

Ag 층을 이용한 Sn과 In의 무 플럭스 접합

이승현 · 김영호*

한양대학교 재료공학과

Fluxless Bonding Method between Sn and In Bumps Using Ag Capping Layer

Seung-Hyun Lee and Young-Ho Kim*

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

초 록 : 본 실험에서는 Ag 층을 이용한 무 플럭스 접합 공정을 개발하였으며 Ag의 유무에 따른 효과를 관찰하기 위해 In (10 μm)과 Sn (10 μm) 솔더 및 Ag (100 nm)/In과 Ag/Sn 솔더를 thermal evaporation 방법으로 하부 금속층 위에 형성하였다. 접합부의 접촉저항과 전단 하중을 측정하기 위해 쿠폰시편을 제조하였으며 이러한 쿠폰시편은 130°C에서 0.8, 1.6, 3.2 MPa의 접합압력을 가하여 30초간 접합을 실시하였다. 전단하중과 4단자 저항측정법을 이용하여 접합부의 특성을 분석하였으며 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope), EDS (Energy Dispersive Spectrometry)과 X-ray mapping을 통해 접합부를 관찰하였다. 전단하중 측정 결과 0.8 MPa에서는 In-Sn 솔더의 접합이 이루어지지 않았으며 접합압력이 증가해도 Ag/In-Ag/Sn 시편의 전단하중 측정값이 In-Sn 시편에 비해 높게 나타났다. 접합부의 저항값은 2-4 m Ω 을 나타내었으며 접합압력이 증가할수록 In-Sn 혼합층이 더 많이 관찰되었다.

Abstract : We utilized Ag capping layer for fluxless bonding. To investigate the effect of Ag capping layer, two sets of sample were used. One set was bare In and Sn solders. The other set was In and Sn solders with Ag capping layer. In (10 μm) and Sn (10 μm) solders were deposited on Cu/Ti/Si substrate using thermal-evaporation, and Ag (0.1 μm) capping layers were deposited on In and Sn solders. Solder joints were made by joining two In and Sn deposited specimens at 130°C for 30 s under 0.8, 1.6, 3.2 MPa using thermal compression bonder. The contact resistance was measured using four-point probe method. The shear strength of the solder joints was measured by the shear test of cross-bar sample in the direction. The microstructure of the solder joints was characterized with SEM and EDS. In and Sn solders without Ag capping layers were only bonded at 130°C under high bonding pressure. Also the shear strength of the In-Sn solder joints under was lower than that of the Ag/In-Ag/Sn solder joints. The resistance of the solder joints was 2-4 m Ω . The solder joints consisted of In-rich phase and Sn-rich phase and the intermixed compounds were found at the interface. As bonding pressure increased, the intermixed compounds formed more.

Keywords: Fluxless bonding, Coupon Specimen, Thermo-compression Bonding, Shear Strength, Contact Resistance

1. 서 론

솔더 접합방법은 각종 전자제품 및 마이크로 전

자소자, 광학 전자소자와 같은 모든 전자 제품의 전기적, 기계적인 연결을 하는 대표적인 실장방법이다. 이러한 솔더 접합방법 중 금속 표면에 존재

*Corresponding author
E-mail: kimyh@hanyang.ac.kr

하는 산화막은 높은 용해온도를 가지고 있으며 솔더 사이의 상호 확산을 이용한 접합공정을 실시할 경우 두 솔더재료 사이의 방지막처럼 작용하게 되어 금속간의 접합을 방해하는 역할을 하게 된다.^{1,3)} 이러한 금속 표면에 생성된 산화막을 제거하기 위해 솔더 접합기술에서는 플럭스를 사용하여 금속 표면에 존재하는 산화막을 제거한다. 그러나 최근 전자 분야 및 전반적인 산업에서 환경문제에 대한 관심이 증가되고 있으며⁴⁾ 전자 패키징 산업에 있어서도 환경에 유해한 재료에 대해 사용을 제한하는 법률이 시행 준비 중에 있다. 유, 무기 산으로 구성된 플럭스는 환경에 유해할 뿐만 아니라 플럭스를 제거하는데 사용하는 세정제 또한 오존층 파괴의 주원인이 되고 있다. 이러한 환경 유해물질의 사용을 줄이고 대체 재료를 개발하기 위해 무연 솔더에 대한 연구와 플럭스 세정방법의 연구 및 플럭스 자체에 대한 연구가 진행되고 있으며 무플럭스 접합 공정 역시 연구가 진행 중에 있다. 플럭스 세정 방법의 연구 중에 무세정 플럭스와 수세정 플럭스에 대한 연구⁵⁾가 활발하게 진행되고 있으나 이러한 플럭스 제거 방법은 전자 부품의 크기가 줄어들고 솔더 범프의 피치(pitch)가 점점 작아질수록 완벽하게 제거되지 않는 플럭스 잔류물을 남기게 되며 잔류 플럭스는 실장 부품의 틈이나 작은 기공들에 남아 부식을 일으켜 제품의 신뢰성에 큰 영향을 미치게 된다.³⁾ 이러한 요인들로 인해 무 플럭스 접합공정개발 및 재료의 개발이 다양하게 이루어지고 있으며,^{3,6-8)} 대표적인 무플럭스 접합방법으로는 플라즈마를 이용한 무플럭스 접합 방법이 있다.^{2,6-8)} 그러나 플라즈마를 이용한 무플럭스 접합 방법은 공정 중에 사용되는 반응 가스들이 환경과 인체에 매우 유해하며 공정에 사용되는 비용 또한 높은 편이다.⁸⁾ Au 패드와 공정조성을 가지는 솔더 재료를 이용한 무플럭스 접합방법 또한 개발되었다. 이 방법은 공정온도 이상에서 용융된 솔더와 Au 패드 사이의 반응을 통한 접합방법이나 솔더의 공정온도보다 비교적 높은 온도의 접합온도를 요구하고 있다.^{1,9,10)} 또한 고온의 용융점을 가지는 솔더와 Ag 및 Pd 재료와의 반응으로 용융점 하락에 의한 접합방법이 개발되었으나 이 방법 또한 높은 접합 온도를 요구하고 있다.¹¹⁾ 최근 들어 본 연구실에서는 In과 Sn의 상호확산을 이용한 접합방법을 개발하였다.¹²⁾ 두

솔더의 조성이 변화함에 따라 순수한 솔더의 용점보다 낮은 온도에서 용융이 일어나는 상호 확산을 이용한 접합방법이며¹³⁾ 열충격을 많이 받는 LCD 패널이나 저온 접합공정이 필요한 제품들에 적용 가능한 접합방법이다. 이 경우 금속 표면에 존재하는 산화막을 제거하기 위해 플럭스를 사용하였다. 본 연구에서는 플럭스를 사용하지 않고 In과 Sn 솔더의 접합방법을 연구하였다. Sn과 In 솔더 표면에 형성되는 산화막을 억제하기 위해 Ag 층을 솔더 표면에 얇게 형성하였으며 상대적용 높은 용융점을 가진 Ag 층을 솔더 표면에 얇게 형성하므로서 Ag 층이 접합과정 초기에 솔더내로 빠르게 확산하여 각 솔더의 용융점을 낮추는 효과 또한 얻을 것으로 기대된다.

2. 실험방법

5 cm × 5 cm Si기판을 5% HF 용액과 trichloroethylene, 아세톤, 메탄올의 순서로 5분간 초음파 처리하여 시편을 세정하고 그 후 탈이온수로 최종 세정하였다. Si 기판에 솔더 재료를 증착전 직류 스퍼터링을 사용하여 Ti를 접착층으로 50 nm 증착하고 Cu를 반응층으로 2 μm 증착하였다. 금속층의 증착 후 thermal-evaporation을 사용하여 솔더 재료인 In (10 μm)과 Sn (10 μm)을 증착하였으며 동일한 방법으로 Ag (100 nm) 층을 증착하였다. 솔더 재료 및 Ag 층이 증착된 시편은 전단하중과 접속저항 측정시 용의하도록 다이아몬드 커터를 이용하여 25 mm × 5 mm 크기의 쿠폰 형태로 제작하였으며 Fig. 1에 나타내었다. 시편의 접합공정은 열압착방법을 사용하여 실시하였다. 본 실험에서의 접합은 In과 Sn 솔더의 상호확산을 이용한 접합을 실시하였으며,^{12,13)} 얇은 Ag 층의 효과를 확인하기 위해 In과 Sn 솔더 재료에 얇은 Ag 층을 증착한 시편과 증착하지 않은 시편을 130°C에서 30 초간 실시하였으며 접합압력은 0.8 MPa, 1.6 MPa, 3.2 MPa로 변화를 주어 접합을 실시하였다. 솔더 접합부의 전기적 특성은 Aglient사의 4338B milliohm meter를 이용하였으며 4단자 측정방식으로 전기 저항값을 측정하였다. 접합부의 기계적 특성은 Ametek사의 만능시험기인 LRXplus 제품을 사용하여 실시하였다. 솔더 접합부의 단면 이미지를 관찰하기 위해 Jeol 사의 SEM을 사용하였으며

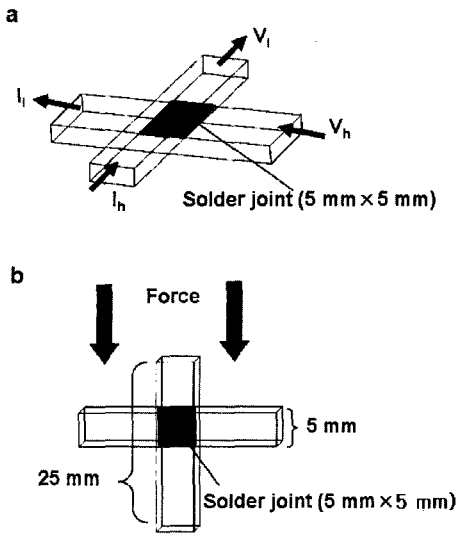


Fig. 1. Schematic view of a solder joint made of two Si coupons for (a) electrical and (b) mechanical evaluation.

EDS를 통해 성분을 분석하였다. 또한 X-ray mapping을 통해 접합 하중에 따른 미세구조 변화를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Table 1과 Fig. 2에 전단하중 측정값과 4 단자 방식을 사용하여 측정된 저항값을 나타내었다. 저항값은 약 2.4 mΩ 이었으며 전단하중 측정값은 30-100 N의 값을 나타내었다. 이는 플럭스를 사용해 In과 Sn층을 접합한 시편의 측정값과 거의 같았다.¹²⁾ Ag 유무에 상관없이 접합압력이 증가할수록 저항값

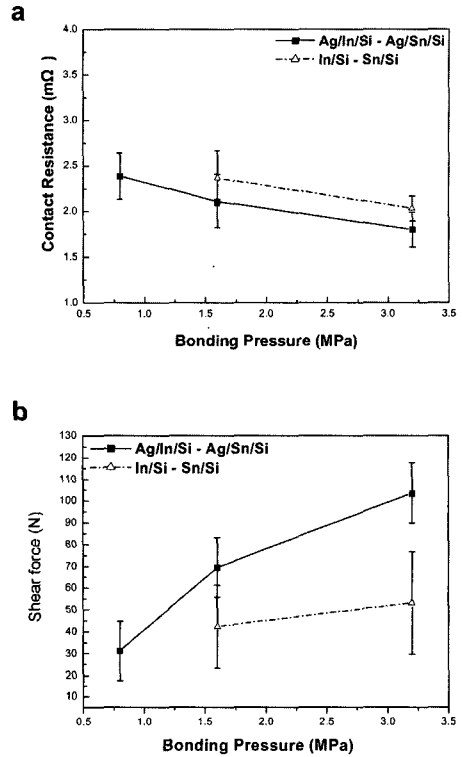


Fig. 2. (a) Contact resistance and (b) shear strength of the solder joints (Ag/In-Ag/Sn & In-Sn).

의 감소와 전단하중 측정값의 증가를 관찰할 수 있었다. 이는 접합압력의 증가로 인해 접합을 이루는 접합면의 증가와 접합압력에 따른 상호확산이 보다 활발하게 일어났다고 예상할 수 있다. 접합압력이 0.8 MPa인 경우 얇은 Ag 층을 형성한 시편의 접합은 이루어졌으며 In과 Sn 층으로만 구성된 시편의 접합은 이루어지지 않았다. 또한 접합압력

Table 1. Contact resistance and shear strength of the solder joints (Ag/In-Ag/Sn & In-Sn)

Specimens	Bonding pressure (MPa)	Resistance (mΩ)		Shear force (N)	
		Average	Standard deviation	Average	Standard deviation
Ag/In-Ag/Sn	0.8	*	*	*	*
	1.6	2.37	0.3	42.36	19.03
	3.2	2.03	0.14	53.16	23.49
In-Sn	0.8	2.38	0.25	31.26	13.49
	1.6	2.11	0.29	69.45	13.68
	3.2	1.8	0.19	103.53	13.82

*Bonding failed.

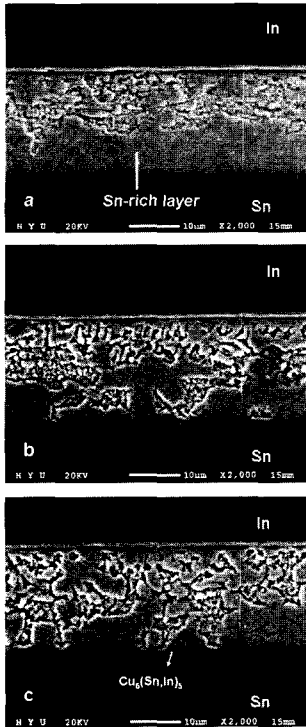


Fig. 3. Cross sectional view of the solder joints with bonding pressure (Ag/In-Ag/Sn) (a) 0.8 MPa, (b) 1.6 MPa, and (c) 3.2 MPa.

이 증가하면 Ag 유무에 상관없이 접합이 이루어졌다. 그러나 접합이 된 경우라도 같은 접합 압력

에서의 얇은 Ag 층 유무에 따라 저항값과 전단하중값에 차이가 발생하였다. 얇은 Ag 층이 존재하는 시편에서 보다 높은 전단하중값을 나타내었다. Fig. 3에는 접합된 시편의 단면 이미지를 나타내며 0.8 MPa의 접합압력을 가한 경우 Sn-rich 상과 In-rich 상이 구분되어 있음을 관찰할 수 있었다. 접합압력이 증가할수록 In과 Sn의 혼합층이 발생하게 되며 Fig. 4의 X-ray mapping 이미지를 관찰을 통해 낮은 접합압력에서 관찰되었던 In과 Sn-rich 상들이 점차적으로 접합압력이 증가할수록 In과 Sn의 혼합층으로 변화됨을 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 또한 솔더 재료와 Cu 계면 사이에서 $Cu_6(In, Sn)_5$ 의 조성을 가지는 금속간 화합물을 관찰할 수 있었다.¹⁴⁾

금속층의 표면 산화정도는 깃스 자유에너지 ΔG_0 로 결정된다. Table 2에 나타낸 깃스 자유에너지 값에서^{15,16)} 알 수 있듯이 동일한 온도에서 In과 Sn 솔더 재료의 표면은 순수한 금속층보다 산화물을 형성하여 존재하며 Ag 층은 산화물을 형성하기 보다 순수한 금속층으로 존재하려 함을 확인할 수 있었다. 0.8 MPa의 낮은 접합압력에서는 얇은 Ag 층을 형성한 시편만이 접합되었다. 이는 솔더 표면에 얇은 Ag 층이 표면 산화막의 형성을 억제하여 순수한 두 금속의 상호확산을 통해 접합되었음을 나타낸다. 또한 접합 온도 130°C에서 얇은 Ag 층은 In 내부로의 확산계수 $D_{In} = 6.36 \times 10^{-8}$

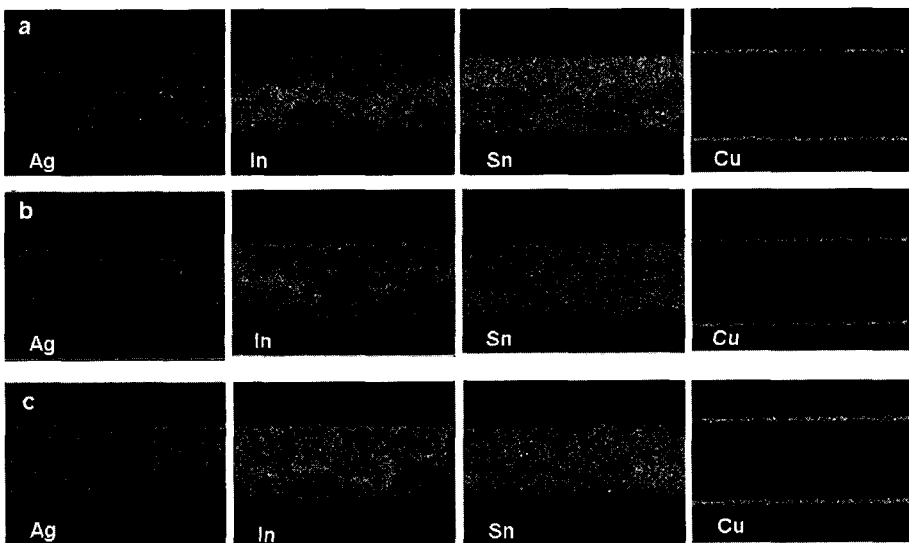


Fig. 4. X-ray mapping of the solder joints with bonding pressure (Ag/In-Ag/Sn) (a) 0.8 MPa, (b) 1.6 MPa, and (c) 3.2 MPa.

Table 2. Values of the standard Gibbs free energy for the relevant oxides^{15,16)}

T (°C)	ΔG^0 (KJ/mol)			
	SnO	SnO ₂	In ₂ O ₃	Ag ₂ O
150	-490	-493	-830	-2.6

cm²/s, Sn 내부로의 확산계수 $D_{Sn} = 1.49 \times 10^{-9}$ cm²/s의 값을 가지고 접합 초기에 In과 Sn 솔더 내로 확산하여 들어갔으리라 예측할 수 있으며¹⁷⁾ Fig. 3에서 순수한 두 솔더가 만나 반응한 모습을 확인할 수 있다. 또한 접합압력이 증가하게 되면 In과 Sn 금속표면에 생성된 산화막이 깨져서 접합이 이루어졌다. 그러나 얇은 Ag 층을 형성한 시편에서 보다 쉽게 계면 확산을 하기 때문에 보다 높은 전단하중 값을 나타내었다고 생각할 수 있다. 또한 접합압력이 증가할수록 In과 Sn 시편의 계면 확산이 활발하여 두 솔더의 혼합층이 증가했으며 접합부의 저항값이나 전단하중 값에서도 접합압력이 증가할수록 보다 우수한 측정값들을 나타남을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 산화를 방지하는 얇은 Ag층을 사용하여 접합압력과 열을 가하는 무 플럭스 접합을 실시하였으며 In과 Sn 솔더 재료를 사용하여 실험을 실시하였다. Ag 층 유무에 따른 접합유무와 접합된 시편의 전단하중과 전기적 저항값을 측정하고 접합 단면 이미지를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 0.8 MPa의 낮은 접합압력에서 In과 Sn 솔더의 접합은 이루어지지 않았으며 반면에 Ag/Sn과 Ag/In 솔더의 접합은 이루어졌다. 얇은 Ag 층에 의해 표면의 산화방지 효과와 표면에 형성된 산화막이 쉽게 깨져서 순수한 금속이 반응한 것이라 생각할 수 있다.

(2) 접합압력이 1.8 MPa 이상으로 증가할수록 두 시편 모두 접합이 되었으며 접합된 경우 동일한 접합압력에서 Ag/Sn과 Ag/In 시편이 높은 전단하중과 우수한 전기저항 값을 가지고 있었다. 이는 얇은 Ag층을 형성한 시편에서 보다 쉽게 순수한 금속의 계면 확산이 발생했기 때문으로 생각할

수 있다.

(3) 낮은 압력의 접합에서 관찰되었던 In/Sn-rich 상들이 접합압력이 증가할수록 계면 확산이 활발하여 In-Sn 혼합층으로 변화됨을 X-ray mapping과 SEM을 통해 확인할 수 있었다.

5. 감사의 글

이 연구(논문)는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 정보 디스플레이 기술개발 사업단의 연구비(M1-02-KR-01-0001-02-K18-01-013-1-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y. C. Chen and C. C. Lee, "Indium-copper Multi-layer Composites for Fluxless Oxidation-free Bonding," *Thin Solid Films*, 283, 243(1996).
2. W. Lin and Y. C. Lee, "Study of Fluxless Soldering Using Formic Acid Vapor," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 22(4), 592(1999).
3. C. Lin, D. A. Hutt, "Surface Coatings for Fluxless Soldering of Copper," *Circuit World*, 29(1), 19(2002).
4. C. B. Park, S. M. Hong, J. P. Jung, N. N. Ekere, C. S. Kang, and D. Rajikumar, "압연을 이용한 Sn-37Pb와 Sn-3.5Ag 솔더의 무플럭스 솔더링에 관한 연구," *대한금속재료 학회*, 39(7), 823(2001).
5. S. M. Hong, C. S. Kang, J. P. Jung, "Sn-3.5Ag 솔더 범프 플립칩의 무플럭스 열초음파 접합," *대한금속재료 학회*, 40(6), 700(2002).
6. N. Koopman, S. Bobbio, S. Nagalia, and I. Bousaba, "Fluxless Soldering in Air and Nitrogen," *Proc. Electronic Components and Technol. Conf.*, 595(1993).
7. T. Nishikawa, M. Ijuin, R. Satoh, Y. Iwata, M. Tamura, and M. Shirai, "Fluxless Soldering Process Technology," *Proc. Electronic Components and Technol. Conf.*, 286(1994).
8. S. M. Hong, C. S. Kang, J. P. Jung, "Ar+H₂플라즈마 전처리에 의한 Sn-3.5Ag 납재 범프 플립칩의 무플럭스 접합," *대한금속재료 학회*, 40(5), 562(2002).
9. D. W. Kim and C. C. Lee, "Fluxless Flip Chip Technique with Sn-rich Solder Bumps," *Proc. Electronic Components and Technol. Conf.*, 840(2003).
10. D. W. Kim and C. C. Lee, "New Fluxless Bonding Process in Air Using Sn-Bi with Au Cap," *Proc. Electronic Components and Technol. Conf.*, 668(2003).
11. M. K. Hoffmeyer, U.S Patent, 6,127,731, 10(2003).

12. M. S. Lee, U. B. Kang, and Y. H. Kim, "A New Low Temperature Bonding Technique Using In and Sn Solder Bumps," *Inter. Symp. Electronic Mater. Packaging*, 93(2003).
13. D. M. Jacobson and S. P. S. Sangha, "Novel Application of Diffusion Soldering," *Soldering & Surface Mount Technol.*, 8(2), 12(1996).
14. Y. H. Chauang, C. L. Yu, S. Y. Chang, and S. S. Wang, "Phase Identification and Growth Kinetics of the Intermetallic Compounds Formed during In-49Sn/Cu Soldering Reactions," *J. Electronic Mater.*, 31(6), 640(2002).
15. J. F. Kuhmann, A. Preuss, B. Adolphi, K. Maly, T. Wirth, W. Oesterle, W. Pittroff, G. Weyer, and M. fanciulli, "Oxidation and Reduction Kinetic of Eutectic SnPb, InSn, and AuSn: A Knowledge Base for Fluxless Solder Bonding Applications," *IEEE Trans. Comp. Packag. Manufact. Technol. C*, 21(2), 134(1998).
16. D. R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials," Taylor & Francis, (1999).
17. E. A. Brandes and G. B. Brook. *Smithells Metals Reference Book*. Seventh ed.