

# Sn-Ag-Bi/Cu 솔더 조인트의 aging시 금속간화합물 성장 거동 (Growth Behavior of Intermetallic Compounds in Sn-Ag-Bi/Cu Solder Joints during Aging)

한상욱, 박창용\*\*\*, 허주열\*\*

삼성전자 DS Network 총괄 IPT 개발, \*삼성전자 DS Network 총괄 DP 센터

\*\*고려대학교 재료공학부

## Abstract

The effect of Bi additions to the eutectic Sn-3.5Ag solder alloy on the growth kinetics of the intermetallic compound (IMC) layers during solid-state aging of Sn-Ag-Bi/Cu solder joints has been investigated. The Bi additions enhanced the growth rate of the total IMC layer comprising of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  sublayers. This enhanced IMC growth rate was primarily due to the rapid increase in the growth rate of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sublayer. The growth rate of  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  sublayers was little influenced and appeared to be retarded by the Bi additions. The observed growth behavior of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  sublayers could be understood if the interfacial reaction barrier at the  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /solder interface were reduced by the segregation of Bi at the interface.

## 1. Introduction

솔더 접합에 의한 interconnection은 전자 패키징의 중요한 부분을 차지하고 있다. 솔더 접합부의 접합력은 솔더링 시 솔더와 금속기판 사이에 금속간화합물(IMC)이 생성됨으로 인한 화학적 결합력을 통해 얻어진다. 이러한 솔더링 시에 생성된 금속간화합물은 부품이 작동하는 동안에도 점차적으로 성장한다. 그러나 금속간화합물이 과도하게 성장하면 피로 특성 및 전단강도 등을 저하시켜 솔더 접합부에 기계적 결합의 원인이 된다고 알려져 있다[1,2]. 특히 표면실장 기술(Surface Mount Technology)을 이용한 전자 패키징에서는 솔더 접합부의 신뢰성 향상을 위해 이러한 금속간화합물의 성장 거동을 적절히 조절하는 것이 매우 중요하다

Sn계 솔더와 Cu 기판을 이용한 솔더 접합부에서는  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(\eta)$ 와  $\text{Cu}_3\text{Sn}(\epsilon)$  두 가지의 IMC 층이 일반적으로 형성된다. 솔더링 시에는 흔히  $\eta$ 층만이 솔더/기판 계면에서 생성하여 성장하는 것으로 알려져 있으며, 솔더링 시의  $\eta$ 층 성장은 금속간화합물 결정입계를 통한 빠른 확산과 동시에 금속간화합물 결정립간의 ripening 현상이 수반됨으로 인해 복잡한 성장 기구를 따르는 것으로 알려져 있다[3,4]. 솔더링 시간(t)에 따른  $\eta$ 상의 성장은 근사적으로  $t^{1/3}$ 에 비례한다고 보고 되었다[5]. 솔더 조인트를 100°C 이상의 온도에서 시효 처리를 했을 때는  $\epsilon$ 층이  $\eta$ 층과 Cu 기판 사이에서 생성하여  $\eta$ 층과 함께 성장하는 것이 일반적으로 관찰되며 각 층의 시간에 따른 두께 성장은  $t^{1/2}$ 에 비례하는 것으로 알려져 있다. 이러한  $t^{1/2}$ 에 비례하는 IMC 층의 성장 거동으로 인해 솔더 조인트의 고상시효 시 IMC 층 성장에 대해 현재까지 알려진 대부분의 모델은 계면에서 국부적인 열역학적 평형을 가정한 확산율속 성장기구에 바탕하고 있다[6-8].

본 연구의 목적은 다음의 두 가지이다. 첫째는 Sn-3.5Ag 공정 솔더에 Bi 첨가가 고상 시효처리 시에 IMC( $\eta$  와  $\epsilon$ ) 층의 성장 거동에 미치는 영향을 조사하는 것이다. Bi는 대표적인 무연솔더인 Sn-3.5Ag 공정 솔더의 물리적, 기계적 특성을 개선하기 위한 제 3의 합금원소로서 고려되고 있으며, Bi 첨가는 Sn-Ag 공정 솔더의 용점을 낮춤과 동시에 기계적 강도를 향상시키며 또한 Cu기판과의 젖음성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[9]. 그러나 IMC 층의 성장에 미치는 Bi 첨가의

영향에 대해서는 단편적인 실험결과 만이 알려져 있다[10]. 둘째는 계면반응장벽(interfacial reaction barrier)의 영향을 고려한 Gösele과 Tu[11]의 계면화합물 성장 모델에 근거하여 본 연구에서 얻어진 실험결과를 해석하기 위한 IMC 성장 모델을 제시하는 것이다.

## 2. Experimental

Sn-3.5wt.%Ag 공정 합금에 Bi를 0, 2, 5, 8, 12 wt.% 첨가한 다섯 가지 Sn-Ag-Bi 솔더 합금을 사용 하였다. 먼저 공정조성의 Sn-3.5Ag 모합금을 진공 용융에 의해 99.9% 이상의 순도를 갖는 순 금속으로부터 제조한 다음 99% 순도의 Bi와 Sn-Ag 모합금을 진공 밀폐된 quartz 튜브에서 2 시간 동안 1000°C를 유지한 후 물에 퀘칭하여 Sn-Ag-Bi 합금을 제조하였다. 마지막으로 Sn-Ag-Bi 솔더 합금 각각을 실리콘 오일 안에서 CEP(Centrifugal Emulsion Process) 공정을 사용하여 750um의 균일한 직경을 갖는 볼 모양으로 제조하였다.

35um 두께로 무전해 도금한 Cu와의 솔더 반응은 240°C에서 30초 동안 실리콘 오일 베스에서 실시하였다. 솔더링 반응 전에 570um 직경의 Cu 패드가 있는 PCB 기판을 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 90% H<sub>2</sub>O 용액에 60 초 동안 담근 후 아세톤을 사용하여 초음파 세척을 실시한다. RMA flux로 코팅된 Cu 패드 위에 솔더 볼을 올려놓은 후 PCB 기판을 240 ± 2°C의 실리콘 오일 베스에서 30초간 솔더링 반응 후, PCB 기판을 아세톤으로 퀘칭하였다. 시효처리는 150°C와 180°C 각각의 온도에서 항온 상태로 1일에서 16일까지 시간을 변화시키면서 대기 분위기의 대류오븐에서 실시하였다.

솔더 접합부의 미세조직은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 BEI모드에서 관찰하였다. 솔더 접합부를 epoxy로 마운팅하고 연마한 후, 10% HCl + 90% H<sub>2</sub>O 용액으로 5초간 에칭하여 SEM으로 관찰하였다. 솔더 접합부에서  $\eta$  와  $\epsilon$ 상의 두께는 먼저 몇 개의 단면 사진으로부터 image analyzer 를 이용하여 금속간화합물의 면적을 측정한 후 솔더/Cu 계면의 초기 길이로 면적을 나눈 값을 사용하였다. 솔더와 Cu 사이의 금속간화합물 층 단면 조성은 EDX를 사용하여 측정하였다.

## 3. Results and Discussion

시효처리 전 as-soldered 상태에서는 솔더내의 Bi 첨가에 관계없이 솔더/Cu 계면에서는 1.5um 가량의 두께를 가지는  $\eta$  IMC 층만이 관찰되었으며 솔더 내부에는 Ag<sub>3</sub>Sn 입자들이 미세하게 분포하는 응고 조직을 나타내었다. 또한 Bi가 5% 이상 첨가된 솔더의 경우에는 솔더 내부에 Ag<sub>3</sub>Sn 입자보다 조대하게 석출된 Bi 입자들이 분포하는 것이 관찰되었다.

Bi 첨가에 관계없이 150°C와 180°C 두 온도에서 모두 1일 시효처리에 의해  $\eta$  IMC와 Cu 기판사이에서  $\epsilon$  IMC 층이 생성되어 성장하는 것을 관찰 할 수 있었다. 그림 1과 2는 각각 180°C에서 2일과 9일 시효처리 후의 Bi 첨가량에 따른 솔더와 Cu 기판 사이에 형성된  $\eta$ 와  $\epsilon$  IMC 층의 두께 변화를 보여주는 SEM 사진이다. 솔더에의 Bi 첨가에 따라  $\eta$  IMC 층의 성장속도는 두드러지게 증가함에 반해  $\epsilon$  IMC 층의 성장은 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 특히 솔더/ $\eta$  계면에 Bi 석출물(사진에서 희게 보이는 입자)이 고르게 분포하는 12% Bi 첨가의 경우에는 Bi가 첨가되지 않은 Sn-3.5Ag 공정 솔더에 비해  $\epsilon$  IMC 층의 성장이 둔화됨을 알 수 있다.

그림 3(a)와 (b)는 각각 150°C와 180°C에서의 시효 시간에 따른  $\eta$ 와  $\epsilon$  IMC 층의 전체 두께 변화를 나타낸 것이다. Bi 첨가량이 증가할수록 전체 IMC층의 성장이 증가함을 보여준다. 특히 Bi 첨가량이 8%와 12%인 경우 IMC 층 성장속도의 증가는 현저하다. 그림 1과 2에서 본 바와 같이 전체 IMC 층의 성장속도 증가는  $\eta$  IMC 층의 성장속도가 빠르게 증가함에 기인한다. Bi는  $\eta$ 와  $\epsilon$  상에 고용되지 않는 것으로 알려져 있다[10]. 따라서 IMC층이 성장함에 따라 솔더의 Sn 기지상에 고용되어 있던 Bi가  $\eta$  IMC 층과 솔더의 계면에 segregation됨으로 인해  $\eta$  IMC 층의 성장이 촉진 되는 것으로 사료된다. 특히 Sn-Bi 이원계의 공정온도가 139°C이며 솔더의 기지상인  $\beta$ -Sn의 Bi 고용도가 150°C에서 ~18 wt.% 그리고 180°C에서 ~11 wt.%인 것[12]을 고려할 때, Bi가 8 wt.% 이상 첨가된 솔더의 경우 본 연구에서 사용된 두 시효온도에서 모두  $\eta$ /솔더 계면에 액상층이 생

성되었을 가능성이 높고 이로 인해  $\eta$  IMC 층의 성장이 더욱 촉진된 것으로 사료된다.

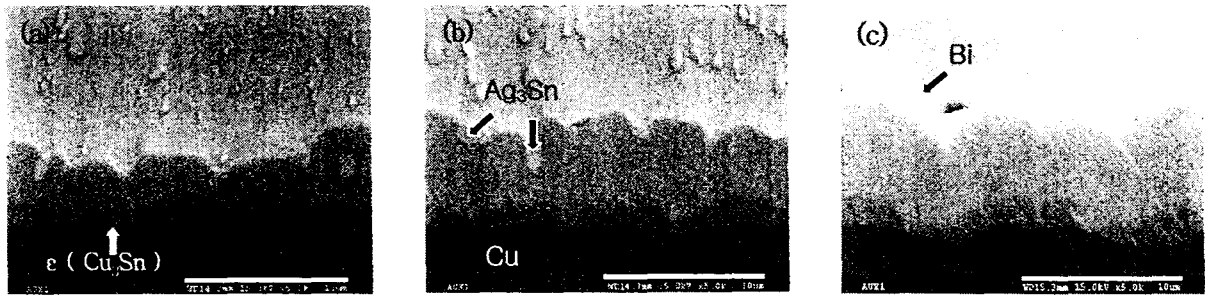


Fig. 1. Cross-sectional SEM micrographs showing the  $\epsilon$  and  $\eta$  IMC layers formed between the solder and Cu pad after aging at 180°C for 2 days: (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-3.5Ag-5Bi, and (c) Sn-3.5Ag-12Bi

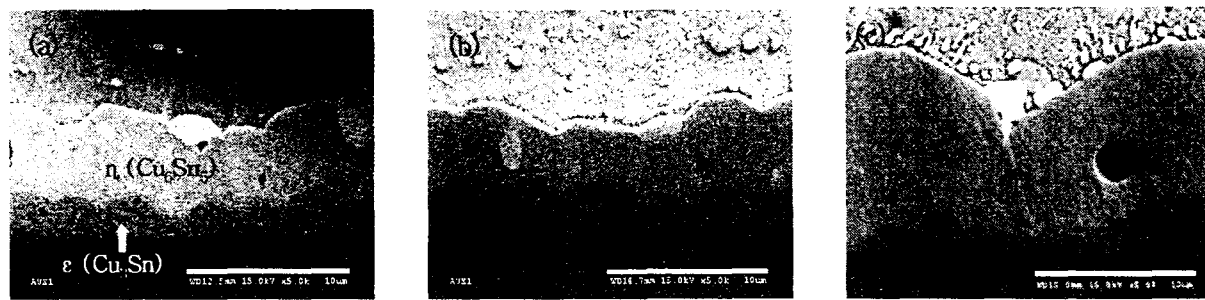


Fig. 2. Cross-sectional SEM micrographs showing the  $\epsilon$  and  $\eta$  IMC layers formed between the solder and Cu pad after aging at 180°C for 9 days: (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-3.5Ag-5Bi, and (c) Sn-3.5Ag-12Bi

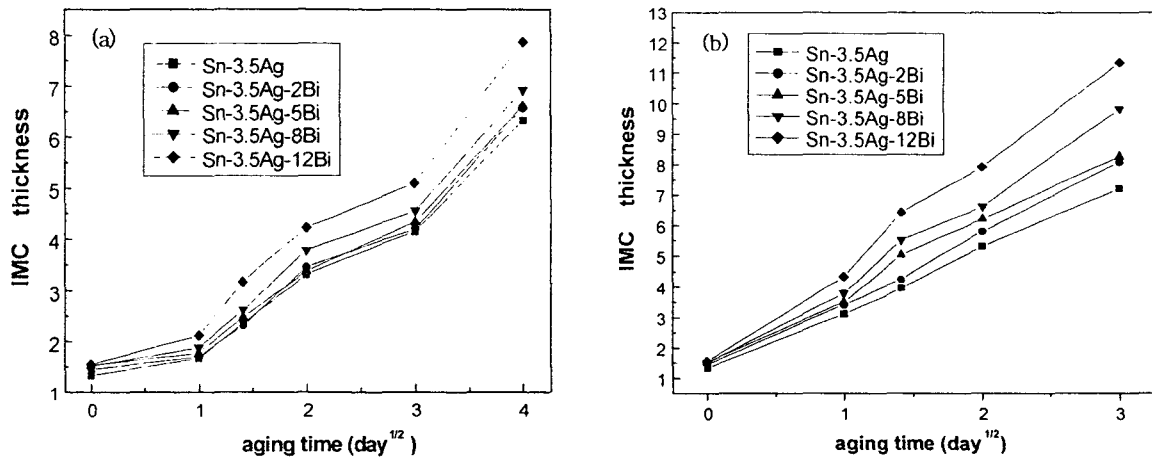


Fig. 3. Plots of the total  $\epsilon+\eta$  IMC layer thickness as a function of isothermal aging time for various Bi additions to the eutectic Sn-3.5Ag solder alloy: (a) aging at 150°C and (b) aging at 180°C.

공정조성의 Sn-3.5Ag 솔더합금에 Bi를 첨가함에 따라 솔더/Cu 계면에 생성된  $\eta$ 층의 성장속도는 크게 증가됨에 반해  $\epsilon$ 층의 성장은 오히려 둔화되는 실험적 관찰결과는 솔더 조인트에서의 IMC층 성장에 대해 흔히 적용되어 온 계면에서의 국부적 평형과 확산 율속 성장기구로서는 설명될 수 없다. 앞에서 언급된 바와 같이 Cu 기판뿐만 아니라  $\eta$ 와  $\epsilon$ 상이 모두 Bi에 대한 고용도가

없다고 알려져 있으므로 솔더에의 Bi 첨가가 확산율속에 의한 IMC층의 성장속도에 영향을 미칠 수 있는 요소는  $\eta$ /솔더 계면에서의 계면 평형조성이 변화하는 것과 솔더에서의 Sn 또는 Cu의 확산계수가 변화되는 것이다. 하지만 이들 변화 가능성을 고려할지라도 본 실험을 통해 관찰된  $\eta$ 와  $\epsilon$ 층의 성장거동은 설명될 수 없다.

따라서 위 실험결과를 해석하기 위해 본 연구에서는  $\eta$ /솔더 계면이 이동하기 위한 계면반응장벽(interfacial reaction barrier)이 존재하며  $\eta$ /솔더 계면에 Bi가 segregation됨에 따라 계면반응장벽이 감소한다는 전제하에  $\eta$ 와  $\epsilon$ 층의 성장에 대한 모델을 구성하였다[13]. 그림 4(a)는  $\eta$ /솔더 계면에서의 계면반응장벽( $K^n$ )이 달라짐에 따라 시효 시간(무차원화 된 시간  $\tau$ )에 따른 IMC의 전체 두께(무차원화 된 두께  $W^{\epsilon+\eta}$ ) 변화와  $\epsilon$ 층의 두께(무차원화 된 두께  $W^\epsilon$ ) 변화를 나타낸 것이다. 계면반응장벽이 감소함에 따라  $\eta$  층의 빠른 성장에 의해 IMC 층의 전체 성장속도는 빠르게 증가하지만  $\epsilon$ 층의 성장 속도는 오히려 감소함을 보여주며, 이는 실험적 관찰 결과와 잘 일치한다. 그림 4(b)는 그림 4(a)에 나타낸 동일한 조건에서 시효시간에 따른 전체 IMC 층에서  $\epsilon$ 층이 차지하는 두께분율( $W^\epsilon/W^{\epsilon+\eta}$ )의 변화를 나타낸 것이다.  $K^n$  값이 감소함에 따라 시효처리 초기의 두께분율은 더 높은 값을 가지게 되며 시효시간이 증가함에 따라 점차 감소하는 것을 보여준다. 따라서 Sn-Ag-Bi/Cu 솔더 조인트에서 IMC층 성장에 미치는  $\eta$ /솔더 계면의 계면반응장벽 영향을 보다 구체적으로 검증하기 위해서는 Bi 첨가에 따른  $\epsilon$ 층의 성장거동에 대한 보완 연구가 필요한 것으로 사료된다.

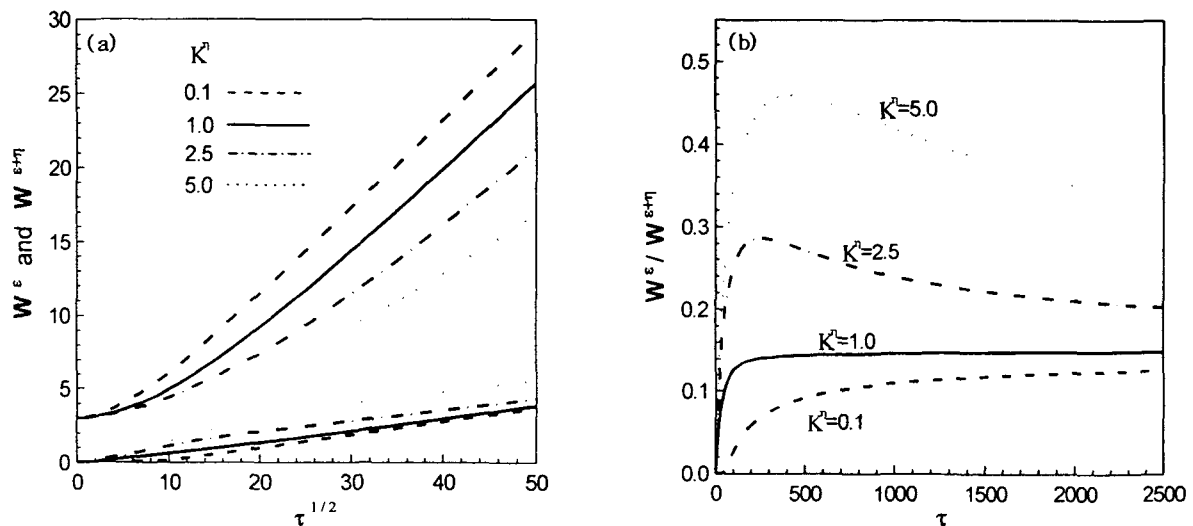


Fig. 4. (a) Calculated growth behavior of the total  $\epsilon+\eta$  IMC layer and the  $\epsilon$  IMC layer with the square root of the (nondimensionalized) aging time  $\tau$  for different values of the interfacial reaction barrier  $K^n$  at the  $\eta$ /solder interface. The group of four plots located at the bottom corresponds to the (nondimensionalized) thickness  $W^\epsilon$  of the  $\epsilon$  IMC layer. (b) Changes in the thickness ratio of the  $\epsilon$  IMC layer to the total IMC layer with the aging time for the  $K^n$  values employed in (a).

#### 4. Conclusion

Sn-3.5Ag 공정 솔더에 Bi를 1, 2, 5, 8, 12 wt.% 첨가함에 따라 시효처리 동안 솔더/Cu 계면에 생성된 IMC 층의 성장속도를 조사하였다. Bi 첨가에 따라 IMC 층의 성장속도는 증가하였으며 이는 IMC 층의 성장과 함께 솔더의 기지상인  $\beta$ -Sn에 고용된 Bi가  $\eta$  IMC 층과 솔더의 계면에 segregation 되어  $\eta$  IMC 층의 성장속도가 빠르게 증가하기 때문이다.  $\eta$  IMC 층과 Cu 기판 사이에 생성된  $\epsilon$  IMC 층의 성장속도는 Bi 첨가에 의해 크게 영향을 받지 않았으며 Bi가 12 wt.% 첨

가된 경우에는 Birk 첨가되지 않은 경우에 비해  $\epsilon$  IMC 층의 성장이 다소 둔화됨이 관찰되었다. 이러한 Bi 첨가에 따른  $\eta$ 와  $\epsilon$  IMC 층의 성장거동은  $\eta$ /솔더 계면에 Bi가 segregation됨에 따라  $\eta$ /솔더 계면에서의 계면반응장벽이 감소한다는 IMC 성장모델을 통해 설명되어질 수 있음을 보였다.

## References

- [1] P.L. Tu, Y.C. Chan, and J.K.L. Lai, IEEE Trans. Comp. Pack. Manuf. Technol., Part B, **20**, 87 (1997).
- [2] K. Suganuma, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **5**, 55 (2001).
- [3] H.K. Kim and K.N. Tu, Phys. Rev. B, **53**, 16027 (1996).
- [4] M. Schaefer, W. Laub, J.M. Sabee, and R.A. Fournelle, J. Electron. Mater., **27**, 1167 (1998).
- [5] F. Bartels, J.W. Morris, Jr., G. Dalke, and W. Gust, J. Electron. Mater., **23**, 787 (1994).
- [6] Z. Mei, A.J. Sunwoo, and J.W. Morris, Jr., Metall. Trans. A, **23**, 857 (1992).
- [7] K.L. Erickson, P.L. Hopkins, and P.T. Vianco, J. Electron. Mater., **23**, 729 (1994).
- [8] Y.G. Lee and J.G. Duh, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **10**, 33 (1999).
- [9] P.T. Vianco and J.A. Rejent, J. Electron. Mater., **28**, 1138 (1999).
- [10] P.T. Vianco and J.A. Rejent, J. Electron. Mater., **28**, 1127 (1999).
- [11] U. Gösele and K.N. Tu, J. Appl. Phys., **53**, 3252 (1982).
- [12] T. Massalski et al., ed., Binary Alloy Phase Diagrams (Materials park, OH: ASM Intl., 1990).
- [13] S.U. Han, C.Y. Park, and J.Y. Huh (manuscript in preparation).