

Sn-Ag-X계 무연솔더부의 특성 연구 - 기판 도금층에 따른 Sn-Ag-Bi-In 솔더의 젖음특성 -

김문일·문준권·정재필

서울시립대학교 공과대학 재료공학과

A Study on the Characteristics of Sn-Ag-X Solder Joint - The Wettability of Sn-Ag-Bi-In Solder to Plated Substrates -

M. I. Kim, J. K. Moon and J. P. Jung

Dept. of Materials Sci. and Eng., University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

Abstract

As environmental concerns increasing, the electronics industry is focusing more attention on lead free solder alternatives. In this research, we have researched wettability of intermediate solder of Sn₃Ag₉Bi₅In, which include In and Bi and has similar melting temperature to Sn₃7Pb eutectic solder. We investigated the wetting property of Sn₃Ag₉Bi₅In. To estimate wettability of Sn₃Ag₉Bi₅In solder on various substrates, the wettability of Sn₃Ag₉Bi₅In solder on high-pure Cu-coupon was measured. Cu-coupon that plated Sn, Ni and Au/Ni and Si-wafer adsorbed Ni/Cu under bump metallurgy on one side. As a result, the wetting property of Sn₃Ag₉Bi₅In solder is a little better than that of Sn₃7Pb and Sn₃.5Ag.

1. 서 론

전자제품에서 Pb를 함유한 솔더 (solder)를 대체하기 위해 무연솔더 (Pb-free solder)의 개발과 성능평가에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중 Sn₃.5Ag 솔더합금은 Sn₃7Pb 공정솔더에 비해 인성, 크리프 (creep) 및 기계적 성질이 우수하여 보다 가혹한 상황에서도 견딜 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, Cu와의 젖음성도 양호한 편이며 비교적 높은 용점을 가지므로 고온용 솔더로 주목을 받고 있다. 그러나, Sn₃.5Ag 솔더의 용점은 221℃로써 기

존에 사용하던 Sn₃7Pb 공정솔더에 비하여 38℃가 높다. 이로 인하여 기존에 사용하던 솔더링 장비들을 그대로 이용하는 것에 제약이 받게 되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 솔더의 용점을 더욱 낮추어야 할 필요가 있다. Sn-Ag계 솔더에 Bi를 첨가하면 용점이 더욱 낮아지고, 젖음성이 향상되며 강도가 낮아지는 장점이 있다. 그러나, Bi의 첨가는 솔더의 연신율을 떨어뜨릴 우려가 있으며 내시효 특성을 현저하게 저하시킨다는 단점을 가지고 있다. 또한, In의 첨가는 용점을 떨어뜨리고 내시효 특성과 연신율을 향상시키지만, 드로스 (dross)를 증가

시키며 원가를 상승시킨다는 단점을 가지고 있다. 그러나, In과 Bi를 동시에 첨가하면 강도와 연신이 균형을 이루게 되고, 용점을 크게 감소시키는 효과가 있다. 이러한 이유로 Sn-Ag계 솔더에 Bi와 In을 동시에 첨가한 솔더인 Sn3Ag9Bi5In 솔더를 중저온계 솔더로서 패키징(packaging) 공정에서의 적용 가능성을 검토할 필요가 있다.

프린트 배선판(PCB : printed circuit board)의 주된 표면처리 방법에는 프리플럭스(pre-flux), 화학 방청처리, 무전해 Ni도금, Au도금, 솔더도금 등이 있다. 이러한 표면처리 방법 중 삽입 실장의 경우에는 솔더도금이 주로 사용되고 있고, 고신뢰성이 요구되는 곳에는 고가(高價)이지만 무전해 Ni도금, Au도금 처리가 실용화되고 있다. 따라서 기판의 도금상태에 따른 젖음특성을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 기판의 도금 상태에 따른 Sn3Ag9Bi5In 솔더의 젖음특성을 웨팅 밸런스 시험(wetting balance test)에 의하여 평가하였으며, 이를 Sn-Pb, Sn-Ag 공정솔더와 비교하였다. 또한 플립칩 패키징시의 젖음 특성 조사를 위하여 편면(片面) UBM(Under bump metallurgy) 증착된 Si 웨이퍼(wafer) 에도 병행하여 실험을 하였다.

2. 실험방법

2.1. 웨팅 밸런스 시험

현재 젖음성을 평가하는 방법은 웨팅 밸런스 시험, 글로불 시험(globule test), 딥 시험(dip test) 등이 있는데, 이 중 가장 대표적인 측정방법은 웨팅 밸런스 시험이다. Fig. 1은 웨팅 밸런스 시험장비의 모식도를 보인 것이다. 젖음성 실험장치의 구성은 웨팅 밸런스 시험기, CCD(charge coupled device) 카메라, PC(personal computer)로 이루어져 있으며, 웨팅 밸런스 시험기에서 측정된 실험데이터를 PC에 저장하여 젖음성 곡선으로 환산하였다. 웨팅 밸런스 시험은 실험결과와의 재현성이 뛰어나고, 시간에 따른 젖음특성의 변화를 관찰할 수 있으며 정량

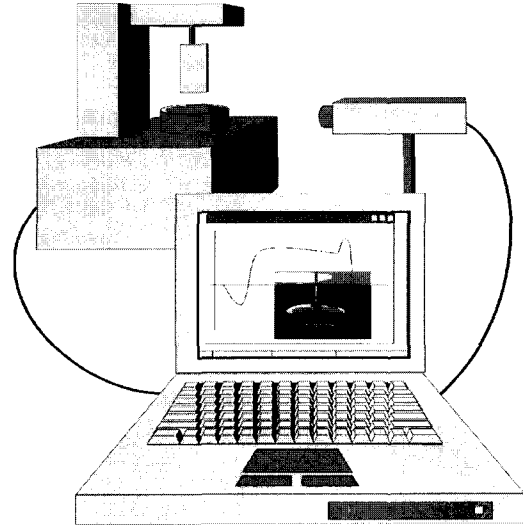


Fig. 1. Illustration of wetting balance tester.

적 분석이 가능하다.

현재 젖음 특성을 나타내는 대표적인 값으로, (1) 영점시간(t_0 : zero cross time), (2) 젖음시간($t_{2/3}$: wetting time), (3) 평형젖음력(F_{eq} : equilibrium wetting force)의 세 가지를 들 수 있다.

Fig. 2는 시편을 솔더에 침지한 후 다시 끄집어낼 때 보여주는 일반적인 젖음곡선을 보인 것이다. 침지 초기에는 부력에 의하여 솔더가 시편을 밀어내므로 젖음력이 음의 값을 보이지만, 이후 시간이 지남에 따라 양의 값으로 변화되면서 젖음력이 상승하게 된다. 젖음력이 음의 값에서 양의 값으로 변화될 때

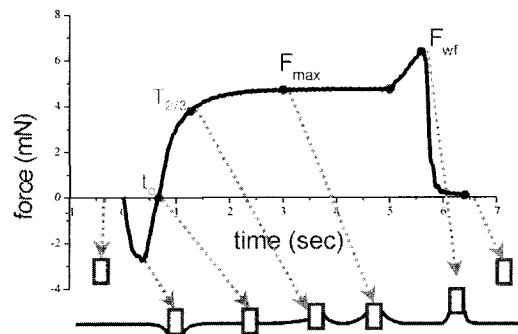


Fig. 2. Conventional wetting balance curve.

젖음력이 0이 되는 지점이 나타나는데, 이 때의 시간을 영점시간이라 한다. 또, 충분히 젖은 후 젖음력의 변동이 없는 구간의 젖음력을 평형젖음력이라 하며, 평형젖음력의 3분의 2의 값($F2/3$)을 나타낼 때의 시간을 젖음시간이라 한다. 영점시간과 젖음시간은 시편에 솔더가 얼마나 빨리 젖어 올라가는가를 나타내는 값이다.

2. 2. 도금된 Cu판의 젖음성 시험

Cu판은 무산소동을 미세한 와이어를 이용하여, 10mm (W) × 20mm (H) × 0.3mm (t) 크기로 절단 (wire cutting) 함으로써 시편의 휨을 방지하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 기판의 도금 상태를 보인 것이다. 도금된 Cu판의 제조를 위해, 10mm (W) × 20mm (H) × 0.3mm (t) 크기로 절단된 무산소동 표면에 Sn (5 μ m) 층, Ni (5 μ m) 층, Au (500 Å) / Ni (5 μ m) 층을 각각 무전해 도금하였다.

웨팅 밸런스 시험 시에는 도금층의 영향만을 비교하기 위하여 젖음력 측정온도를 고정하였는데, 각 솔더의 용점을 고려하여 Sn37Pb 솔더는 230°C, Sn3Ag9Bi5In 솔더의 경우 240°C, Sn3.5Ag 솔더의 경우 270°C로 하였다. 시험 조건은 침지 속도를 5mm/sec., 침지깊이를 4mm로 하였으며, 솔더 베스 (bath)에서의 유지시간은 5초로 하였다.

Table 1. Plated condition of coated specimen.

Type	Plated condition
A	Cu (0.3mm)
B	Sn (5 μ m) / Cu (0.3mm)
C	Ni (5 μ m) / Cu (0.3mm)
D	Au (500 Å) / Ni (5 μ m) / Cu (0.3mm)

2. 3. 편면증착된 시편의 젖음성 시험

Si 웨이퍼는 500 μ m 두께의 p-type (100) 을 사용하였다. 시편의 크기는 도금된 Cu판과 길이는 다르고 너비가 같은 10mm (W) × 15mm (H) 로 하였다. Si 웨이퍼 위에 Ni (2 μ m) / Cu (4 μ m) / Cu (1000 Å) / Cr (700 Å) 층을 한쪽 면만 적층하여 UBM으로 사용하

였다. UBM 적층 시에는 직경 4인치 Si 웨이퍼 위에 청정실 안에서 전자빔 증착기 (E-beam evaporator) 를 이용하여 진공 중에서 Cu (1000 Å) / Cr (700 Å) 막을 증착시킨 후, 전해도금 장비를 이용하여 Ni (2 μ m) / Cu (4 μ m) 를 차례로 도금하였다. 이후 이를 다이아몬드 절단기를 이용하여 절단하였다.

한쪽 면만 UBM 증착되어 절단된 Si 웨이퍼를 웨팅 밸런스 시험기를 이용하여 젖음 특성을 분석하였다. 편면증착된 웨이퍼의 젖음력 측정에 사용된 솔더는 Sn3Ag9Bi5In, Sn3.5Ag이며, 각각의 용점을 고려하여 각각 240°C, 270°C에서 시험하였다. 이 시편은 한쪽 면만이 증착되었기 때문에 한 면은 솔더에 젖는 반면, 반대면은 비젖음으로 인하여 젖음성 시험시 시편이 솔더표면에 경사 (tilting) 지는 현상이 발생한다. 이 현상은 CCD카메라로 녹화하고, 재생하여 경사지는 각을 측정하였다.

S. M. Hong et. al.은 양면 및 편면 증착 시편 모두, 온도에 따라 젖음곡선 상에서 젖음력이 최대젖음력의 2/3가 되는 지점 ($F2/3$) 에 도달하는 시간인 젖음시간이나 최대젖음력의 증가경향이 대체로 일치한다는 것을 보고하였다. Fig. 3은 편면증착된 시편을 젖음성 시험할 시의 시편과 솔더의 형상을 보인 것이다. 젖음성 시험시에 비젖음면으로 인하여

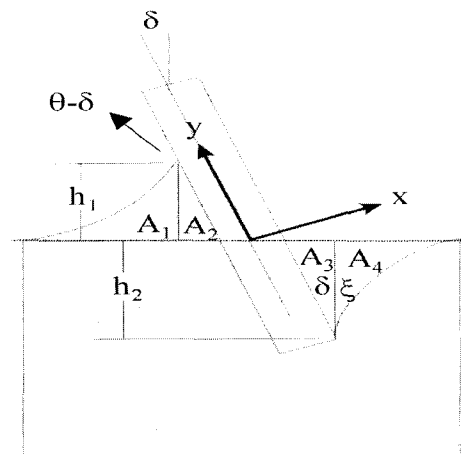


Fig. 3. Meniscus shape of one side coated specimens.

시험편에 경사가 생기는데, 이러한 경사각(tilting angle)을 이용하여 접촉각을 유도하는 식 (1)을 제안하였다.

$$F_s = \omega \gamma \cos(\theta - \delta) + 2\omega \gamma \sin^2\left(\frac{90 - \theta + \delta}{2}\right) \tan \delta - \omega \gamma \cos^2 \delta \tan \delta - \omega \gamma \cos \xi - 2t\gamma - \rho gV \quad (1)$$

단, w =젖음성 시험편의 폭, γ =솔더의 표면장력, θ =접촉각, δ =기울어짐각, ξ =초기접촉각, ρ =솔더의 밀도

솔더와 시험편 사이의 접촉각을 계산해낼 수 있다면, 이는 솔더 결합부의 형상을 예측하는데 중요한 바탕이 될 수 있다.

3. 실험 결과 및 토론

3. 1. 도금된 Cu판의 젖음성 시험

동판상의 도금층의 종류에 따른 세 가지 솔더의 영점시간을 비교하였다. Fig. 4는 각 솔더의 시험온도 (Sn3.5Ag : 270°C, Sn3Ag9Bi5In : 240°C, Sn37Pb : 230°C)에서 도금층의 종류에 따른 영점시간의 변화를 보인 것이다. 각각의 솔더에 대한 Cu시험편의 영점시간은 약 0.9~1.8초 사이이다. Sn도금된 시험편의 영점시간은 Cu시험편의 경우와 비교하여 볼 때 약 1/2 수준으로 낮았는데, 이는 저융점을 갖는 Sn (230

°C)이 젖음성 시험시 용융되어 솔더와의 급속한 상호반응이 일어났기 때문인 것으로 판단된다. Ni 도금된 Cu시험편의 경우에는 영점시간이 Ni를 도금하지 않았을 때와 비슷하였으며, 단 Sn37Pb 솔더의 경우는 0.3초 가량 길어졌다. 이러한 현상의 원인은 Sn37Pb 솔더에 함유되어 있는 Sn의 함량이 본 실험에 사용된 무연솔더들에 비하여 적기 때문이다. Ni 내부에서의 솔더의 확산도(diffusivity)가 Cu 내부에서의 확산도에 비해 더 작기 때문에 상대적으로 Sn의 양이 적게 함유되어 있는 Sn37Pb 솔더가 Ni층의 영향을 가장 크게 받은 것으로 판단되었다. 또한, 무전해 Ni/Au 도금된 Cu시험편의 경우에도 도금되지 않은 Cu시험편의 절반수준의 영점시간을 보이고 있는데, 이는 젖음층으로 사용된 Au의 우수한 젖음특성으로 인하여 영점시간이 크게 감소된 것으로 보인다.

Fig. 5는 도금 종류에 따른 젖음시간의 변화를 보인 것이다. Cu시험편을 이용하여 젖음성시험을 한 경우에는 각 솔더의 젖음시간이 1.2~2.6초 사이였다. 표면도금처리에 따른 변화를 비교하여보면 영점시간과 마찬가지로 Sn도금 및 무전해 Au/Ni 도금시에 젖음시간이 50% 수준으로 감소하였다. 또, 무전해 Ni도금하였을 때는 젖음시간이 20%가량 증가하였다. 이 때에도 Sn3Ag9Bi5In 솔더의 경우에는 무전해 Ni도금에 의하여 일어나는 젖음시간의 감소량이 적었다.

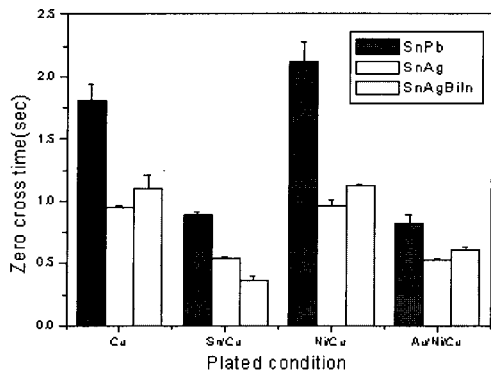


Fig. 4. Effect of plated condition on zero cross time (solder bath temperature : Sn37Pb-230°C, Sn3.5Ag-270°C, Sn3Ag9Bi5In-240°C).

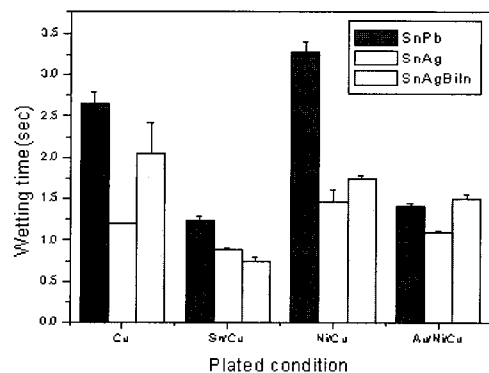


Fig. 5. Effect of plated condition on wetting time (solder bath temperature : Sn37Pb-230°C, Sn3.5Ag-270°C, Sn3Ag9Bi5In-240°C).

Fig. 6은 각 솔더의 시험온도에서 도금층에 따른 평형젖음력의 변화를 보인 것이다. 무전해 Sn도금한 시편은 도금하지 않았을 때의 시편에 비하여 평형젖음력이 10% 가량 증가하였다. 무전해 Ni도금 및 무전해 Au/Ni 도금한 Cu 시편과 Sn3Ag9Bi5In 솔더의 평형젖음력은 Cu 시편위의 평형 젖음력에 비하여 1mN 가량 증가하였으며, Sn3Ag9Bi5In솔더와 Sn37Pb 솔더의 경우에는 감소하였다.

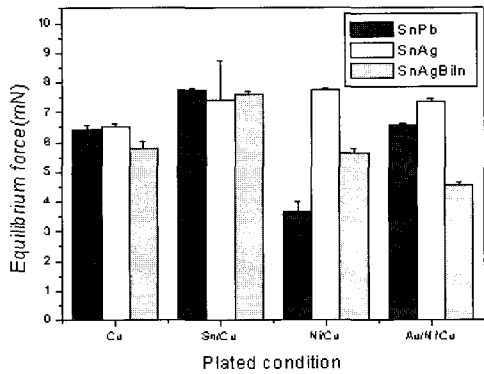
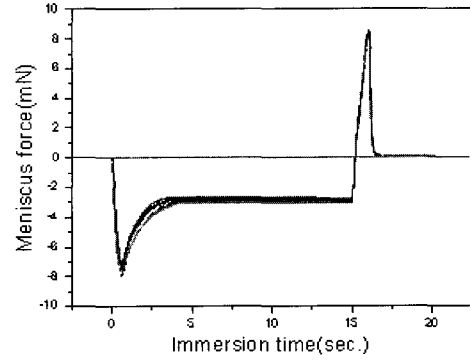


Fig. 6. Effect of plated condition on equilibrium force (solder bath temperature : Sn37Pb-230 °C, Sn3.5Ag-270 °C, Sn3Ag8Bi5In-240 °C).

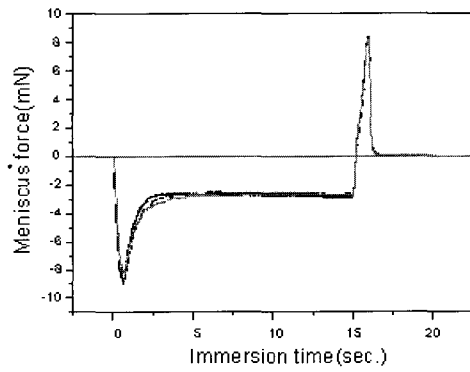
3. 2. 편면 증착된 시편의 젖음성 시험

Fig. 7은 Si 웨이퍼에 UBM 편면증착하여 Sn3Ag9Bi5In 솔더와 Sn3.5Ag솔더의 젖음곡선을 보인 것이다. 시험 온도는 각 솔더의 용점을 고려하여 Sn3Ag9Bi5In 솔더는 240 °C, Sn3.5Ag 솔더는 270 °C로 하였다. Fig. 7 (a)는 Sn3Ag9Bi5In 솔더의 젖음곡선이고, Fig. 7 (b)는 Sn3.5Ag 솔더의 젖음곡선이다. 이 결과는 일반적인 젖음곡선과 다르게 나타난다. 즉, 젖음개시시간은 양면이 모두 젖음면이 되는 Cu 시편의 경우와 거의 동일하게 나타나지만, 이후 젖음이 시작되어 젖음력이 증가하다가 계속 증가하지 못하고 평형젖음력 (F_{eq})이 음의 값을 머문다. 이는 시편의 젖음특성 시험시간인 15초 직후에 큰 양의 값을 갖는 힘으로 인하여 젖음이 전혀 일어나지 않는 비젖음과는 다소 차이를 알 수 있다.

Fig. 8은 편면증착 시편과 Cu 시편의 평형젖음



(a)



(b)

Fig. 7. Results of meniscus force on one side coated Si-wafer (a) Sn3Ag8Bi5In (b) Sn3.5Ag.

력을 비교한 그래프이다. 편면증착한 시편에 대한 Sn3.5Ag의 젖음력은 -2.75mN으로써 Cu시편 (6.5 mN)의 경우보다 약 9.25mN 낮았으며, Sn3Ag9Bi5In 솔더의 젖음력은 -2.86mN으로써 Cu 시편 (5.8mN)에 비하여 약 8.7mN 낮았다. 편면증착된 시편의 경우에는 평형젖음력이 음의 값을 보이지만, Cu시편과 비교할 때 젖음곡선의 형태와 변화경향은 유사하다.

Table 2는 편면증착된 Si 웨이퍼를 사용하였을 때의 경사각을 측정한 결과이다. 이를 접촉각을 구하는 식 (1)에 대입하여 Fig. 9에 그래프로 나타내었다. 전면, 측면, 후면 코팅된 상태를 의미하는 Cu판 위에 젖음성 시험결과 Sn3.5Ag (270 °C) 솔더의 접촉각이 Sn3Ag9Bi5In (240 °C) 솔더의 접촉각에 비하여 1° 가량 높았다. 반면, Si 웨이퍼에 Ni/Cu가 편면

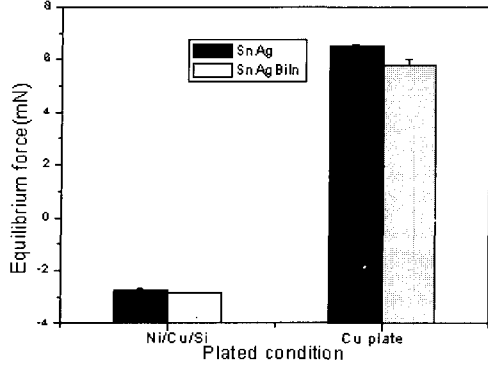


Fig. 8. Effect of plated condition on equilibrium force (sample : one side UBM coated Si-wafer, solder bath temperature : Sn3.5Ag-270°C, Sn3Ag8Bi5In-240°C).

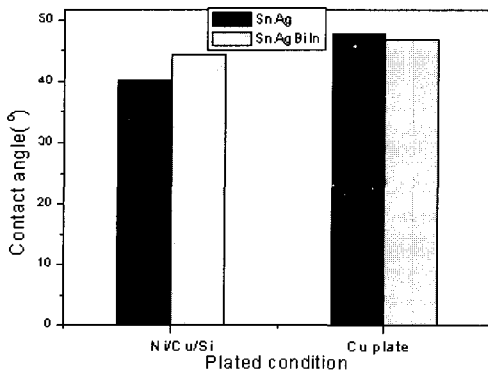


Fig. 9. Effect of plated condition on contact angle (sample : one side UBM coated Si-wafer, solder bath temperature : Sn3.5Ag-270°C, Sn3Ag8Bi5In-240°C).

Table 2. Tilting angle of one side coated Si-wafer on solders.

	Mean (°)	Standard deviation
Sn3.5Ag	1.42	0.08367
Sn3Ag8Bi5In	1.7	0.36515

증착된 시편위의 Sn3Ag9Bi5In 솔더의 접촉각은 약 45°로써 약 40°의 접촉각을 보인 Sn3.5Ag 솔더에 비하여 5°가량 높은 값을 보였다. 이는 Ni/Cu/Si UBM을 사용한 플립칩 패키지에 있어서 Sn3Ag9Bi5In 솔더가 Sn3.5Ag 솔더에 비하여 더 큰 접촉각으로 솔더링 접합부가 형성됨을 의미한다.

4. 결 론

기판 도금 상태에 따른 중온계 솔더인 Sn3Ag9Bi5In 솔더의 젖음특성을 젖음특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cu 기판에 Sn, Au/Ni 도금한 시편의 젖음시간 및 영점시간은 도금하지 않았을 때보다 낮았고, Ni 도금한 Cu 기판의 경우에는 도금하지 않았을 때보다 높았다.

2) Sn3Ag9Bi5In 솔더를 240°C에서 편면 UBM 증착된 Si 웨이퍼에 솔더링 하였을 때의 접촉각은 약 45°로써 Sn3.5Ag 솔더에 비하여 5°가량 높았다. 이로부터 Ni/Cu UBM을 사용한 플립칩 패키지에 있어서 Sn3Ag9Bi5In 솔더가 Sn3.5Ag 솔더에 비하여 더 큰 접촉각으로 솔더링 접합부를 형성하였음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 과학재단 (R01-2000-00227) 의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Yang, R. W. Jr. Messler, and L. E. Felton : J. Electronic. Mater., 23 (1994) 765
2. D. R. Flanders, E. G. Jacobs and R. F. Pinizzotto : J. Electronic. Mater., 26 (1997) 883
3. 김문일, 신규식, 정재필 : 대한용접학회지, 19 (2000) 15
4. 홍순민, 박재용, 김문일, 정재필, 강춘식 : 대한용접학회지, 18 (2000) 74
5. Won-Kyoung Choi and Hyuck-Mo Lee : J. Electronic Mater., 28 (1999) 1251