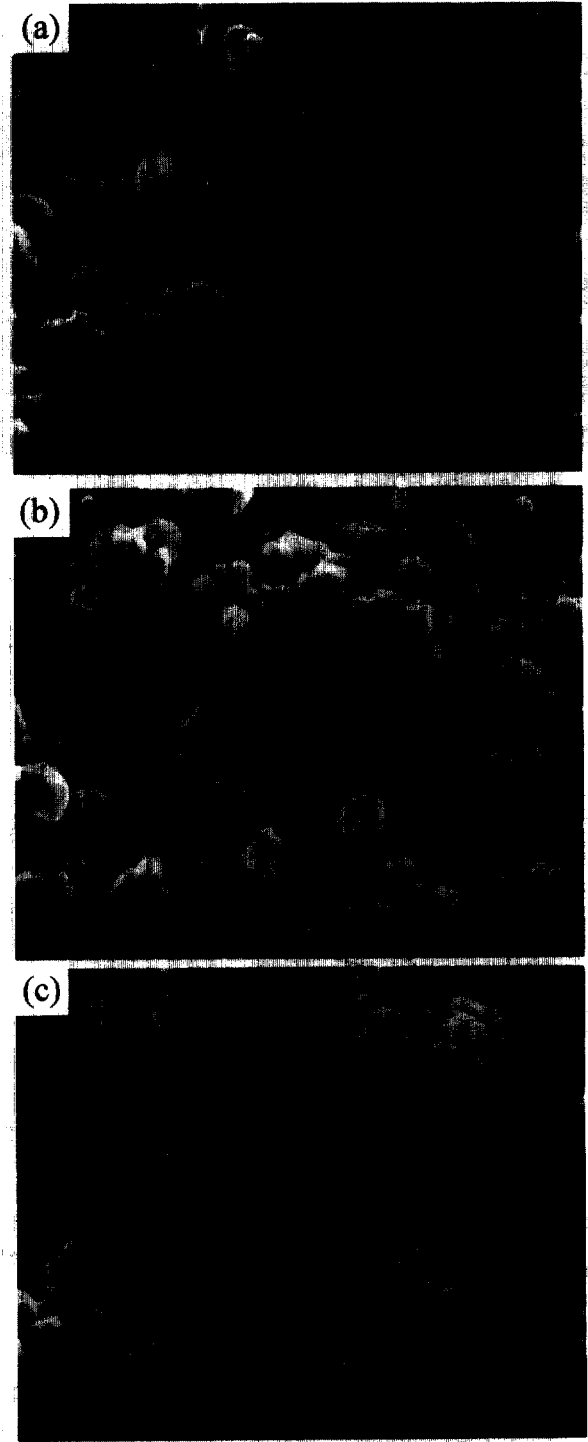


Fig. 8. Influence of duty cycle on the morphology of Sn-Bi alloy deposits from the bath with the additive at constant pulse frequency of 1 Hz (a) 20% (b) 40% and (c) 80%.

여 음극과전압이 커졌기 때문이다.

**솔더합금과 구리기판에서의 계면반응
금속간 화합물의 성장**

주석계 솔더합금을 도금한 구리시편을 시효처리하면 구리와 도금층 사이에 금속간 화합물이 형성되는데, 시효 초기에는 η' (Cu_6Sn_5) 상만이 형성되며, 시효 시간의 증가에 따라 η' 층과

구리 기지와 의 계면에서 ϵ (Cu_3Sn) 상이 생성된다고 보고되고 있다¹³⁻¹⁸.

그림 9는 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 42Sn-58Bi 시편을 130°C에서 120 시간 동안 시효처리 후 도금층 단면을 EDS 조성선 프로파일(element line profile)로 나타낸 것으로, Cu는 두 개의 단계를 나타내면서 감소하고 동시에 Sn은 두 개의 단계를 나타내며 증가하고 있어, 구리 기지와 η' 상 사이에



Fig. 9. Elemental EDS line profile for cross section of Sn-Bi electrodeposited on Cu at 4 A/dm² in bath with the additive and then aged for 120 hours at 130°C.

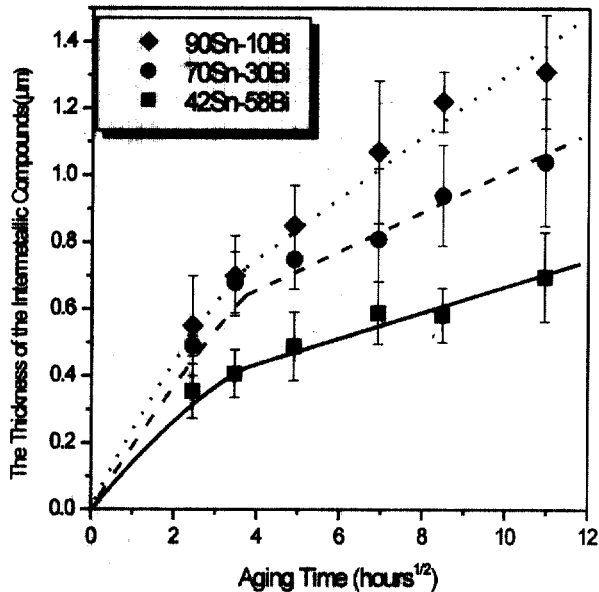


Fig. 10. Thickness of intermetallic compounds layers as a function of aging time for Sn-Bi electrodeposits on Cu sheet at 4 A/dm² and then aged at 80°C.

Cu가 많이 함유된 ε 상이 형성되었음을 알 수 있다. 그리고, 금속간 화합물을 형성하기 위한 상호확산에 참여하지 않는 Bi는 금속간 화합물과 도금층 사이에 편석되어 Bi-rich Zone을 형성하면서 피크(peak)를 나타내었다.

Sn-Bi 도금층의 조성이 금속간 화합물의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여 42Sn-58Bi, 70Sn-30Bi, 90Sn-10Bi 조성의 도금층을 도금한 시편들에 대해 80°C에서 각각 6시간에서 120시간동안 시효처리하였다. 그림 10은 그 결과를 나타낸 것으로 금속간 화합물의 두께는 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였다. 그러나 금속간 화합물의 성장 속도는 도금층의 조성에 따라 다르게 나타났는데, 90Sn-10Bi 도금층의 금속간 화합물의 성장 속도가 가장 빨랐다. 이것은 금속간 화합물을 형성하는 Sn의 농도가 다른 도금층의 농도에 비해 높아 농도구배가 크고, Sn의 활성도(activity)도 높아서 Sn이 상대적으로 빠르게 확산하였기

때문이다. 반면에 도금층의 Sn 농도가 다른 도금층의 농도에 비해 낮은 42Sn-58Bi 도금층은 금속간 화합물 층의 성장속도가 가장 느리게 나타났다.

금속간 화합물의 성장에 대한 결보기 활성화 에너지

3가지 조성, 42Sn-58Bi, 70Sn-30Bi, 90Sn-10Bi로 각각 도금된 시편들의 금속간 화합물 성장에 대한 결보기 활성화 에너지를 구하기 위해 시효온도를 변화시켜 금속간 화합물의 성장속도 변화를 관찰하였는데, 그림 11은 첨가제를 함유한 용액에서 직류도금된 42Sn-58Bi 합금도금층 시편의 시효온도 변화시 시효시간에 따른 금속간 화합물 층의 두께 변화를 나타낸 것이다. 모든 시효 온도에서 금속간 화합물 층의 두께는 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였으며, 시효온도가 증가할수록 금속간 화합물의 성장속도는 증가하였다. 이러한 경향은 70Sn-30Bi 합금도금 시편과 90Sn-10Bi 합금도금 시편을 시효온도를 변화시켜 시효시간에 따른 금속간 화합물 층의 두께변화를 관찰한 경우에서도 유사하게 나타났다.

그림 12는 각 조성의 시편에 대한 금속간 화합물 성장속도와 시효온도를 아래와 같이 정의되는 식 (2)에 따라 아레니우스 플랏(Arrhenius plot)한 것이다.

$$d \left[\ln \left(\frac{dy}{dt} \right) / d \left(\frac{1}{T} \right) \right] = - \frac{Q}{R} \quad (2)$$

식 (2)에서 y(t)는 시간에 따른 금속간 화합물의 두께이고, T는 시효온도, R은 기체상수, Q는 결보기 활성화 에너지이다. 그림 12와 식 (2)를 이용하여 각 조성의 도금시편의 금속간 화합물 성장에 대한 결보기 활성화 에너지를 구한 결과, 42Sn-58Bi 합금도금 시편의 경우 금속간 화합물 성장에 대한 결보기 활성화 에너지가 52.48 kJ/mol로 가장 높았고, 70Sn-30Bi 합금도금 시편의 경우는 42.32 kJ/mol 이었다. 그리고, 90Sn-10Bi 합금도금

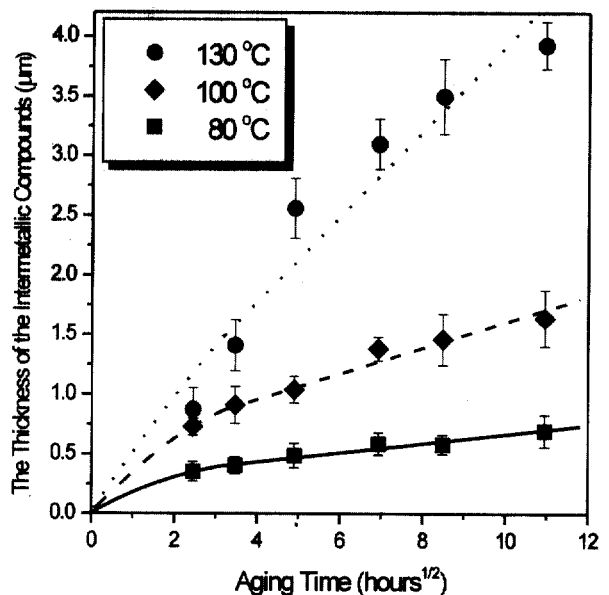


Fig. 11. Thickness of intermetallic compounds layers as a function of aging time for 42Sn-58Bi electrodeposited at 4 A/dm² and then aged at different temperature.

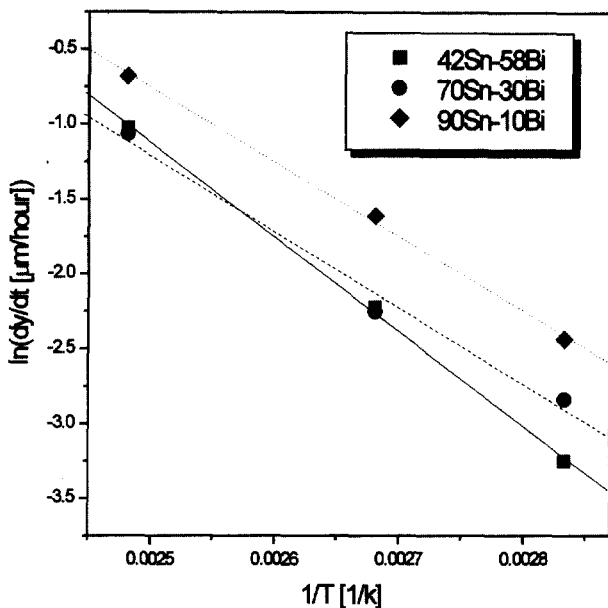


Fig. 12. Arrhenius plot for the growth of the intermetallic compound layers of Sn-Bi electrodeposits.

시편의 경우는 금속간 화합물 성장에 대한 겉보기 활성화 에너지가 41.35 kJ/mol로 가장 낮았다. 겉보기 활성화 에너지가 높다는 것은 금속간 화합물의 성장속도가 느리다는 것을 의미하는데, 금속간 화합물의 성장은 주로 Cu와 Sn의 확산속도에 지배받으므로 Cu와 Sn의 확산이 방해될수록 겉보기 활성화 에너지는 증가하게 된다. 42Sn-58Bi 합금도금 시편의 경우는 Sn의 농도가 낮아서 확산에 참여하는 Sn의 활성도가 낮으며, 계면에서 Sn의 반응면적분율도 낮으므로 상대적으로 확산이 억제되어 가장 큰 겉보기 활성화 에너지 값을 갖게 된다. 반면에 90Sn-10Bi 합금도금 시편의 경우는 확산에 참여하는 Sn의 농도가 높아서 Sn의 활성도가 높으며, 계면에서 Sn의 반응면적분율이 높으므로 가장 작은 겉보기 활성화 에너지 값을 갖게 된다.

4. 결 론

메탄술포화옥에서 첨가제, 액조성, 도금전류 등의 전해도금조건이 Sn-Bi 합금 도금층의 조성 및 미세조직에 미치는 영향에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음극분극곡선을 통한 Sn과 Bi의 전착거동 조사에서 첨가제(HSM96)를 함유하지 않은 용액에서 Sn의 전착전위는 Bi의 전착전위보다 낮았고, 전위차도 크게 (4 A/dm² 시 전위차 142 mV) 나타났다. 첨가제를 투입한 결과, Sn과 Bi의 음극분극이 크게 증가하였는데, 특히 Bi가 크게 증가하여 (4 A/dm² 시 전착전위 -380 mV → -1118 mV), 첨가제를 함유하지 않은 용액에서와는 달리 Bi의 전착전위가 Sn의 분극곡선보다 더 낮았다. 그리고, Sn과 Bi 사이의 전착전위차가 줄어들어 (4 A/dm² 시 전위차 70 mV) Sn-Bi 합금 전해도금이 가능해졌고, 음극과전압 증가로 인하여 균일하고 미세한 결정립의 도금층이 얻어졌다.

2. 도금용액내의 Sn 조성이 증가함에 따라 전착도금층에서의 조성은 증가하였고, Bi의 전착전위보다 더 높은 전착전위를 갖

는, 즉 Bi 보다 더 귀한 전위를 갖는 Sn이 더 높은 전착경향성을 나타내었다. 4 A/dm²의 전류밀도로 도금한 경우 공정조성(42Sn-58Bi)의 도금층은 용액 내 Sn 함량이 25 wt.% 일 때 얻어졌다.

3. 도금전류밀도가 증가함에 따라 전착도금층에서의 Sn 농도는 감소하다가 10 A/dm² 이상의 전류밀도에서는 도금 용액 내 Sn 조성보다 비슷한 28 wt.%로 수렴하였다. 또한, 전류밀도가 증가함에 따라 음극과전압이 증가하여 도금층의 결정립이 미세해졌다.

4. 펄스 전류를 이용하여 전착한 Sn-Bi는 동일한 인가주기에 있어서 펄스 주파수가 증가함에 따라 Sn 조성은 증가하고, 결정립은 조대해졌다. 이것은 펄스 주파수가 증가함에 따라 전기 이중층의 충전방전에 의한 펄스 파형의 완곡효과가 일어나 최대 전류밀도보다는 평균 전류밀도에 영향을 받았기 때문이다. 동일한 펄스 주파수에서는 인가주기가 증가함에 따라 평균전류밀도가 증가하여 전착도금층의 Sn 농도는 감소하였고, 결정립이 미세해졌다.

5. 42Sn-58Bi, 70Sn-30Bi, 그리고 90Sn-10Bi 합금조성의 도금층을 각각 80°C에서 시효처리한 결과, 기저금속인 Cu와 도금층 사이의 계면에서 금속간 화합물 η' 상과 ε 상이 형성되었고, 그 금속간 화합물 층의 두께는 시효시간의 제곱근에 비례하여 증가하였다. 금속간 화합물의 성장 속도는 도금층의 조성에 따라 다르게 나타났는데, 금속간 화합물을 형성하는 Sn의 농도가 다른 조성의 도금층에 비해 높은 90Sn-10Bi 시편의 경우가 가장 빨랐으며, 도금층의 Sn 농도가 다른 조성의 도금층에 비해 낮은 42Sn-58Bi 시편의 경우가 가장 느렸다.

9. Sn-Bi 합금이 도금된 시편의 시효처리 후 형성되는 금속간 화합물의 성장에 대한 겉보기 활성화 에너지는 42Sn-58Bi 시편의 경우가 52.48 kJ/mol로 가장 컸으며, 70Sn-30Bi의 경우는 42.32 kJ/mol 였고, 90Sn-10Bi의 시편의 경우가 41.35 kJ/mol로 가장 낮았다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원과 두뇌한국사업의 연구비 일부 지원에 의해서 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. R. Tummala: Microelectronics Packaging Handbook, (1989) 4
2. Se-Young Jang, Ms. D. Thesis, KAIST (1998) 1
3. Z. Mei and J. W. Morris, Jr.: Journal of Electric Materials, **21** (1992) 599
4. V. A. Laran, L. Yu. Fedorov and K. I. Bubnov: Khim. Tekhnol. Oksidnykh Magn. Mater., **4** (1978) 166
5. G. P. Shevchenko, Z. M. Afanas'eva and D. V. Sviridov: Russian Journal of Applied Chemistry, Part 1 **66** (1993) 995
6. Yu. M. Tyurin, V. I. Naumov and T. V. Sazont'eva: Russian Journal of Electrochemistry, **30** (1994) 172
7. Manfred Jordan: Trans IMF, **75** (1997) 149
8. Wilson Harold P: World patent No. WO 90/04048, (1990)
9. J-R. Park and D. N. Lee: J. Kor. Inst. Metals, **14** (1976) 359
10. E. Raub and B. Wullhorst: Derbau galvanischer Legierungsniederschläge. IV. Die Silber-Kadmium-Legierungen. Metallforsch, **2** (1947) 33

11. A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, Vol. **I**, Academic Press, (1963)
12. J. Cl. Pu, ippe and N. Ibl: *J. Appl. Electrochem.*, **10** (1980) 775
13. P. Vianco *et al.*: *J. Electron. Mater.*, **23** (1994) 721
14. P. Vianco *et al.*: *J. Electron. Mater.*, **23** (1994) 583
15. A. Sunwoo *et al.*: *Met. Trans. A*, **23A** (1992) 1323
16. K. Tu and R. Thompson: *Acta Metall.*, **30** (1982) 947
17. D. Unsworth and C. Mackay: *Trans. Inst. of Metal Finishing*, **51** (1973) 85
18. P. T. Vianco, A. C. Kilgo and R. Grant: *J. of Electric Materials*, **24** (1995) 1493