

Sn-Zn계 무연 솔더접합부의 전단강도와 미세구조

김 경 섭* · 양 준 모** · 유 정 희***

*여주대학 전자학과

**하이닉스 반도체 메모리연구소

***한국전자통신연구원

Microstructures and Shear Strength of Sn-Zn Lead-free Solder Joints

Kyung-Seob Kim*, Jun-Mo Yang** and Chong-Hee Yu***

*Department of Electronic Eng., Yeojoo Institute of Technology, Yeojoo 469-705, Korea

**Memory R&D Division, Hynix Semiconductor Inc., Icheon 467-701, Korea

***Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

Abstract

Microstructure and shear strength of Sn-Zn lead-free solders and Au/Ni/Cu UBM joint under thermal aging conditions was investigated. The samples were aged isothermally at 100°C and 150°C for 300, 600, and 900 hours. The IMCs(Intermetallic Compound) at the interface between solder and UBM were examined by FESEM and TEM. The results showed that the shear strength was decreased with aging time and temperature. The solder ball with high activated RA flux had about 8.2% higher shear strength than that of RMA flux. Poor wetting and many voids were observed in the fractured solder joint with of RMA flux. The decreased shear strengths were caused by IMC growth and Zn grain coarsening. Zn reacted with Au and then was transformed to the β -AuZn compound. Although AuZn grew first, γ -Ni₅Zn₂₁ compounds were formed with aging time. The layers indicated by Ni₅Zn₂₁(1), (2), and (3) were formed with the thickness of ~0.7 μ m, ~4 μ m, and ~2 μ m, respectively.

* Corresponding author : kkseob@mail.yeojoo.ac.kr

(Received October 4, 2003)

Key Words : Sn-Zn, Lead-free solder, Intermetallic compound, Flux, Aging

1. 서 론

오늘날에는 전자부품의 소형화, 경량화 및 고기능의 경향으로 발전하고 있으며, 지구 환경오염에 대한 관심이 커지면서 납의 유해성에 대한 우려가 높아지고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 납이 첨가되지 않은 무연솔더 개발에 대한 많은 노력들이 행해지고 있다^{1,2)}. 최근에 무연솔더로서 추천되어지는 다양한 솔더들 사이에서 Sn-Zn계 솔더는 Sn-Ag계 솔더와 비교하여 용융온도가 낮고, Sn-Pb 공정솔더의 융점과 비슷하다는 등의 이유로 Sn-Pb 공정솔더의 대체후보로 주목

받고 있다. Sn-Zn계 솔더는 기존의 생산라인이나 전자부품의 교체없이 사용할 수 있고, Zn이 저가의 금속이므로 Sn-Zn계 솔더 제조의 경제적인 면에서 우위를 차지할 수 있다. 그러나 Zn은 활성이 큰 금속이기 때문에 실용상의 취급이 종래의 Sn-Pb 공정솔더 보다 쉽지는 않다. 더욱이 젖음성의 저하, 산화, 접합부에서 발생하는 기공(void)의 제어, 플로우 솔더링에의 대응 등 남아있는 문제가 많다³⁻⁶⁾. Sn-Zn 솔더 접합부의 신뢰성에 관해서도 각종 실험이 실시되어 열 피로 수명등의 평가가 이루어지고 있으나 종합적이고 체계적인 연구는 부족한 실정이다. Sn-Zn 솔더의 계면 반응은 일반적인 Sn-base 솔더의 반응과는 달리 Au-Zn, Cu-Zn,

Ni-Zn의 이원계 금속간 화합물(intermetallic compound, IMC)이 UBM(Under Bump Metallurgy)과 실험조건에 따라 형성된다. 또한 시효온도와 시간에 따라 금속간 화합물은 두께의 변화뿐만 아니라 형상의 변화가 있음이 보고되었다⁷⁻¹²⁾.

본 연구에서는 저융점 Sn-Zn계 무연솔더를 CSP(Chip Scale Package) 패키지에 리플로우 솔더링한 후 등온시효 처리에 따른 전단강도를 측정하였고, Au/Ni/Cu UBM 구조에서 금속간 화합물의 성장반응과 미세조직을 관찰하였다. 또한 플럭스 종류에 따라 전단강도와 Sn-Zn계 솔더접합부에 미치는 영향도 분석하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 샘플은 CSP 288 I/O(Input/Output)이며, 패키지의 외관 크기는 13×13mm이고, 두께는 1mm이다. 솔더 볼의 크기는 지름이 0.3±0.01mm이고, 랜드 패드는 0.38±0.05mm이며, 피치는 0.5mm이다. UBM 구조는 Au(0.5μm)/Ni(10~15μm)/Cu(22~32μm)를 전해도금법으로 제조하였다. 또한 플럭스에 대한 영향을 비교하기 위해, Zn용 RA(Rosin Activated) 플럭스(ZA650: Nihon genma)와 BGA/CSP용 RMA(Rosin Mildly Activated) 플럭스(390DH3LV: Alpha metal)로 구분하여 패키지를 제조하였다. 실험에 사용된 두 종류 무연솔더에서 Sn-8Zn-3Bi(wt%, 이하 wt%를 나타냄)의 고상선은 187°C, 액상선은 197°C이며, Sn-7Zn의 고상선은 199°C, 액상선은 201°C이다. Table 1에 플럭스의 물성을 나타내었다. 리플로우 장비는 적외선·열풍 혼합 방식으로 전체 리플로우 시간은 5분이고, 컨베이어 속도는 0.55m/min이다. 최고 온도는 Sn-8Zn-3Bi는 230±5°C, Sn-7Zn은 240±5°C에서 각각 10초, 액상 상태 유지시간은 60초로 설정하였다.

온도와 시간에 따른 전단강도와 IMC의 성장 변화를 비교하기 위해 시효온도는 100°C와 150°C로 구분하였고 0, 300, 600, 900시간 동안 시효처리 한 후에 전단강도를 측정하였다. 전단강도 측정은 system 552(ROYCE)를 사용하였으며, 팁(tip)의 이동속도는 0.3mm/s, 팁의 높이는 솔더 마스크 표면으로부터 3.0

μm로 하였다. 전단강도 값은 조건마다 2개의 시편에서 각각 30개의 솔더볼을 실험하였고, 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 사용하였다. 솔더 접합 단면을 절단한 후 시편의 단면을 0.05μm Al₂O₃ 분말을 사용하여 미세 연마하고, 광학현미경과 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy: S-4700)을 이용하여 솔더접합부의 조직을 관찰하였다. IMC층에 대한 미세 분석은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하여 수행하였다. TEM 시료는 시편에 W를 증착하고, Ga⁺ 이온을 source로 한 가속전압 30keV FIB(Focused Ion Beam)를 사용하여 가공하였으며, 100pA 빔 전류를 갖는 Ga⁺ 이온 빔을 이용한 미세 밀링을 통하여 박막의 시료를 제조하였다. FIB 시료 가공은 MC-100(MICRION)을, TEM은 JEM-2010UHR(JEOL)을 이용하여 가속전압 200keV에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 두 종류 무연솔더에 대해 시효 온도와 시간에 따른 전단강도 값의 변화를 나타내었다. 시효온도 150°C에서 Sn-8Zn-3Bi의 전단강도 값은 시효처리 이전의 427gf에서 900시간 시효처리 후에는 그 값이 382gf으로 11% 정도가 감소하였다. Sn-7Zn의 경우에는 270gf에서 223gf으로 감소하여 같은 시간의 시효처리로 18% 정도가 감소하였다. 시효온도 100°C 처리 후에 측정된 전단강도 값은 Sn-8Zn-3Bi 솔더의 경우 시효처리 이전의 값과 비교해서 0.5%, Sn-7Zn은 12%가 감소하였다. 결론적으로 전단강도 값은 무연솔더의 조성과 무관하게 시효온도와 시간의 증가에 따라 그 값이 감소하는 경향을 보였다. 또한 시효온도가 높

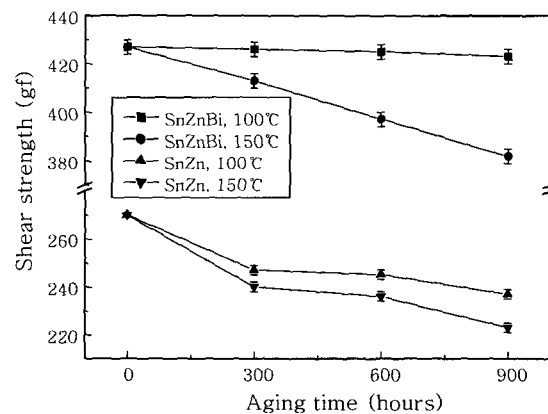


Fig. 1 Relation between aging times and shear strengths on various aging temperatures and lead-free solders

Table 1 Material properties of fluxes

Flux	Viscosity (Pa·s)	Solid content (mass%)	Flux activity
390DH3LV	28.5	16	RMA
ZA650	50~90	65	RA

을수록 전단강도 값의 감소가 크게 나타났다. 두 종류 무연솔더를 비교하면 시효 이전의 전단강도 값은 Sn-8Zn-3Bi에서 높게 측정되었고, 900시간 시효처리 후 전단강도 값의 감소 정도는 Sn-7Zn에서 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 Sn-8Zn-3Bi는 솔더조성에 첨가된 Bi로 인해 Sn-7Zn보다 높은 전단강도 값을 보인 것으로 판단된다.

Fig. 2는 Sn-8Zn-3Bi에서 시효처리 이전과 900시간 시효 후 측정된 전단강도와 변위 곡선을 나타냈다. 솔더 볼을 형성시키기 위해 리플로우 공정만을 거친 시효처리 이전의 시편에서는 솔더의 연성으로 변위량이 많이 발생하였고, 900시간 시효 후의 시편은 IMC의 성장과 결정립의 조대화로 변위량이 약 29% 감소하였다.

Fig. 3은 전단시험된 파면의 형상을 나타낸 것이다. Sn-7Zn으로 시효 이전의 솔더파면에서는 딴플(dimple) 형태의 연성파괴를 보였고, 900시간 시효처리된 솔더 파면은 IMC 성장 및 입계 조대화로 인하여 전반적으로 연성파괴에서 취성파괴로 전이됨을 알 수 있었다.

Fig. 4 (a)는 Sn-8Zn-3Bi에서 시효 이전의 파면으로 연성파괴이며 접선의 영역에서 국부적으로 취성파괴가 관찰되었고, Fig. 4 (b)는 150°C에서 900시간 시효 후 시편의 파면으로 EDS 분석결과 Ni 성분과 함께 미량의 Au가 검출되었고, 시효효과에 의한 취성파괴가 관찰되었다.

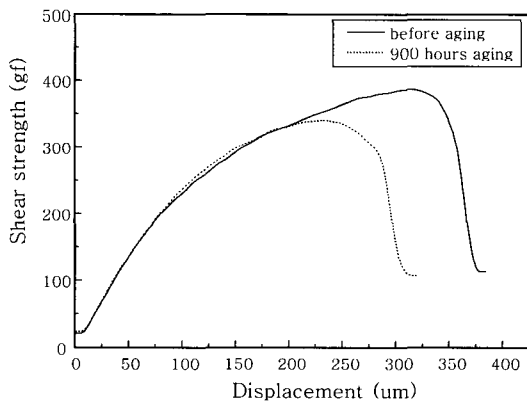


Fig. 2 Shear strength-displacement curve of a solder joints

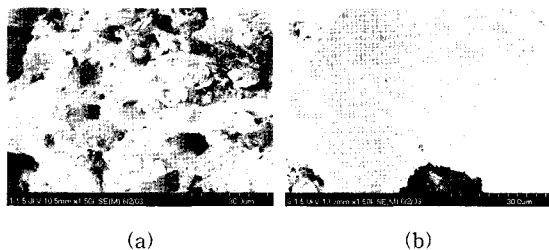


Fig. 3 Fractured surfaces of Sn-7Zn solder joints (a) before aging (b) after aging 150°C, 900 hours

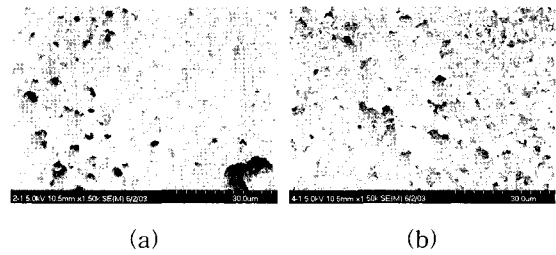


Fig. 4 Fractured surfaces of Sn-8Zn-3Bi solder joints (a) before aging (b) after aging 150°C, 900 hours

Sn-Zn계 솔더는 젖음성이 나쁘며, 브릿지, 기공 등의 결함이 발생한다고 보고되었다⁹⁾. Fig. 5에 RMA와 RA 플럭스를 적용하여 플럭스 변화에 따른 영향을 관찰하였다. Fig. 5 (a)와 같이 RMA 플럭스를 적용한 솔더파면에서는 중앙에 기공과 불완전 용융된 솔더 영역이 다수 관찰되었다. 그러나 RA를 사용한 Fig. 5 (b)의 솔더 파면에서는 기공과 불완전 용융상태가 거의 발생하지 않았다. RA 플럭스는 고활성의 성분이 포함되어 솔더와 UBM과의 젖음성을 향상시킨 것으로 판단된다. 이와 같이 젖음성이 향상된 결과는 Fig. 6의 시효처리 이전의 전단강도 값의 비교에도 보였으며, RA 플럭스가 RMA 플럭스에 비해 약 8.2% 높은 전단강도 값을 나타내었다. 그래프에서 나타난 계단 형태의 전단

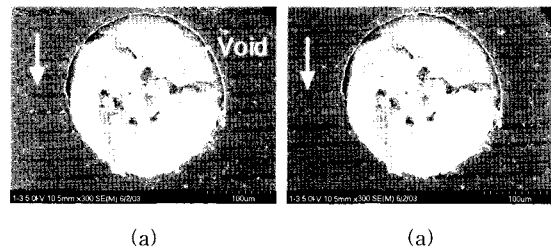


Fig. 5 Fractured surfaces of a sheared solder ball before aging of Sn-7Zn (a) RMA (b) RA

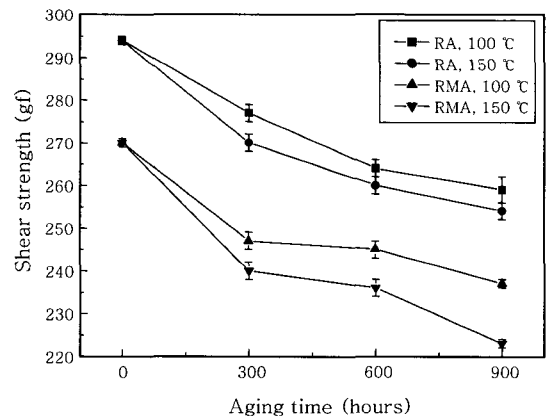


Fig. 6 Relation between aging time and shear strength of variable fluxes

강도 값은 솔더 파면에서의 기공과 일부 영역에서 용융 반응이 불완전하여 나타난 결과로 판단된다.

Fig. 7과 Fig. 9는 150°C 분위기에서 시효 전후에 솔더의 단면 형상을 관찰한 것이다. 솔더는 밝은 회색의 Sn을 모상으로 해서 어두운 회색의 Zn이 분산된 조직을 나타내고 있다. 두 종류 솔더내의 Zn상은 시효 시간이 경과할 수록 상의 크기가 성장하였으나, Zn의 형

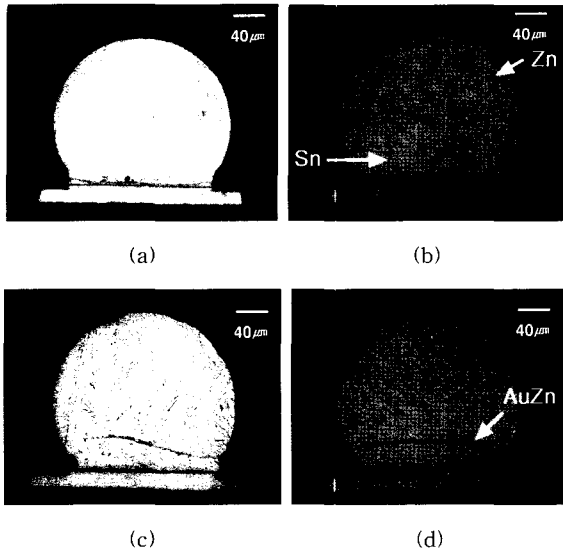


Fig. 7 Cross sectional micrographs of solder joints (a) Sn-7Zn, 0 hour (b) Sn-7Zn, 900 hours (c) Sn-8Zn-3Bi, 0 hour (d) Sn-8Zn-3Bi, 900 hours

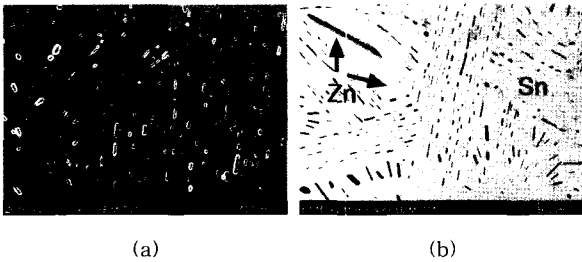


Fig. 8 Micrographs of Sn phase after aging at 150°C for 300 hours (a) Sn-7Zn (b) Sn-8Zn-3Bi

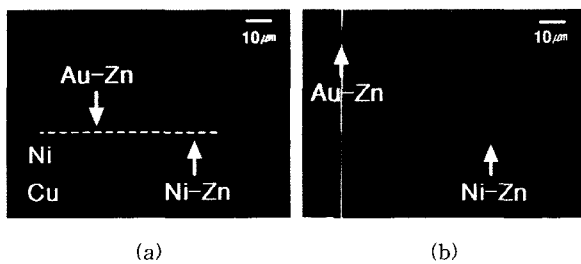


Fig. 9 Higher magnification micrograph images in interfacial reaction of solder and UBM after aging at 150°C for 900 hours (a) Sn-7Zn (b) Sn-8Zn-3Bi

상은 솔더 조성에 따라 차이를 보였다. Fig. 8과 같이 시효처리 900시간에서 Sn-8Zn-3Bi 솔더는 작은 세포질(cellular) 모양과 조대화된 침상(needle)의 Zn이 혼재되어 관찰되었다. 그러나 Sn-7Zn 솔더에서는 900 시간에서도 침상 구조의 성장없이 세포질 모양의 Zn만이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 Sn-8Zn-3Bi 솔더는 고상과 액상의 공존영역이 존재하기 때문에 응고과정에서 공정성분에 가까운 Sn-7Zn 솔더보다도 Zn의 성장이 용이한 것으로 판단된다.

산화방지막으로 형성된 Au는 리플로우 동안 액상 솔더내부로 빠르게 용해되기 때문에 Ni과 Zn이 반응하여 계면에는 Ni-Zn IMC를 형성한다. 또한 솔더하부의 띠형상의 화합물은 TEM-EDS 분석결과 Au:Zn=47.4:52.6(at%)의 성분비를 가진 Au-Zn IMC로 확인되었다. 솔더 중의 초기조직 중에 보였던 Zn은 시효 시간이 경과할수록 IMC들의 성장으로 주변의 Zn이 고갈되어, Sn만의 영역이 존재하였다. 이러한 Sn 영역은 시효 시간이 경과할 수록 점차 넓게 확대되었다. Sn-8Zn-3Bi솔더에서 Au-Zn은 150°C, 900시간 시효 처리에서 4.2~5.0µm 두께로 성장하고, Ni-Zn은 초기 0.5~0.8µm 두께에서 150°C, 900시간 시효처리 과정을 거치면서 11.0~12.5µm 두께로 성장하였다. 또한 Sn-7Zn솔더에서 형성된 Ni-Zn IMC는 Sn-8Zn-3Bi 보다 적은 6.5~7.2µm 정도 성장하였다. 이와 같이 Sn-Zn계 솔더에서 Ni-Zn IMC가 먼저 형성되는 것은 Sn에 고용되지 않은 반응성 높은 Zn이 Sn 주변부에 있다 Sn보다 빠르게 Ni과 반응하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 10과 11은 Sn-8Zn-3Bi 솔더에서 600시간 시효처리된 UBM/솔더 계면에서의 SEM과 TEM 관찰 결과를 나타낸 것으로, 솔더와 IMC층의 형성이 명확하게 관찰되었다. 회절상 분석 결과 Au와 Zn의 반응으로 형성된 IMC는 AuZn(cubic phase, S.G.: Pm3m, JCPDS 30-0608)으로 확인되었다. 또한 Ni과 Zn의 반응으로 Ni-Zn(1), Ni-Zn(2), Ni-Zn(3) 세개의 층으로 형성된 IMC는 γ -Ni₅Zn₂₁(cubic phase, JCPDS 06-0653)로 판명되었다. 각각의 층은 0.7µm, 4.0µm, 2.0µm 두께로 형성되었다. Shimozaki⁷⁾의 보고에 의하면 γ 상이 관찰된 것은 고온에서 충분한 열처리를 거쳐야 δ 가 형성되며, 초기 상태에서는 γ 상만의 형성한다고 보고되고 있다. 이러한 결과는 본 실험에서 사용된 솔더볼의 Zn 조성이 10% 이내에서는 Zn 벌크(bulk) 시편보다 훨씬 늦게 Ni과 Zn이 반응함을 의미한다. 이들 3개의 층은 γ'' (78~79 at%Zn), γ''' (80.5~82at%Zn), γ' (84~85 at%Zn)의 성분비를 가진 것

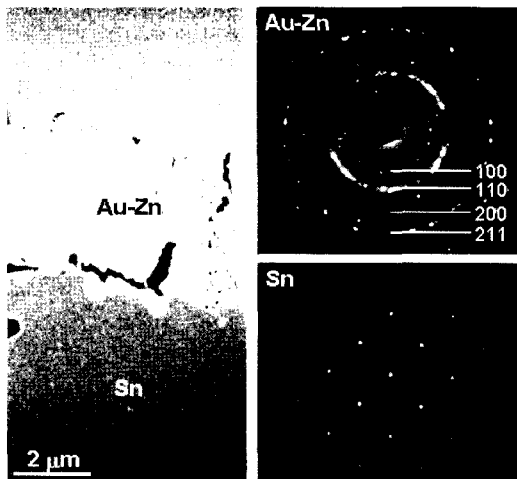


Fig. 10 SEM image and electron diffraction patterns showing interfacial reaction of Au and Zn(Sn-8Zn-3Bi)

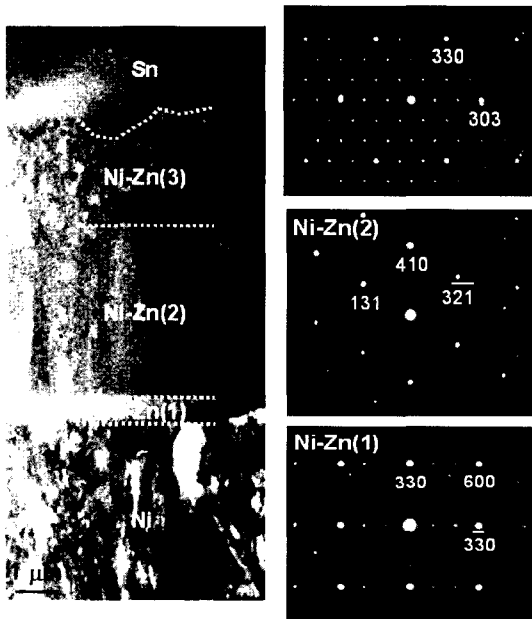


Fig. 11 TEM image and electron diffraction patterns showing interfacial reaction of Ni and Zn(Sn-8Zn-3Bi)

으로 보고되었다⁸⁾. 특히 상부의 Ni-Zn(3)은 조대화가 우선적으로 진행되고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Sn-Zn계 무연솔더와 플럭스의 종류를 변화시켜 CSP 패키지에 리플로우 솔더링한 후 100℃와 150℃ 분위기에서 시효처리하여, Au/Ni/Cu UBM과 솔더의 전단강도를 측정하였다. 또한 솔더접합부 계면에 형성되는 IMC의 성장반응과 미세조직을 관찰하여 다음과

같은 결론을 얻었다.

1) 무연솔더의 조성과 무관하게 시효 온도와 시간이 증가함에 따라 전단강도 값은 감소하였다.

2) Ni-Zn IMC는 초기 0.5~0.8 μ m에서 150℃, 900시간의 시효처리 과정을 거치면서 11.0~12.5 μ m의 두께로 성장하였다.

3) 접합계면부에서 리플로우 초기에는 솔더쪽으로 β -AuZn IMC가 형성되고, 시효처리 시간의 증가에 따라 Ni과 Zn의 반응으로 3개층으로 나뉜 γ -Ni₅Zn₂₁가 Ni층 쪽으로 성장하였다.

4) AuZn는 150℃, 900시간 시효처리에서 4.2~5.0 μ m 두께로 성장하였다. 또한 시효시간이 증가함에 따라 IMC 주변에 형성된 Zn-rich상의 소모로 Sn만이 존재하는 영역이 점차 확대되었다.

5) 두 종류 모두 솔더내부에 세포질 모양의 Zn상이 형성되었고, Sn-8Zn-3Bi에서는 조대화된 침상 모양의 Zn도 함께 관찰되었다.

6) RA 플럭스가 RMA 플럭스에 비해 약 8.2% 높은 전단강도 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M. Abtey, G. Selvaduray : Lead free solders in Microelectronics, Materials Science and Engineering, **27** (2000), 95-141
2. Evaluations of Interconnect Reliability with Sn-Zn Solder Balls, Hitachi Metals, Ltd, 2003
3. J. Glazer : Microstructure and Mechanical Properties of Pb-free Solder Alloys of Low-cost Electronic Assembly, Electronic Materials, **23-8** (1994), 673-700
4. M. Date, K. Sato and T. Kuboi : Practical Use of Lead-Free Tin-Zinc-Aluminum (Sn-Zn-Al) Solder, Fujitsu, **54-2** (2003), Hitachi Metals Technical Review, 154-160
5. K. Zeng, K.N. Tu : Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology, Materials Science and Engineering, **38** (2002), 55-60
6. Takeshi Abe, Shioji Sawada : Interface Reaction of the Sn-8Zn-3Bi Solder, Jpn. Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (2002), 283-288
7. Toshitada Shimozaki, Masami Onishi : Study on Reaction Diffusion in the Nickel-Zinc System, The Japan Institute of Metals, **42** (1978), 402-409
8. Toshitada Shimozaki and Masami Onishi : On the Reversed Concentration Layer Formed in Ni-Zn Reaction Diffusion Couples, The Japan Institute of Metals, **45-11** (1981), 1221-1222
9. Shohji Ikuo, Nakamura Takao : Microstructure and Mechanical Properties of Lead-free Sn-Zn Alloy/Cu Joints, Jpn. Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (2002), 289-294

10. K. H. Prakash, T. Shitharan : Interface Reaction between Copper and Molten Tin-lead Solders, *Acta mater.*, **49** (2001), 2481-2489
11. Shan-Pu Yu, Moo-Chin Wang : Formation of Intermetallic Compounds at Eutectic Sn-Zn-Al Solder/Cu Interface, *J. Mater. Res.*, **16** (2001), 76-82
12. Chin-Ming Chen and Sinn-Wen Chen : Electromigration Effect Upon the Zn/Ni and Bi/Ni Interfacial Reactions, *Journal of Electronics Materials*, **29-10** (2000), 1222-1228