

Bi가 첨가된 Sn-3.5Ag 솔더볼과 Cu/Ni-Co/Au 하부층과의 접합 강도 연구

(Shear Strength of Sn-3.5Ag-xBi Solder Balls Reflowed on Cu/Ni-Co/Au Metallizations)

신승우, 유 진
한국과학기술원 전자패키지 연구센터

Abstract

BGA(Ball Grid Array) 패키지의 솔더볼 패드 중의 하나인 Au/Ni-Co/Cu 금속층 위에 Bi가 첨가된 Sn-3.5Ag-xBi 솔더볼을 리플로우시켰다. 리플로우한 후 130 °C에서 열처리함에 따른 계면상 및 솔더 내부의 상변화를 관찰하였다. 계면에는 (Ni,Co)₃Sn₄ 외에 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄가 생성되었음을 관찰할 수 있었고, 솔더 내부에는 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄, Ag₃Sn, Bi 상이 혼재되어 있었다. Nano-indentation에 의한 경도 측정 결과, Bi 함량 증가에 따라 경도는 증가하였으나, 볼전단(Ball Shear) 테스트 결과는 Bi가 증가됨에 따라 오히려 볼전단 강도값이 감소하였다. 이는 파면 검사 결과, 파괴 경로가 주로 계면의 금속간 화합물과 솔더 사이에서 진행함에 기인한 것이다. 솔더 내부의 파괴 경로를 가진 2.5Bi가 가장 우수한 볼전단 강도값을 나타내었는데, 이는 솔더내의 Bi의 고용강화에 기인한 것으로 보인다.

1. Introduction

전자 부품의 실장에 사용되는 솔더 합금은 지금까지 63Sn-37Pb 합금을 비롯한 Pb-Sn계 솔더 합금이 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나, 인체에 유해하고 환경을 오염시키는 Pb에 대한 사용규제 움직임이 전세계적으로 확산되고 있어서 Pb-Sn계 대체합금으로 Sn-Ag계 공정합금에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 Cu 또는 Bi가 첨가된 3원합금에 대한 연구가 많이 보고되고 있다. 한편, Cu 또는 Ni 금속하부층과 무연 솔더와의 계면 반응 뿐만 아니라, 다양한 금속하부층과 무연 솔더와의 계면 반응에 대한 연구도 활발히 연구되고 있다.

본 연구에서는 Sn-3.5Ag 합금에 제 3원소의 하나인 Bi를 첨가한 합금을 직접 패키지에 적용하여 접합강도에 대한 연구를 수행하였다.

2. Experimental Procedure

본 연구를 위하여 선택된 조성은 Sn-3.5Ag 합금에 Bi를 각기 0, 2.5, 4.8, 및 10wt% 첨가한 것으로 합금 제조후 분석된 조성은 Tab.1과 같다. 순도 99.9% 이상의 순금속들을 석영관안에 밀봉하여 1100°C 노 안에서 용융시킨 후 꺼내어 수냉시켰다. 그리고, 0.13 mm의 얇은 두께로 압연한 후, 1.5 mm 펀치를 이용하여 디스크 형태의 칩(chip)을 만들었다[1]. 이러한 칩을 실리콘 오일로 채워져 온도구배가 있는 석영관내로 통과시켜 760 μm의 솔더볼을 제작하였다[2]. 제작된 솔더볼을 Ni-Co/Au 도금된 BGA 상용기관 솔더패드 위에 RMA 플럭스를 바른 후 얹고, 250°C의 피크 온도 profile을 가진 열대류 리플로우 머신내로 통과시켰다. 221°C 이상 머문 시간은 약 110 sec 이었다. 실험에 사용된 PCB의 솔더 패드 직경은 630 μm이었고, 전해 도금된 Ni-Co 및 Au 두께는 각각 7 μm와 1 μm이었다. Zhong[3]에 의하면, 전해 도금된 Ni-Co의 경우, 계면에 연속적으로 생성되는 (Au,Ni,Co)_xSn_y 금속간 화합물에 의하여, 그렇지 못한 Ni 도금에 비해 더욱 얇은 Au 두께를 가진다고 언급하였다. 또한, (Au,Ni,Co)_xSn_y와 (Ni,Co)₃Sn₄ 사이의 접합 강도는 (Au,Ni)Sn₄와 Ni₃Sn₄ 사이보다 더 강하다고 보고하였다.

리플로우 직후 및 130℃에서 100시간, 500시간 열처리한 시편에 대해 경도 및 전단 강도를 측정하였다. 솔더 내부의 경도는 Nano-indentation의 CSM(Continuous Stiffness Measurement) 방법으로 측정하였으며, Berkovich tip을 사용하였다[4]. 솔더 합금의 변형률은 0.05 /s 이었으며, indenting 깊이 한계는 1000 nm로 설정하였다. 경도값은 600 ~ 900 nm의 변위에서의 경도값들을 평균하였다. 솔더볼 전단 강도는 각각 10개의 ball들의 값들을 평균하였으며, Dage 4000의 shear tester를 이용하였다. 전단시 tip의 높이는 솔더 마스크 표면으로부터 10 μm를 유지하였으며, 전단 속도는 0.1 mm/s이었다. 한편, 계면에 형성된 금속간화합물 형상을 관찰하기 위하여 vol% 5:3:92 = HNO₃:HCl:CH₃OH의 에칭액을 사용하였고, EDX 분석에 의해 금속간화합물 조성을 결정하였다.

3. Results and Discussion

Fig.1은 130℃에서 500시간 열처리한 후의 솔더 내부를 관찰한 것이다. 0Bi 솔더의 경우, (Au,Ni,Co)Sn₄ 상이 관찰되었고, 사진에서 보이지 않지만, 미세하게 분산된 Ag₃Sn을 관찰할 수 있었다. 한편, Bi가 증가함에 따라 Bi가 함유된 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄ 상을 관찰할 수 있었고, 조대해진 Ag₃Sn 상과 분산된 Bi 상을 관찰할 수 있었다. Fig.2는 리플로우 후 열처리한 시편의 단면 사진을 나타낸 것이다. 일반적으로 Cu/Ni/Au 금속층에서의 Au는 리플로우시에 용융된 솔더로 급격히 녹아들어가고, 노출된 Ni이 솔더와 Ni₃Sn₄를 형성한다. 이 때 녹아들어간 Au는 용고시에 Sn과 함께 AuSn₄를 형성한다[5]. 이러한 AuSn₄는 금속간화합물 위치에 따라 변하는 상당량의 Ni을 포함하고 있다. 그 후 연속된 열처리는 대부분의 (Au_xNi_{1-x})Sn₄를 솔더 내부에서 계면으로의 재배치를 가져와 더욱 두꺼워진 계면의 금속간화합물을 만든다[6]. 이러한 금속간화합물 재배치의 구동력은 화학양론적으로 안정한 상을 위하여 Ni을 찾는 것이라 보고하고 있다. 한편, 전해도금된 Ni-Co 층에서의 Co 조성은 EDX에 의하여 44 at%로 밝혀졌다.

Fig.3은 계면에서 성장한 금속간화합물의 두께를 열처리 시간에 따라 도시한 것이다. 평균 금속간화합물 두께는 SEM 상의 금속간화합물의 면적을 폭으로 나누어 구하였다. 보고된 바와 같이[7] 열처리 시간의 제곱근에 비례하여 성장하지만, 고용한계를 넘어서는 4.8Bi 이상에서는 상당한 편차를 보이고 있다. 이는 계면 금속간화합물에 붙어있는 석출된 Bi나 조대해진 Ag₃Sn이 불규칙한 금속간화합물 두께를 가져온 것으로 보인다. Fig.4는 열처리 시간에 따른 nano-indenting 경도값을 나타낸 것이다. 이 그림은 이 전에 보고한 Bulk 솔더 합금의 Vickers 경도값과 상당한 일치를 보이는데[8], 4.8Bi 이상의 합금에서 100시간 열처리 후의 경도 증가는 Bi 상의 석출에 기인한 것으로 설명하고 있다.

Fig.5는 열처리 시간에 따른 솔더볼 전단 강도의 변화를 도시한 것이다. 전단강도는 4.8Bi 이상에서 열처리에 따라 감소함을 알 수 있는데, 이는 파괴 경로와 연관되어 있다. Fig.6은 전단 강도 측정후의 전형적인 솔더 패드 부위를 찍은 사진이다. 리플로우 직후 시편의 경우, 4.8Bi 이상에서는 금속간화합물이 상당량 노출되었지만 그 외 파괴는 전반적으로 솔더 내부로 진행되었다. 그러나, 열처리 시간이 증가할수록 모든 Bi 첨가 합금은 계면 금속간화합물을 통한 파괴 경로를 나타내었다. 따라서, 리플로우 직후의 Bi 첨가 합금의 전단 강도 증가는 솔더볼의 경도 증가에 기인한 것이고, 열처리 후의 전단 강도 감소는 계면을 통한 파괴 경로에 기인한다고 볼 수 있다. 몇몇 문헌에서 Bi 상의 “decohesive” 특성이 보고되고 있다[8,9]. 이와 같이 솔더볼 전단 강도는 계면 금속간화합물 두께뿐만 아니라 솔더볼 내부의 기계적 특성 및 계면 금속간화합물 특성에 의존한다고 할 수 있다[10]. 한편, Fig.5에서 2.5Bi가 100시간 열처리 후 전단 강도의 증가를 보였는데, 이는 솔더 내부의 파괴 경로를 가졌다. 이러한 초기 강화 단계(initial hardening stage)는 다른 문헌에서도 보고되는데[3,11], 이는 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄ 상의 석출강화로 보인다.

Fig.7(a)는 130℃, 500시간 열처리에 이은 10Bi 시편의 전단 테스트 후 볼 패드면을 관찰한 것이다. 대부분 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄ 상인 c 영역이 관찰되었고, 부분적으로 Ni-Co 층인 a 영역이 관찰되었다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 두 상 사이에 (Ni,Co)₃Sn₄ 상이 존재함을 알 수 있다. 이러

한 각 영역을 EDX에 의해 조성 분석을 한 결과가 Fig.7(b)에 나타나 있다. 한편 전형적인 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄ 상을 Fig.7(c)에 나타내었는데, 두 가지 모양의 금속간화합물을 가지고 있다. 이러한 바늘형 및 판상형은 모두 같은 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄ 상으로 EDX에 의해 밝혀졌다. 따라서, 파단은 주로 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄/solder 사이에서 진행되고, 부분적으로 (Ni,Co)₃Sn₄/Ni-Co 사이에서 일어났다.

4. Conclusions

1. Ni-Co/Au과 Sn-3.5Ag-xBi 솔더 사이에 형성된 금속간화합물 층은 Bi가 증가될수록, 열처리 시간이 증가될수록 두꺼워졌다. 또한, (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄ 상의 석출(redeposition)은 전체 금속간화합물 두께 증가에 기여하였다.
2. 2.5Bi는 가장 우수한 불 전단 저항성을 나타내었다. 또한 Bi가 증가됨에 따라 불 전단 강도가 감소하였는데, 이는 계면 파괴 경로를 따르는데 기인한 것으로 밝혀졌다.
3. 전단 파괴는 주로 (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄ 상과 솔더 사이에서 진행되고, 부분적으로 (Ni,Co)₃Sn₄ 상과 Ni-Co 층 사이에서 일어났다.

5. Acknowledgment

본 연구는 한국과학재단(KOSEF)에서 지원하는 전자패키지재료 연구센터(CEPM)에서 수행되었습니다.

References

1. W. K. Choi and H. M. Lee, *J. Electron. Mater.*, Vol.2, No.11, p.1251 (1999).
2. J. H. Lee, D. J. Park, J. T. Moon, Y. H. Lee, D. H. Shin, and Y. S. Kim, *J. Electron. Mater.*, Vol.29, No.10, p.1264 (2000).
3. C. H. Zhong, S. Yi, Y. C. Mui, C. P. Howe, D. Olsen, W. T. Chen, *Proc. of 50th ECTC*, Las Vegas, Nevada, p.151 (2000).
4. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, Vol.7, No.6, p.1564 (1992).
5. C. E. Ho, Y. M. Chen, and C. R. Kao, *J. Electron. Mater.*, Vol.28, No.11, p.1231 (1999).
6. C. E. Ho, R. Zheng, G. L. Luo, A. H. Lin, and C. R. Kao, *J. Electron. Mater.*, Vol.29, No.10, p.1175 (2000).
7. K. Y. Lee, M. Li, D. R. Olsen and W. T. Chen, *Proc. of 51th ECTC*, p.478 (2001).
8. 신승우, 유진, 한국 마이크로전자 및 패키징 학회지, Vol.8, No.4(22), p.25 (2001).
9. H. Shimokawa, T. Soga, T. Nakatsuka, and K. Serizawa, *Proc. of ICEP*, p.78 (2001).
10. J. H. Lee, J. H. Park, D. H. Shin, Y. H. Lee, and Y. S. Kim, *J. Electron. Mater.*, Vol.30, No.9, p.1138 (2001).
11. J. W. Choi and T. S. Oh, *Proc. of EMAP*, p.613 (2001).

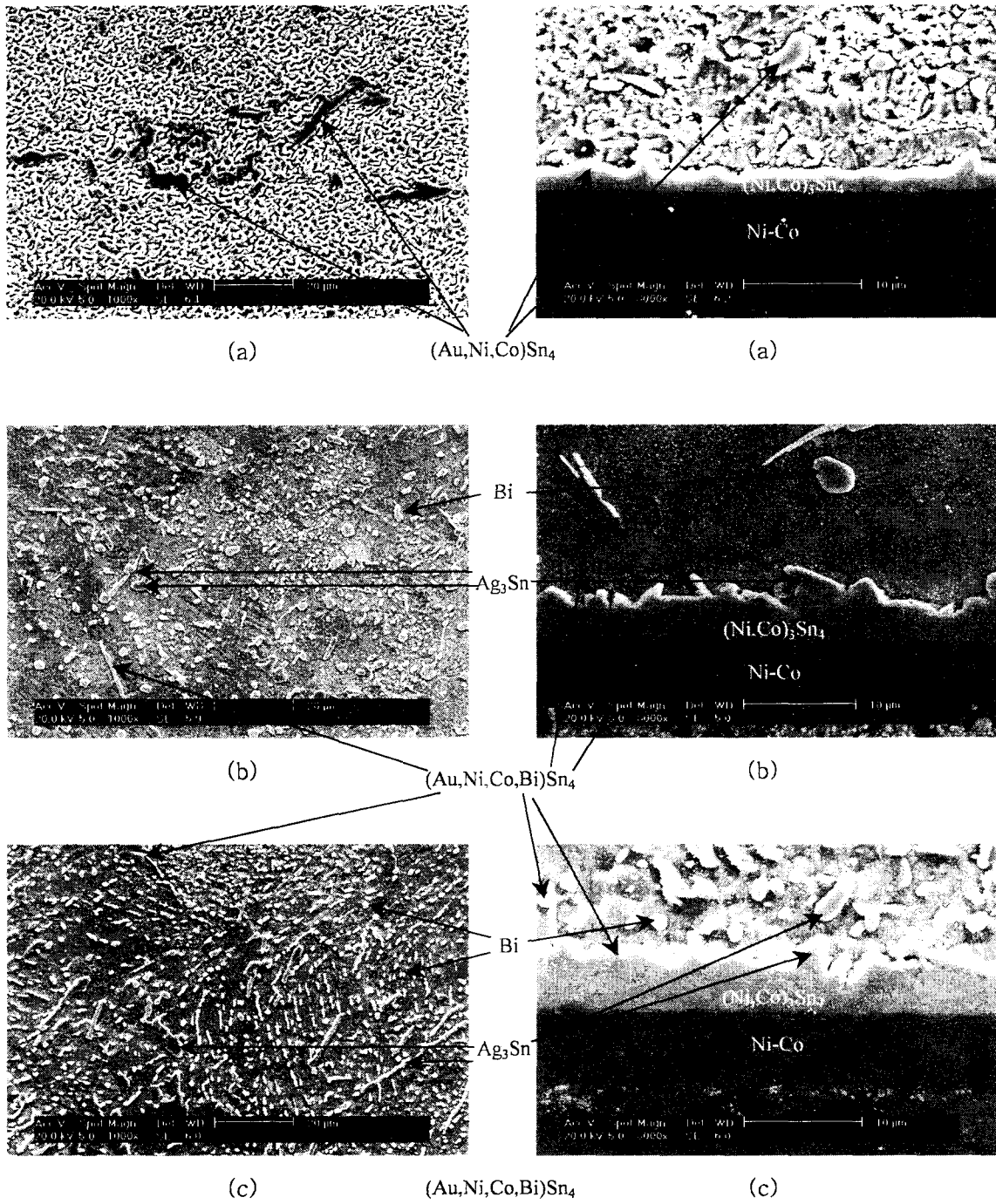


Fig.1. SEM images of (a) 0Bi, (b) 4.8Bi, and (c) 10Bi solder matrices after 500 hours aging at 130°C.

Fig.2. Cross-sectional views of (a) 0Bi, (b) 4.8Bi, and (c) 10Bi specimens after 500 hours aging at 130°C.

Alloy	Sn	Ag	Bi
0Bi	95.7	3.61	-
2.5Bi	93.7	3.57	2.51
4.8Bi	91.5	3.59	4.84
7.5Bi	88.5	3.63	7.62
10Bi	85.8	3.68	10.1

Tab.1. Compositions of solder alloy(wt%).

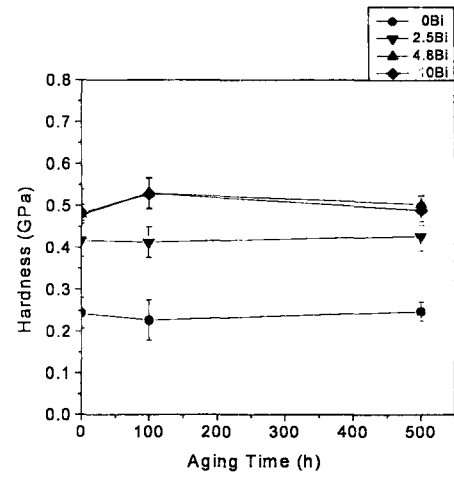


Fig.4. Nano-indenting hardness of Sn-3.5Ag-xBi solder with aging time at 130°C.

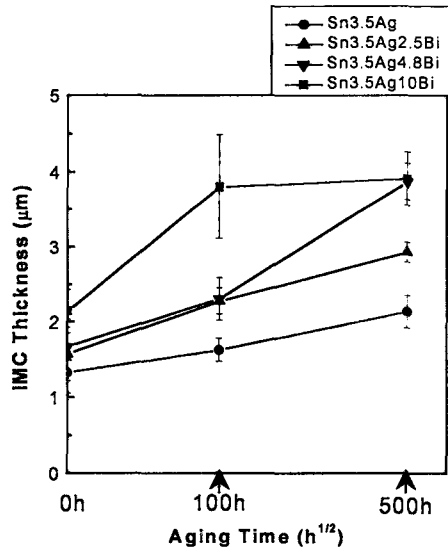


Fig.3. Intermetallic compound thickness of solder/pad interface with aging time at 130°C.

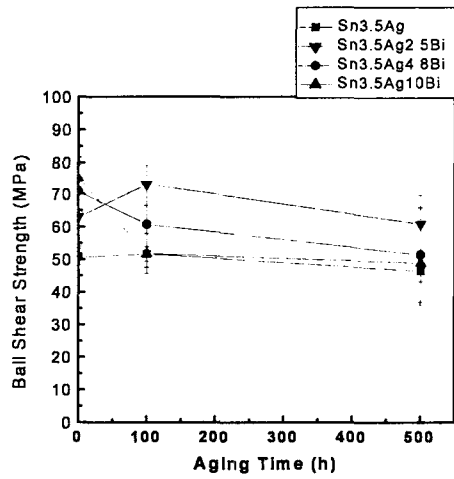


Fig.5. Ball shear strength of Sn-3.5Ag-xBi solder with aging time at 130°C.

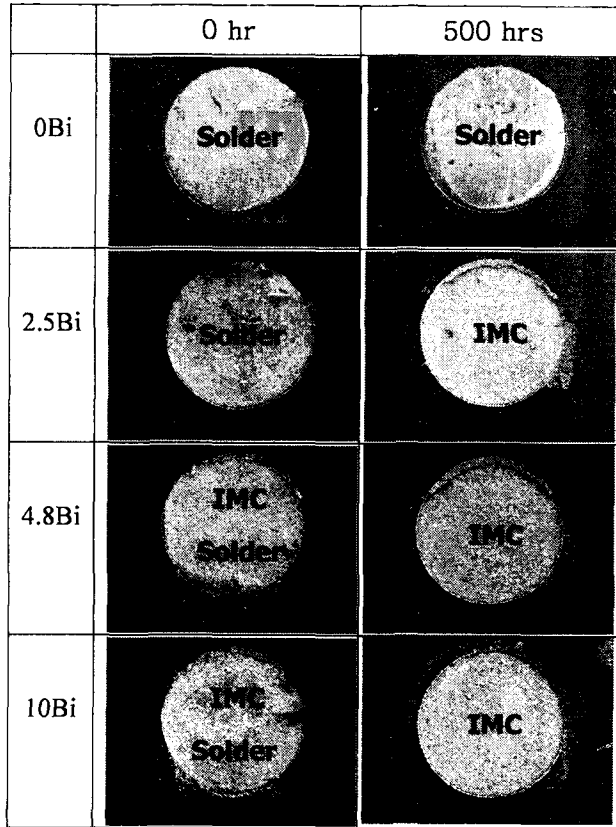


Fig.6. SEM images of solder pad after the ball shear test with aging time at 130°C.



(a)

At%	a	b	c
Sn	3.3	52.0	79.4
Ni	43.1	21.0	10.0
Co	53.6	27.0	2.2
Au			3.6
Bi			4.8

(b)



(c)

Fig.7. (a) SEM images of the ball-sheared pad of Sn-3.5Ag-10Bi specimen after the 500 hours aging at 130°C.

(b) Compositions of each point in (a) by EDX.

(c) A typical SEM image of (Au,Ni,Co,Bi)Sn₄.