

# ElectrolessNi-PUBM과Sn-based무연솔더의계면반응에미치는 Bi합금원소의영향 (EffectsofBiinSn-basedPbfreesolderoninterfacialreactionand ElectrolessNi-PUBM)

조문기, 전영두, 백경욱, 김중도\*, 김용남\*  
한국과학기술원, \*삼성테크윈

## Abstract

무전해 Ni-P UBM과 3가지 경우의 무연 솔더간의 계면연구를 통해 Bi가 솔더의 합금원소로 들어감에 따라 계면반응에 어떠한 영향을 줄 수 있는가를 연구했다. 3가지 다른 무연 솔더는 Bi가 각각 0wt%, 4.8wt%, 58wt% 들어간 Sn3.5Ag, Sn3.5Ag4.8Bi, Sn58Bi 이다. reflow를 수행한 후에 세 가지 솔더에서 나타나는 계면에서의 IMC는 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>로서 어떤 다른 솔더도 Bi를 함유한 IMC가 계면에선 관찰되지 않았다. 다만 SnAgBi 솔더의 경우 특이하게 솔더내에서 침상의 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>가 reflow후에 관찰되었다. 또한 반응속도의 척도가 되는 Ni-P UBM소모속도를 비교해 보면 reflow후의 SnAg와 SnAgBi의 경우에는 비슷하나 SnBi의 경우에는 앞서 두 솔더에 비해 눈에 띄게 느림을 관찰하였다. 이러한 Ni-P UBM의 소모경향을 Bi의 함량, 그에 따른 Sn의 상대적인 함량의 관점에서 고찰하고자 한다.

## 1. Introduction

플립칩 기술은 많은 수의 I/O를 축적할 수 있다는 점에서 최근 전자패키징 기술의 큰 이슈로 여겨지고 있다. 이러한 플립칩 기술을 구현하는 데 있어 무전해 Ni-P UBM과 스크린 프린팅 솔더범핑 기술은 저가 공정의 큰 장점으로 널리 사용되고 있다. 또한 전세계적으로 솔더에 Pb의 사용을 금하도록 하고 있으며 유럽공동체에서는 2004년 이내에 사용하지 않도록 하고 있다.<sup>1</sup> Pb/Sn을 대체할 만한 무연 솔더 합금은 주로 Sn-rich 합금을 토대로 한 Sn3.5Ag, Sn3.5Ag0.7Cu, Sn0.7Cu, Sn3.5Ag4.8Bi 등이 전자패키징 산업에 적용될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 Sn3.5Ag, Sn3.5Ag4.8Bi, Sn58Bi 세 가지 상업용으로 나온 솔더 페이스트를 선택하여 이들과 무전해 Ni-P UBM간의 계면 반응을 연구하고자 한다. 이 세가지 솔더는 각각 Bi를 0wt%, 4.8wt%, 58wt%를 함유하고 있다. 즉 이 세 가지 솔더를 연구함으로써 Sn기반의 무연 솔더에 Bi합금을 첨가할 때 나타나는 계면반응의 영향을 고찰하고자 한다. 일반적으로 SnAg 솔더에 Bi를 첨가하면 녹는점을 크게 낮출 수 있다고 알려져 있다. 또한 다른 연구자들에 따르면 Bi를 첨가한 솔더, SnAgBi나 SnBi의 계면반응에서 Bi가 반응에 첨가하지 않는다고 보고 하고 있다.<sup>1,2,3</sup> 하지만 계면반응에 있어서, 즉 reflow시 나타나는 IMC형성외에 IMC 성장의 거동에 어떠한 영향을 줄 수 있는지에 대한 명확한 제시는 없다. 또한 Ni-P UBM의 소모 속도에 어떠한 영향을 주는지에 대한 보고는 없다. 그리하여 본 연구에서는 앞서 말한 세가지 솔더에 대해 다양한 reflow를 수행하여 IMC 성장 거동 및 Ni-P UBM소모에 Bi가 어떠한 영향을 줄 수 있는지를 연구하고자 한다.

## 2. Experimental Procedure

5~6 at.% P을 함유한 무전해 Ni UBM 6  $\mu\text{m}$  와 0.08  $\mu\text{m}$  골드 치환 도금을 알루미늄 I/O 패드에 수행한다. 그 후 알루미늄 I/O패드 위에 SnAg, SnAgBi, SnBi 솔더를 스크린 프린팅 방식으로 범핑한다. 250°C 에서 0.5분간 pre-reflow를 수행하여 솔더 볼을 형성한다. 이렇게 만들어진 샘플 칩을 추가적인 reflow 테스트를 다음과 같은 조건에서 실시한다. 150°C 1분간 flux 활성화 후에 260°C, 280°C 에서 각각 1분, 2분, 4분, 8분간 실시한다. 이로써 추가적인 reflow를 통해서는 액상 솔더에서의 무전해 Ni과 솔더간의 계면반응을 관찰하고자 한다.

계면반응 관찰을 위해 우선 계면의 관찰을 용이하게 하고자 메탄올에 질산과 염산을 조금 첨가한 에칭액에 10초간 담귀 계면을 에칭하였다. 그 후 솔더의 단면 사진은 SEM의 Backscattered image로서 하였으며 IMC 조성 분석법은 역시 SEM의 energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS)로서 하였다.

## 3. Result and Discussion

### Reflow시 무전해 Ni과 액상의 SnAg, SnAgBi, SnBi 계면반응 관찰 및 비교

그림 1.은 SnAg, SnAgBi, SnBi 솔더의 260°C 1분 reflow, 280°C 8분 reflow 후의 단면 사진을 각각 보여주고 있다. SnAg나 SnAgBi 경우에는 Sn이 주된 솔더이기 때문에 대부분이 Sn상으로 관찰되며 SnBi의 경우에는 공정조성을 이루기 때문에 Sn과 Bi가 lamellar 구조의 형태를 띠고 있다. 사진에서 보는 것과 같이 reflow후의 IMC 형태는 계면에서의 형상과 솔더 안에서의 형상 두 가지로 나눠 생각할 수 있다. 우선 무전해 Ni-P과 솔더간의 계면에서는 그 형태가 reflow 초기에 침상에서 온도나 시간이 증가됨에 따라 점차 조대하게 커지는 IMC가 세 가지 솔더에서 공통적으로 관찰된다. SEM의 EDS 조성 분석을 통해 세 솔더의 계면에서 나타난 IMC상은 Sn 59~60at%, Ni 39~40at%으로  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  IMC으로 확인되며, 이 이외에는 계면에서 특별히 다른 IMC는 관찰되지 않는다. 특히 Bi가 포함된 SnAgBi와 SnBi 솔더의 경우 Bi를 포함한 IMC는 관찰되지 않는다.

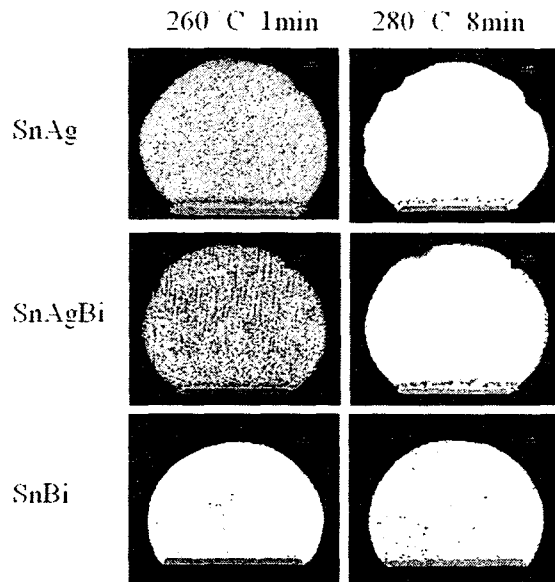


그림1. 다양한 reflow후의 단면사진

한편 솔더 안쪽에서는 우선 Ag를 포함한 SnAg, SnAgBi 솔더에서는 안쪽에서  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  상의 형성을 관찰할 수 있다. SnAgBi 솔더의 경우에는 특별히 솔더 안쪽에서 그림 2. (a)와 같은 침상형태의  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 상이 관찰된다. 그림 2. (b)는 솔더 에칭을 통해 침상의  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 를 관찰한 것이다. 이러한 침상형태  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 는 reflow도중 액상 솔더에서 생성됐거나 계면에서 떨어져서 생길 가능성도 있지만, 다음과 같이 생각해 볼 때 그런 가능성이 적다. 우선 액상 솔더 안쪽에서 Ni과 반응하는 것은 액상 솔더내에서 homogeneous한 핵생성을 해야 하는 데 계면에서의 heterogeneous한 반응이 훨씬 빠를 것으로 생각되며 계면에서 IMC가 떨어졌다

면 계면 근처에서 많은 IMC 떠오름 현상을 관찰해야 하는 데 그런 경향을 전혀 보이지 않고 있다. 이런 침상형태  $Ni_3Sn_4$ 는 액상솔더가 냉각되면서 급작스럽게 솔더 안쪽에서 침상형태로 생성된 것으로 생각된다. 즉 액상의 SnAgBi 솔더에 약간의 Ni이 녹게 되고 그렇게 녹아들어간 Ni이 솔더가 냉각됨에 따라 고용도가 떨어지게 되고 Sn과 빠르게 반응하여 침상의  $Ni_3Sn_4$ 를 형성하게 된다. 이러한 현상에 대한 유사한 보고를 SnBi 솔더에 대해 하고 있다.<sup>3</sup> 하지만 이 경우에는 비교적 높은 reflow온도와 긴 시간을 갖고 나타나는 현상이라 본 연구에서의 SnBi 솔더에서는 나타나지 않고 있다. 하지만 형태나 생성 위치를 볼 때 생성과정은 동일한 메카니즘으로 형성된 것으로 생각되며 본 연구의 reflow 조건에서는 SnAgBi 솔더에서만 특히하게 나타났다.

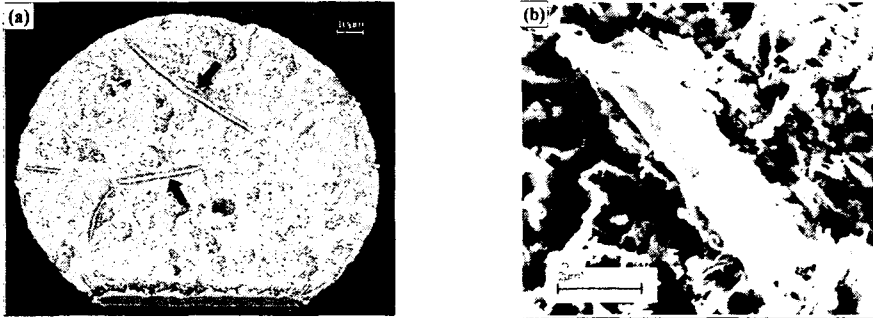


그림2. SnAgBi 280 ° C 8분 reflow후 단면사진 (a)솔더내의 침상형 IMC, (b)솔더 에칭 후의 IMC 형상

*Reflow시 무전해 Ni과 액상의 SnAg, SnAgBi, SnBi 반응속도의 비교 고찰*

그림3.는 SnAg, SnAgBi, SnBi 솔더의 260°C 1분 reflow, 260 8분 reflow후의 5000배 SEM 단면사진을 보여주고 있다. 앞서 말한 것처럼 Ni-P UBM위로  $Ni_3Sn_4$  IMC상이 형성되었으며 그 아래로 반응에 참여하지 않은 P가 반응 후 과잉 P층을 형성하고 있다. 여기서 눈여겨 볼 것은 동일한 온도에서 reflow 시간이 증가 됨에 따라 솔더마다 Ni-P UBM의 소모량이 차이를 보임을 알 수 있다. 즉 SnAg와 SnAgBi 는 260°C reflow 1분과 8분을 비교 하였을 때 그 감소 폭이 눈에 띄게 증가 되었지만, SnBi의 경우에는 앞서 말한 두 솔더와는 달리 크게 감소 되지 않았음을 알 수 있다. 특히 과잉 P층을 비교해 보아도 동일한 경향을 얻을 수 있다. SnAg, SnAgBi는 같은 reflow온도에서 시간이 늘어남에 따라 과잉 P층의 두께가 눈에 띄게 증가됨에 비해 SnBi는 상대적으로 작음을 알 수 있다. 이는 세 솔더의 계면반응의 속도의 차이를 직접적으로 보여주는 것으로서 반응속도가 SnAg와 SnAgBi의 경우에는 비슷하나 SnBi에서는 두 솔더보다 작음을 나타낸다. 이러한 반응의 속도 차이를 보임에 있어 먼저 확인할 점은 세 솔더의 Si위의 Al pad, Ni-P UBM이나 그것의 두께, 스크린 프린팅 공정, reflow 온도, 시간등 모든 실험적인 요인을 동일하게 했다는 점이다. 다른 점이 있다면 솔더의 합금조성, 그에 따른 녹는점의 차이라고 할 수 있다. 각 솔더의 녹는점은 SnAg는 221°C, SnAgBi는 215°C, SnBi는 139°C 이다. 그런데 SnBi의 녹는점이 가장 낮음에도 불구하고 260°C reflow를 했을 때 가장 작은 Ni-P UBM의 소모경향을 보였다. 즉 솔더의 녹는점과 reflow 온도와의 상대적 차이는 반응의 속도에 큰 관련을 보이지 않는다. 오히려 솔더내의 Sn의 함량이 Ni-P UBM의 소모 경향에 관련성을 보인다. 즉, SnAg와 SnAgBi 경우 Sn의 함량이 각각 96.2 at%, 93.3 at%로 거의 비슷한 함량을 보였으나 SnBi의 경우에는 56 at%의 Sn 함량을 갖는다. 그런데 이러한 경향과 계면반응 속도 경향과 관

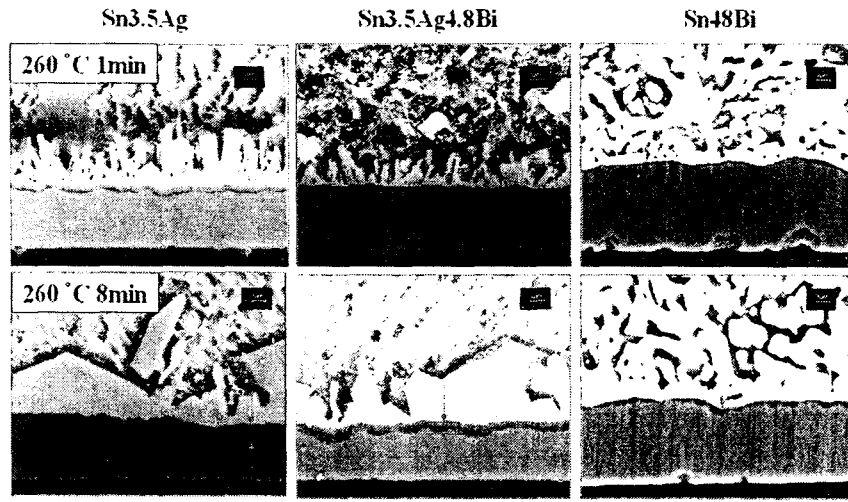


그림3. 260 °C 1분, 8분 reflow후의 세 가지 솔더와 Ni-P UBM의 계면 단면사진

런성을 보인다.

솔더와 UBM간의 계면반응과 관련해서 어떤 요인이 중요한가에 대해서는 다른 많은 연구자에 의해 지금도 이루어지고 있다. 그 중에서도 전해 Cu UBM이 솔더의 Sn의 함량에 따라 dissolution되는 정도가 달라진다는 결과<sup>4</sup>는 본 연구의 UBM인 무전해 Ni-P에 대해서도 일치하는 것이라 할 수 있다. 또한 계면 반응과 Sn의 함량간의 관련성에 대한 결과에 대해서는 좀 더 구체적인 연구가 필요하지만 SnBi 솔더의 경우 녹는점이 SnAg나 SnAgBi에 비해 크게 떨어짐에도 불구하고 동일한 reflow 온도에서 두 솔더에 비해 계면 반응이 느린다는 점과 그것의 Sn의 함량이 두 솔더에 비해 크게 떨어진다는 사실은 Sn의 함량이 반응속도에 영향을 준다는 점을 반영하는 것이다. 덧붙여 이러한 결과에 있어 Bi는 앞서 본 IMC 관찰을 통해 계면반응에 참여 하지 않지만, Sn의 상대적인 함량을 줄여줄 수 있다. 즉, SnBi 솔더의 Ni-P UBM간의 계면반응 결과로부터 솔더 내에 Bi가 들어감으로써 IMC 형성에는 기여하지 않지만 상대적인 Sn의 함량을 줄여줌으로써 Ni-P UBM 간의 계면 반응속도를 줄이는 데 기여할 수 있다.

#### 4.Conclusion

Bi 함량이 다른 3가지 솔더(SnAg, SnAgBi, SnBi)와 무전해 Ni-P사이의 계면반응을 통해 Bi 함량에 따른 영향을 연구하였다. 우선 다양한 reflow 조건을 수행 하였을 때 세 솔더의 계면에서는 동일하게 Bi를 함유한 IMC는 발견되지 않았다. 즉 Bi가 솔더 내에 들어감으로써 Bi를 함유한 어떤 상도 형성하지 않는다. 하지만 계면 반응 속도의 관점에서 보았을 때, 즉 무전해 Ni-P UBM 소모속도를 비교해 보았을 때는 SnBi의 반응이 나머지 두 솔더에 비해 느리게 일어난다. 이는 Bi가 솔더 내에 들어가서 녹는점을 크게 떨어뜨림에도 불구하고 Sn의 상대적인 함량을 줄임으로써 나타나는 현상이다. 결론적으로 Bi는 무연솔더에 들어감으로써 reflow시 무전해 Ni-P UBM과 IMC를 형성하지 않지만, 계면 반응의 속도를 줄여줄 수 있다.

#### 5.Acknowledgements

본 연구는 삼성테크윈의 지원으로 진행되었습니다.

## 6.Reference

1. J.W.Jang, D.R.Frear, T.Y.Lee and K.N.Tu, *J. Appl. Phys.* 88, 6359(2000)
2. BI-LIAN YOUNG and JENQ-GONG DUH, *J. Electron. Mater.* 30, 878(2001)
3. W.H.Tao, C.Chen, C.E.Ho, W.T.Chen and C.R.Kao, *Chem. Mater.*13, 1051(2001)
4. S.K.Kang, R.S.RAI and PURUSHOTHAMAN, *J. Electron. Mater.* 25(7), 1113(1996)