

## 액상 Au-Sn 솔더와 Ni 기판의 계면현상에 대한 고찰

김성수 · 김종훈 · 정상원 · 이혁모\*

한국과학기술원 신소재공학과 전자패키지재료연구센터

### Interfacial Microstructure Evolution between Liquid Au-Sn Solder and Ni Substrate

Sung Soo Kim, Jong Hoon Kim, Sang Won Jeong and Hyuck Mo Lee\*

Department of Materials Science and Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology Kusiong-Dong 373-1,

Yusung-Gu Taejon, Korea 305-701

**초 록:** 공정 Au-20Sn 솔더합금을 솔더링 시간과 온도를 달리하여 Ni위에서 솔더링하였다. 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 계면에 생성된 IMC의 조성, 상, 모양에 대해 조사하였다. 계면에는  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}_2$  와  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}$  의 두 가지 IMC가 생성되었다. 그 중 첫 번째 생성된 IMC인  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}_2$  상은 솔더링 온도에 따라 모양의 변화가 관찰되었다. 이러한 모양의 변화로 인한 확산통로수의 변화는 모든 솔더링 온도에서 거의 비슷한 IMC두께를 가지도록 한다. IMC,  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}_2$  상의 모양변화는 온도 증가에 의한 생성엔탈피의 감소 때문인데, 이는 Jackson's parameter로써 잘 설명될 수 있다.

**Abstract:** Eutectic Au-20Sn(compositions are all in weight percent unless specified otherwise) solder alloys were soldered on the Ni substrate with various time and temperature. The composition, phase identification and morphology of intermetallic compounds(IMC) at the interface were examined using Scanning Electron Microscopy(SEM). There were two types of IMCs,  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}_2$  and  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}$  at the interface. The transition in morphology of  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}_2$  has been observed at 300~400°C. The morphology transition of  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}_2$  is due to the decrease of enthalpy of formation of  $(\text{Au,Ni})_3\text{Sn}_2$  phase and has been explained well by Jackson's parameter with temperature. Because the number of diffusion channel is different at each soldering temperature, IMC thickness is nearly same at all temperature.

**Keywords:** eutectic Au-Sn, intermetallic compound, morphological transition, Jackson's parameter, Au-Ni-Sn system

### 1. 서 론

인간에 대한 납의 유해성은 잘 알려져 왔다. 최근 전자제품의 소비가 증가함에 따라, 납에 의한 환경오염이 심각해지고 있다. 이에 따라 많은 나라에서 전자제품에 사용되는 솔더에서 납을 제거하기 위한 노력을 많이 기울이고 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한

노력은 공정 Pb-Sn 솔더를 Pb-free 솔더로 바꾸는 것에 국한되어왔다. 현재 공정Pb-Sn 솔더를 대체할 수 있는 Pb-free 솔더는 많이 개발이 되었지만 고온용 high Pb 솔더를 대체할만한 Pb-free 솔더는 전무한 실정이다. 고온의 용점을 가지는 Au-Sn (280°C), Au-Ge(361°C), Au-Si(363°C) 중에서 공정 Au-Sn 솔더는 Fig. 1에서 보는 것 처럼 280°C의 적

\*Corresponding author  
E-mail: hmlee@kaist.ac.kr

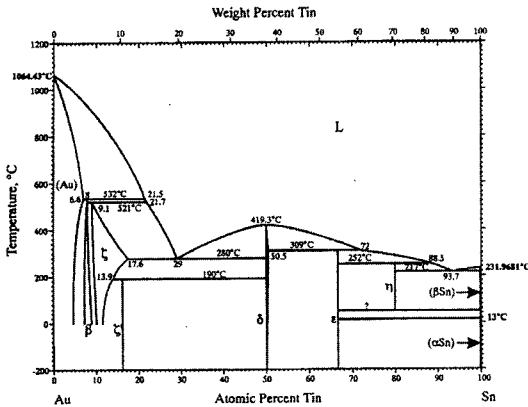


Fig. 1. Au-Sn binary phase diagram<sup>5)</sup>.

절한 용점을 가지며, 현재 optoelectronic packaging에서 무플럭스 공정을 통해 칩을 접착하는(die attach) 물질로써 사용되어지고 있다. 이러한 공정 Au-Sn 솔더는 매우 우수한 열적, 전기적 전도를 가지며 부식 및 열 피로에 매우 강한 성질을 지니고 있다.

현재까지 공정 Au-Sn 솔더의 UBM으로서 Ti/Pt 계가 주로 사용되어 왔다. 이 UBM 계는 솔더링시 Pt와 Sn의 활발한 반응으로 인해 계면에 PtSn 이나 PtSn<sub>4</sub>같은 IMC(Intermetallic compound)를 두껍게 성장시키게 된다<sup>3,4)</sup>. 이로 인해 Fig. 1<sup>5)</sup>에서 솔더내의 Au-Sn비율이 달라지게 되어 계면에 불균일하게 형성되고 결국에는 잔류응력 및 외부에서 가해지는 응력으로 인하여 패키지의 신뢰성에 좋지 못한 결과를 가져온다. 따라서 기존의 Pt를 대체할 UBM 재료에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 그 중 Ni은 다음과 같은 이유로 인해 Pt 확산 방지막을 대체하기에 적합한 재료이다. Fig. 2의 Au-Ni 상태도<sup>5)</sup>는 350°C 이하에서 Au내의 Ni의 고용도가 매우 제한적이며, 특히 100°C 이하에서는 Au와Ni가 서로 고용되지 않음을 보여준다. 또한 Pt와는 반대로 Ni은 Sn을 포함한 솔더내로 매우 느리게 녹아 들어가며<sup>6)</sup>, Cr이나 Pt같은 barrier metal보다 우수한 열적, 전기적 전도성을 가진다<sup>7)</sup>. 본 연구에서는 솔더링시 Au-Sn솔더와 Ni 기판 사이에서 생성된 IMC의 미세구조 변화를 시간과 온도에 따라 조사하였다.

2. 실험방법

공정조성의 Au-20Sn 솔더합금(녹는점 280°C)은

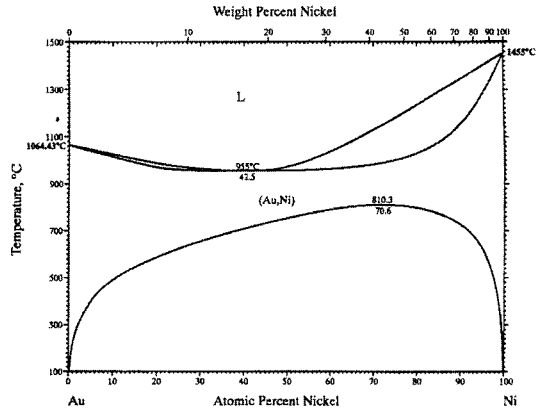


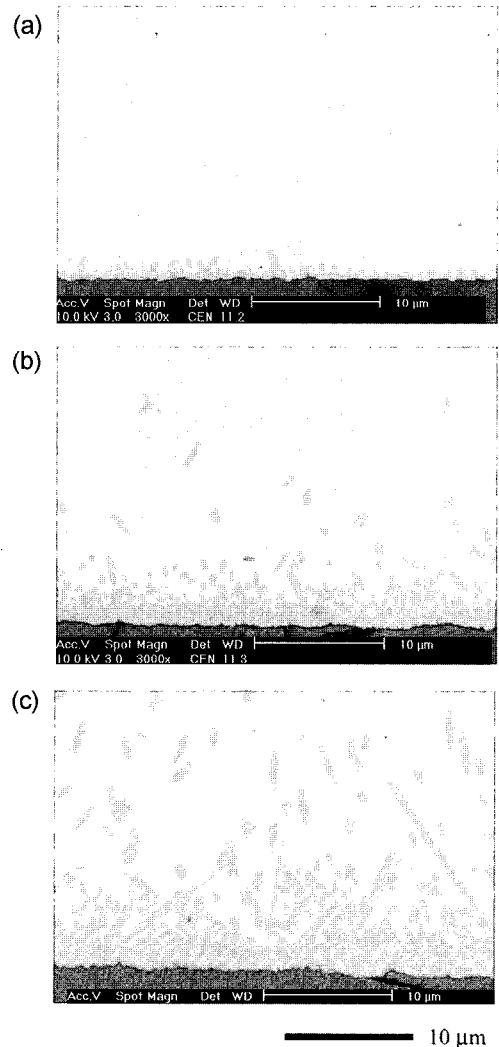
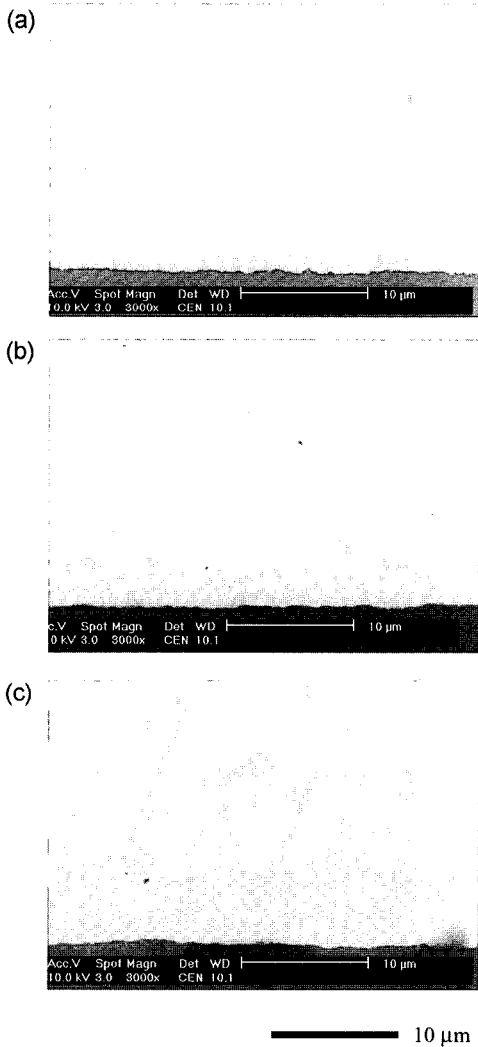
Fig. 2. Au-Ni binary phase diagram<sup>5)</sup>.

순도 99.9%이상의 순수한 금과 주석 금속으로부터 제조하였다. 조성에 해당되는 솔더합금의 시편들은 진공상태의 quartz 관내에 밀봉하였고 이 밀봉된 시편들은 800°C에서 기계적으로 섞어주면서 용융시켰다. 이 용융된 액체 금속은 직경 0.5 mm의 크기를 가지는 구멍을 통해 빠져나오면서 막대 형태로 만들며 수냉하였다. 이렇게 주조된 시편들을 길이 1.1 mm로 자른 후, 320°C의 실리콘 오일에 넣어 750 μm의 직경을 가지는 솔더볼 합금으로 제조하였다. 솔더링시 젖음거동을 살펴보기 위하여 300°C, 350°C, 400°C에서 솔더링 시간을 1분에서 32분까지 변화시키면서 RMA(rosin mildly activated) flux을 도포하여 솔더링하였다. 기판은 Ni 판(순도 99.9% 이상, 두께 0.5 mm)을 사용하였으며, 표면의 거칠기를 일정하게 하기 위하여 0.1 μm의 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 아세톤과 알코올 용액 내에서 초음파 세척하였다. 솔더링한 시편은 곧바로 수냉하였고, 시편의 중심부분을 기판에 수직으로 절단하고 diamond paste 0.25 μm까지 연마하여, 그 단면을 조사하였다. 계면은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)의 후방 산란 전자 (Back Scattered Electron, BSE) detector를 사용하여 10 kV의 가속 전압을 가하여 관찰하였다. IMC조성은 20 kV에서 동작하는 Energy dispersive X-ray(EDX) 분석에 의하여 측정하였다. 전자빔의 공간해상도(spatial resolution)는 직경 1 μm였고, 조성은 IMC의 중앙 지점을 측정한 평균값으로 표시하였으며, IMC두께는 면적을 폭으로 나눈 평균값으로 측정되었다.

### 3. 결과 및 고찰

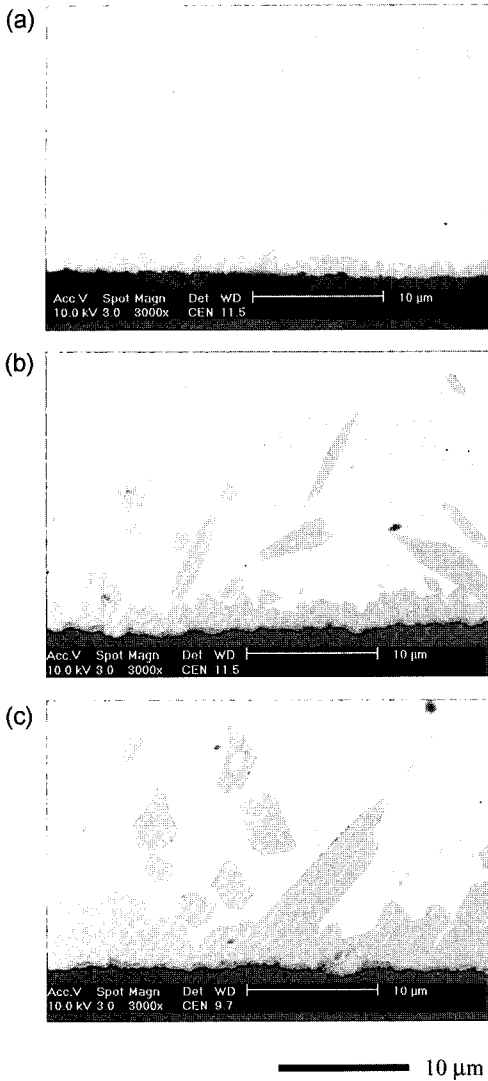
Fig. 3-5은 공정 Au-Sn 솔더와 Ni기판 사이에서 생성된 IMC의 솔더링 시간과 온도에 따른 모양 변화를 보여준다. 솔더와 기판 사이의 계면에 IMC가 생성되었음을 확인할 수 있다. 생성된 계면 IMC는 솔더링 초기에는 얇은 층상(layer) 형태로 존재하지만 솔더링 시간이 증가함에 따라 불규칙하고 거칠은 형태를 보이게 되며 솔더 내부에 떠

올라있는 IMC도 관찰된다. 그러나 여러 단면의 관찰 결과 거친 형태의 계면 IMC층과 솔더 내부에 떠오른 것처럼 보이는 IMC는 실제로 연결된 것으로서, Ni 기판 위에 생성된 봉상 형태의 여러 IMC 입자가 모여서 계면 부분에서는 층상 형태로 보이며 그 중 길게 솔더 방향으로 성장한 몇몇 IMC 입자가 시편의 제작 과정 중 잘려져 솔더 내부에 떠오른 것처럼 관찰되는 것으로 추정된다. Fig. 3-5에서 관찰되는 바와 같이 생성된 계면 IMC는 솔



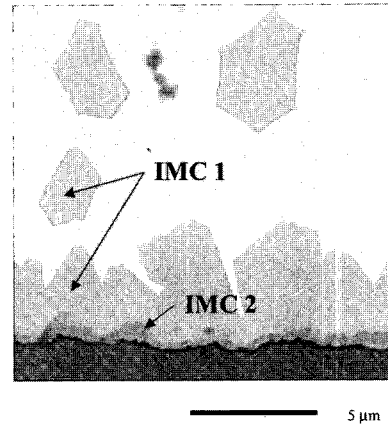
**Fig. 3.** BSE images of cross sections of interfacial IMC formed between the eutectic Au-20Sn and Ni soldered at 300°C for (a) 1 min, (b) 8 min and (c) 32 min.

**Fig. 4.** BSE images of cross sections of interfacial IMC formed between the eutectic Au-20Sn and Ni soldered at 350°C for (a) 1 min, (b) 8 min and (c) 32 min.



**Fig. 5.** BSE images of cross sections of interfacial IMC formed between the eutectic Au-20Sn and Ni soldered at 400°C for (a) 1 min, (b) 8 min and (c) 32 min.

더링 시간이 증가함에 따라 두께가 점점 두꺼워지는 것을 알 수 있다. 또한 봉상 형태의 IMC는 솔더링 온도가 증가함에 따라 상대적으로 가늘고 긴



**Fig. 6.** BSE image of cross section of IMC soldered at 400°C during 32min.

모양에서 두껍고 짧은 모양으로 변하게 된다. 이러한 형상 변화는 본 논문의 뒷부분에서 고찰하겠다.

Fig. 6 에서 솔더내부는 lamellar구조를 이루고 있으며, 솔더링 시간이 증가함에 따라 공정 Au-Sn 솔더와 Ni기판 사이에서 두 가지의 IMC가 생성된 것이 관찰된다. SEM의 분해능 한계로 인해 lamellar조성을 확인할 수는 없었지만, Fig. 1의 Au-Sn 상태도로부터 AuSn( $\delta$ -phase) 과 Au<sub>5</sub>Sn( $\zeta$ -phase)상으로 이루어져 있는 것을 알 수 있다<sup>5)</sup>. 생성된 각 상의 EDX 조성분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 조성분석결과 계면 IMC에 접한 밝은 상은 Au<sub>5</sub>Sn( $\zeta$ -phase)이고 IMC 1, IMC 2은 각각 Au를 포함하고 있는 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>와 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn에 가까움을 알 수 있다. Kivilahti<sup>8)</sup> 등은 삼원계 상태도에서 tie-line을 사용하여 솔더와 기판 사이에서 가장 먼저 생성되는 상을 예측하였다. 이와 같은 방법으로 Fig. 7의 공정 Au-Sn 용융 솔더 조성에서 tie-line을 그어 보면 Au를 고용한 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>( $\gamma$ -phase)와 만나게 되고, 생성된 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>와 Ni상과의 tie-line중간에 Ni<sub>3</sub>Sn이 위치하는 것을 알 수 있다<sup>9)</sup>. 따라서 공정 Au-Sn 솔더와 Ni이 반응하여 계면에서 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>가 가장

**Table 1.** Compositions (in at%) of IMC between eutectic Au-20Sn and Ni substrate. Soldering was performed at 400°C.

	Au	Ni	Sn	phase
IMC 1	13.6 (±1.1)	47.2 (±1.6)	39.2 (±0.7)	(Au,Ni) <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
IMC 2	2.9 (±0.1)	72.5 (±0.6)	24.6 (±0.7)	(Au,Ni) <sub>3</sub> Sn
White phase	83.1 (±1.0)	16.9 (±1.0)		Au <sub>5</sub> Sn

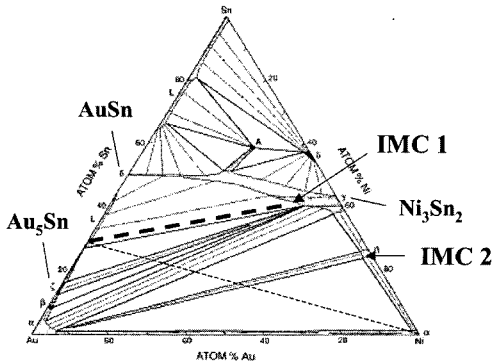


Fig. 7. Au-Sn-Ni 400°C isothermal ternary phase diagram<sup>9)</sup>.

먼저 생성되고, 생성된 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 와 Ni이 반응하여 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn이 생성되는 것을 알 수 있다. Table 1에서 보여준 EDX 조성분석결과는 Fig. 7의 삼원계 상태도에서 각 상의 조성과도 잘 일치한다.

Fig. 8은 솔더링 온도와 시간에 따른 IMC의 두께 변화를 보여주고 있다. 일반적으로 IMC의 두께는 솔더링 시간이 증가함에 따라 증가하게 되고, 낮은 온도에서 보다 높은 온도에서 더 큰 값을 가진다. Fig. 8에서는 IMC 두께가 솔더링 시간에 따라 증가하지만, 모든 온도에서 비슷한 값을 가지는 것을 보여준다. Fig. 3의 낮은 온도에서 솔더링은 위쪽방향의 성장이 주를 이루고 있다. 따라서 입자의 폭이 매우 작아 계면에 수많은 입계를 가지게 되며, 이는 IMC성장을 가속시키는 확산통로로써 작용하게 된다<sup>10)</sup>. 이와는 반대로, Fig. 5의 높은 온도에서의 솔더링은 IMC의 측면성장이 주를 이

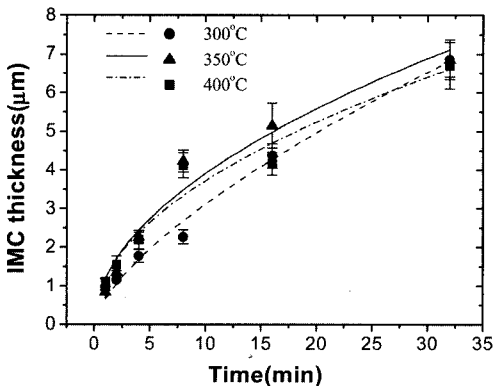


Fig. 8. IMC thickness between eutectic Au-Sn solder and Ni substrate with time and temperature.

루게 되며, 폭이 넓은 입자를 형성시키게 된다. 이로 인해 낮은 온도에서보다 상대적으로 적은 수의 입계가 생성되고, 이는 확산통로의 수를 현저하게 감소시킨다. 따라서 높은 온도에서는 IMC의 성장이 확산통로에 의한 것보다는 부피확산에 의해 이루어지게 된다. 결국 낮은 온도에서 계면에 생성된 수많은 확산통로들은 IMC의 성장을 가속시켜, 상대적으로 계면에 적은 확산통로를 가지는 높은 온도에서의 IMC성장 속도를 보상하게 된다.

솔더링 온도에 따른 IMC, 즉 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>의 모양 변화는 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>의 생성엔탈피 감소 때문이며, 이는 열역학 계산을 통하여 잘 설명될 수 있다. 이전 연구에서 최<sup>11)</sup>, 김<sup>12)</sup> 등은 일원계 물질의 the Jackson's solidification theory<sup>13)</sup>를 솔더와 기판사이의 다원계 IMC의 성장으로 확장시켰고, 그것들의 관계는 Jackson's parameter, α로써 설명하였다. Jackson's parameter, α는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\alpha = \frac{L_m}{RT_m} \cdot \xi \quad (1)$$

여기서  $L_m$ 은 몰당 잠열,  $T_m$ 은 평형 용융온도, R은 기체상수 이고  $\xi$ 는 전체 이웃 원자 중에 고려되는 계면에 평행한 가장 가까운 이웃원자의 분율이다.  $\xi$ 는 항상 1보다 작은 값(fcc, hcp, bcc의 최대값은 0.5)을 가진다. Jackson's parameter, α는 성장하는 계면에 얼마나 원자가 잘 붙을 수 있는가를 나타내는 척도이다. 그것의 값이 2보다 크면 각진(faceted) 모양, 2보다 작으면 둥근(round)모양이 된다. 이 이론에 따르면, α값이 감소함에 따라 계면의 모양은 점점 둥근 모양이 된다. 본 연구에서는 IMC 1, (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>의 모양변화를 설명하기 위하여 Au-20Sn/Ni 계에서 온도에 따른 Jackson's parameter값을 계산하였다. Au-Ni-Sn 삼원계 열역학 자료의 부족으로 인해 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>상의 생성엔탈피 값을 계산할 수가 없었다. 하지만 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 상에서 Ni을 치환하는 Au의 양이 상대적으로 적기 때문에 (Au,Ni)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 상과 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 상이 비슷한 성질을 가질 것이라고 가정할 수 있다.  $\xi$ 는 0.5라고 가정하고, 식 (1)에서 몰당잠열,  $L_m$ 을 아래 (2) 반응의 생성엔탈피,  $\Delta H_m$ 로 대체 해주면, Jackson's parameter는 Thermo-Calc thermodynamic program<sup>14)</sup>과 적절한 열역학 자료<sup>15,16)</sup>를 통해 계산될

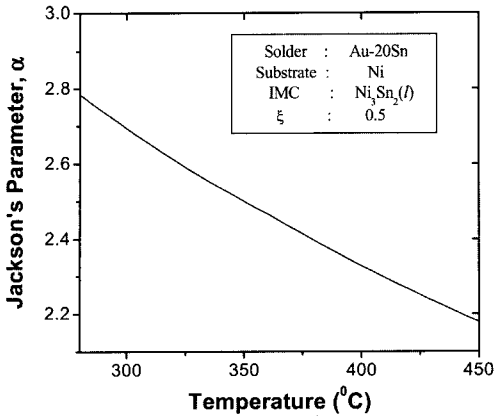


Fig. 9. Jackson's parameter of  $Ni_3Sn_2$  phase calculated with soldering temperature. Thermodynamic data used in calculation are from Refs.14,15.

수 있다.

$3Ni$ (in pure substrate)

$+2\bar{Sn}$ (in binary liquid at local equilibrium) (2)

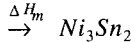


Fig. 9은 솔더링 온도에 따른 Jackson's parameter 값을 보여준다.  $Ni_3Sn_2$ 의  $\alpha$ 값은 솔더링 온도가 증가함에 따라 점점 감소하고 450°C이상의 온도에서는 거의 2에 가까워진다.  $\alpha$ 값이 2에 가까워짐에 따라,  $Ni_3Sn_2$ 의 성장은 위쪽방향에서 측면으로 바뀌게 된다. 따라서 Fig. 3-5에서 보이는 IMC모양의 변화는 각진(faceted)모양에서 둥근(round)모양으로 변하는 과도기적 상태를 나타내고 있다. 만약  $\alpha$ 값이 2보다 작은 값을 가질 정도로 높은 온도가 되면,  $Ni_3Sn_2$ 의 모양은 점점 둥글둥글 해지고 결국 반구모양으로 바뀌게 될 것이다.

## 5. 결 론

공정 Au-20Sn 솔더 합금을 Ni기판에 솔더링시 계면에서 두 가지의 IMC,  $(Au,Ni)_3Sn_2$ 와  $(Au,Ni)_3Sn$ 가 생성됨을 Au-Ni-Sn 삼원계 상태도와 EDX 분석을 통하여 확인하였다. 계면에서 생성된 막대 모양의  $(Au,Ni)_3Sn_2$  상은 솔더링 온도가 증가함에 따라 가늘고 긴 형상에서 상대적으로 굵고 짧은 형상으로 바뀌었으며, 이러한 모양변화는 낮은 온도에서 솔더링시에 폭이 작은 입자의 생성으로 수

많은 확산통로를 만들지만, 높은 온도에서는 폭이 넓은 입자를 생성시켜 상대적으로 적은 확산통로를 만들게 된다. 이로 인해 낮은 온도에서의 확산통로에 의한 IMC성장이 높은 온도에서의 부피확산에 의한 IMC성장을 보상하게 되어 온도에 관계없이 IMC의 두께가 비슷한 값을 나타내었다. 계면에서의 솔더링 온도에 따른 모양변화는 IMC, 즉  $(Au,Ni)_3Sn_2$ 의 생성엔탈피 감소 때문이며, 이는 Thermo-Calc thermodynamic program 을 사용하여 Jackson's parameter,  $\alpha$ 를 계산함으로써 잘 설명되었다.

## 감사의 글

이 논문은 한국과학재단에서 지원하는 전자패키지 재료 연구 센터의 지원에 의해 이루어 졌음을 밝히며 이를 감사드립니다.

## 참고문헌

1. A Guide for Assembly of Lead-free Electronics, IPC Roadmap, Draft IV, Northbrook, IL(2000).
2. Lead-free Solder Project Final Report, National Center for Manufacturing Science, Ann Arbor, MI(1997).
3. C. H. Lee, Y. M. Wong, C. Doherty, K. L. Tai, E. Lane, D. D. Bacon, F. Baiocchi and A. Katz, "Study of Ni as a barrier metal in AuSn soldering application for laser chip/submount assembly", J. Appl. Phys., 72 3808(1992).
4. S. Anhock, H. Oppermann, C. Kallmayer, R. Aschenbrenner, L. Thomas, H. Reichl, "Investigations of Au/Sn alloys on different end-metallizations for high temperature applications", 22nd Proc. IEEE/CPMT Electron. Manu. Tech. Symp., pp. 156-165, New York:IEEE, (1998).
5. H. Okamoto, Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys, 80 86, ASM International, OH(2000).
6. R. J. Klein Wassink, Soldering in Electronics, 179, Electrochemical Publication, Scotland (1989).
7. R. R. Tummala, E. J. Rymaszewski, A. G. Klopfenstein, "Microelectronics Packaging-an Overview", in Microelectronics Packaging Handbook, 2<sup>nd</sup> ed., 2, 86, Chapman & Hall, New York(1997).
8. K. J. Ronka, F. J. J. van Loo and J. K. Kivilahti, "The Local Nominal Composition-useful Concept for Microjoining and Interconnection Applications", Scripta Mater., 37, 1575(1997).

9. A. Neumann, A. Kjekshus and E. Rost, "The Ternary System Au-Ni-Sn", *J. Solid State Chem.*, 123, 203 (1996).
10. M. Schaefer, R. A. Fournelle and J. Liang, "Theory for intermetallic phase growth between Cu and liquid Sn-Pb solder based on grain boundary diffusion control", *J. Electron. Mater.*, 27, 1167(1998).
11. W. K. Choi, S.-Y. Jang, J. H. Kim, K.-W. Paik and H. M. Lee, "Grain morphology of intermetallic compounds at solder joints", *J. Mater. Res.*, 17, 597 (2002).
12. J. H. Kim, S. W. Jeong, H. D. Kim and H. M. Lee. "Morphological Transition of Interfacial Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> Grains at the Sn-3.5Ag/Ni Joint", *J. Electron. Mater.*, 32, 1228(2003).
13. J. M. Howe, *Interfaces in materials*, pp.242-246, JOHN WILEY & SONS, New York(1997).
14. B. Sundman, B. Jansson and J. O. Andersson, *CALPHAD*, 9, 153(1985).
15. P. Y. Chevalier, "A Thermodynamic Evaluation of the Au-Sn System", *Thermochim. Acta*, 130, 1(1988).
16. G. Ghosh, "Thermodynamic Modeling of the Nickel-Lead-Tin System", *Metall. Mater. Trans.*, 30A, 1481 (1999).