

스텐실 프린트법으로 인쇄한 Sn-1.8Bi-0.7Cu-0.6In 솔더의 고온 시효 특성

이재식* · 조선연 · 이영우 · 김규석 · 전주선¹ · 정재필

서울시립대학교 재료공학부

¹(주)단양 솔텍

Aging Characteristics of Sn-1.8Bi-0.7Cu-0.6In Solder

Jaesik Lee*, Sun-Yun Cho, Young-Woo Lee, Kyoo-Suk Kim,
Chu-Seon Cheon¹, and Jae-Pil Jung

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

¹DanyangSoltec Co., Ltd., GyeongGi-Do, Korea

초 록: 새로 개발된 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더의 리플로우 후 고온시효 특성을 전당강도 및 미세구조 분석을 통하여 평가하였다. 범프 형성을 위하여 스텐실 프린트법을 사용하였다. Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더의 전단강도가 초기 및 고온시효 후에도 가장 높았고, 생성된 계면 금속간화합물은 리플로우 초기 뿐만 아니라 시효 후 동일하게 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 가 형성되었다. 또한, 500시간 시효 이전에 솔더의 분리 현상이 관찰 되었다.

Abstract: Aging characteristics of newly developed Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In solder was evaluated by shear strength and microstructure. Stencil printing was applied to form solder. The shear strength of Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In at 150°C showed the highest values through aging. Intermetallic compounds formed on the interface between solder and Au/Cu/Ni/Al UBM were $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$. Furthermore, it was found that Spalling of intermetallic compounds started before 500h aging at 150°C.

Keywords: Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In solder, lead-free solder, shear strength, solder paste and microstructure

1. 서 론

전자부품의 마이크로화와 성능향상에 따라 플립칩 패키징 기술의 중요성이 증가되고 있다.^{1,2)} 플립칩 패키징 기술에서 핵심적인 것 중의 하나가 칩 상의 금속 범프 형성 방법이라고 할 수 있다. 범핑 제조 기술에는 증착에 의한 방법, 볼에 의한 방법, 전기도금에 의한 방법, 스텐실 프린트에 의한 방법 등이 소개되어 있다. 이들 방법 중 증착에 의한 방법³⁾은 1960년대에 개발되어 긴 역사를 가-

지고 있지만 웨이퍼 사이즈가 큰 경우, 범프 형성이 어렵고, 비용이 비싸며, 진공상태에서 증착이 이루어지므로 적용 공정이 까다로운 단점이 있다. 전기도금에 의한 범핑 방법⁴⁾은 대량생산에 적합한 방법이나 도금 범프의 조성 조절이 까다로운 단점을 가지고 있다. 또 다른 방법인 스텐실 프린팅 방법⁵⁾은 생산속도가 빠르고, 가격이 낮으며, 솔더의 조성의 변화가 커도 범프 제조에 어려움이 없다는 장점으로 인해 대량생산에 적용되어 왔다.

한편, 전자 제품의 환경 문제와 관련하여 최근

*Corresponding author

E-mail: j75lee@engmail.uwaterloo.ca

전 세계적으로 무연 솔더의 적용이 필연적으로 진행되고 있다. 따라서, 기존의 Sn-Pb계 유연 솔더를 대체할 새로운 무연 솔더 개발에 관하여 수 많은 연구들이 진행되어 왔다. 이러한 관점에서 주목 받아온 Sn-Ag-Cu, Sn-Ag계 무연 솔더들 중, Sn-(3.0-4.0)Ag-(0.5-0.75)Cu 솔더와 Sn-0.7Cu계 솔더는 각각 리플로우 솔더링과 웨이브 솔더링에 있어 가장 유력한 대체물로 생각되어 왔다. 그러나, 무연 솔더는 값이 Sn-Pb계에 비해 고가라는 단점을 가지고 있다.

Hwang 등⁶⁾의 최근 연구에 따르면 Bi를 3% 이상 가진 솔더는 솔더 접합에 적합하지 않다고 보고한 바 있다. 반면, 솔더 속의 작은 양의 Bi는 고상 온도를 낮춤으로 솔더의 젓음성을 개선하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 이와 관련하여, Shohji 등⁸⁾은 Sn-3Ag-2Bi 솔더가 Sn-3.5Ag 와 Sn-3.5Ag-0.75Cu 같은 다른 솔더들 보다 인장 강도가 높고, -40~120°C 범위의 열충격 후 Sn-37Pb보다 대체로 1.4배 만큼 인장 강도가 높다고 보고하였다. 또한 솔더 내의 In은 Bi의 취성을 감소시킨다.

따라서, 본 연구에서는 비교적 값이싼 Sn-Cu-Bi 계에 In을 미량 첨가한 무연 솔더의 가능성에 대해 검토하고자 하였다. 제조된 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더 페이스트를 스텐실 프린터를 사용하여 인쇄한 후, 범프의 형성을 조사하고, 고온시험시의 그 성능을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험을 위한 솔더로는 RMA (Rosin Mildly Activated) 플럭스를 함유한 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 페이스트를 사용하였다. 접합강도 비교용 솔더로서 RMA 플럭스를 함유한 Sn-37Pb, Sn-36Pb-2Ag, Sn-3.5Ag 솔더 등을 사용하였다. 기판으로는 Al/Ni/Cu/Au UBM 층을 아래에서 위로 순차적으로

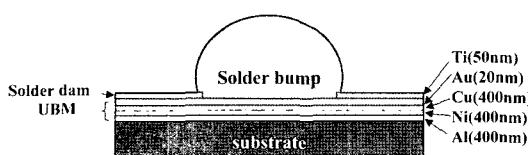


Fig. 1. Schematic of solder bump on UBM of Si-wafer.

Si-웨이퍼 상에 형성시켰다. Al/Ni/Cu/Au UBM 층은 Al, Ni, Cu의 두께가 0.4 μm, Au층의 두께는 20 nm로 증착하였다 (Fig. 1 참조). Al, Ni, Cu 층은 열증착법으로 증착하였으며, Au는 전자빔 증착기로 증착하였다. 마지막 층으로 50 nm 두께의 Ti 층을 증착하였는데, 이는 용융된 솔더가 UBM 층 밖으로 퍼지는 것을 방지하기 위한 “솔더 댐(solder dam)”으로 사용하였다.

솔더 페이스트는 반자동 프린터를 사용하여 기판의 UBM 층 위에 스텐실 프린트하였다. 스텐실 개구부의 지름과 직경은 각각 400 μm와 150 μm로 하였다. 스텐실 프린트 후 솔더 범프의 형성을 위해 리플로우는 대기분위기에서 가열하였다. 예열온도는 150°C이고, Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In과 Sn-3.5Ag 솔더의 피크 솔더링 온도는 250°C, Sn-37Pb 와 Sn-36Pb-2Ag의 피크 솔더링 온도는 230°C였다. 리플로우 솔더링 프로파일은 Fig. 2에 보인 바와 같다.

리플로우 솔더링 후의 범프의 형상은 SEM (Scanning Electron Microscopy)을 통해 관찰하였다. 솔더 범프의 견전성을 알아보기 위해 다양한 시효 시간에 따른 솔더 범프의 미세 구조와 전단 강도를 관찰하였다. 솔더 범프는 150°C에서 1000 시간까지 시효하였다. 솔더 범프의 전단 접합 강도는 전단 시험 장비 (PTR-1000)를 사용하여 측정하였으며, 전단 티의 이동속도는 200 μm/sec이고, 전단 티와 Si 웨이퍼 사이의 거리는 10 μm였다. 각 범프당 전단시험 횟수는 동일 솔더링 조건에 대하여 20회로 하였고, 얻어진 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더의 강도를 Sn-37Pb, Sn-36Pb-2Ag, Sn-3.5Ag 솔

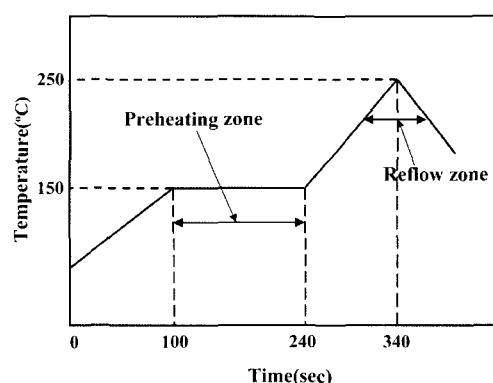


Fig. 2. Diagram of reflow profile.

더의 강도와 비교하였다. 전단시험 후 파면 및 솔더/UBM 계면의 금속간화합물 층을 조사하기 위하여 EDS (Energy dispersive spectrometer)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 솔더 범프의 미세 조직

Sn-Bi-Cu-In 솔더의 전단 강도 평가를 위해 프린트한 솔더 페이스트와 리플로우한 후의 범프 형상을 Fig. 3에 나타내었다. 솔더 페이스트는 대체적으로 균일하게 UBM에 스텐실 프린트되었으며, 리플로우한 후의 범프에서는 분화구 모양의 홀이 범프 상단과 측면에서 관찰되었다. 일반적으로, 솔더 페이스트는 플러스나 솔벤트를 35%에서 60% 까지 포함하는데, 솔더 페이스트가 가열되는 동안 플러스의 증발에 의해 가스가 발생된다.⁹⁾ Chan¹⁰⁾은 만약 기공 반경과 가스량이 증가한다면 부력은 기공과 용융 솔더 사이의 접착력보다 훨씬 클 것이라고 언급하였다. 이러한 부력에 의해 가스 기공은 떠올라 솔더로부터 탈출, 제거되고⁹⁾, 분화구와 같은 흔적을 솔더 표면에 남긴 것으로 판단된다.

리플로우 솔더링 된 범프의 미세 조직 및 금속 간화합물을 관찰하기 위해, 범프의 단면을 관찰하였다. Fig. 4는 150°C에서 시효시간에 따른 Sn-1.8 Bi-0.8Cu-0.6In 솔더와 UBM사이에 형성된 금속간화합물의 변화를 보인 것이다. Fig. 4에서 보듯이 리플로우 후에는 막대형상의 금속간화합물이 관찰 되었고, 시효시간이 증가함에 따라 점차 원형

이나 타원형으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 또한, Fig. 4(b)에서 보인 것처럼 금속간화합물의 “분리 현상(spalling)”이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 기 연구에서도 보고된 바 있는데 Berry 등¹¹⁾은 금



Fig. 3. Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In solder bump printed and reflowed on Si-wafer (a) x100 and (b) x250.

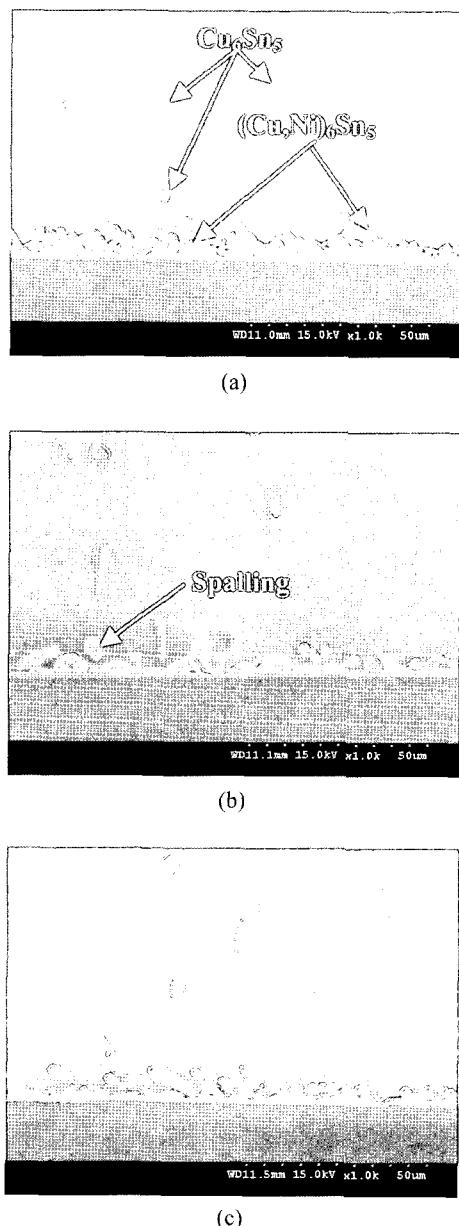


Fig. 4. SEM images showing the microstructure change of the solder joints between the Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In solder and the Si-wafer at aging times. (a) as-reflowed, (b) 500 hours, and (c) 1000 hours.

속간 화합물은 Cu가 소진될 때 솔더 내부로 분리(spalling)된다고 보고하였고, Liu 등¹²⁾도 금속간 화합물은 분리가 시작되었을 때 모양이 원형으로 변한다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 금속간 화합물의 분리현상이 500시간 시효 시에 관찰되었고 Fig. 4(c)에서 보는 것처럼 많은 금속간 화합물이 솔더 내부로 확산되는 것을 볼 수 있다. 이로 인해 접합 계면의 금속간 화합물의 두께는 500시간 시효한 경우 2.9 μm에서 1000시간 시효 후 1.2 μm까지 약 58% 감소하였다. Cu₆Sn₅의 분리현상은 Cu-UBM이 소진될 때 박막의 Cu-UBM에서 발생하지만, Cu 벌크에서는 발생하지 않는다.¹³⁾ 이와 같은 분리현상은 솔더 접합부의 접합강도를 감소시키기 때문에 UBM을 두껍게 하는 것이 분리현상 방지 및 강도향상에 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.¹⁴⁾

금속간 화합물 성분조사를 위하여 EDS를 사용하여 분석하였다. Fig. 4(a)에서 보는 것처럼 솔더내부에 Cu-Sn로 이루어진 금속간 화합물이 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더와 UBM사이에는 Sn-Cu-Ni로 이루어진 금속간 화합물이 존재하는 것을 알 수 있었다. 표 1에 보는 것처럼 EDS 분석결과 금속간 화합물이 솔더내부에는 Cu₆Sn₅에 가까웠고, 솔더와 UBM사이에는 (Cu,Ni)₆Sn₅ 가까운 조성을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한, 금속간 화합물의 Ni과 In조성이 리플로우 후에 6.7%, 0.4%에서 1000시간 시효 후에 13.5%, 1.3%로 각각 증가하는 것을 볼 수 있다.

3.2 접합 전단강도와 파면분석

Fig. 5는 150°C에서 1000시간까지 시효 시간에 따른 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In, Sn-3.5Ag, Sn-37Pb와 Sn-36Pb-2Ag 솔더 범프의 접합 전단강도 변화를 보인 것이다. Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In과 Sn-3.5Ag 솔더의 경우에는 250°C에서 리플로우를 행하였고, Sn-37Pb와 Sn-36Pb-2Ag 경우에는 220°C에서 리

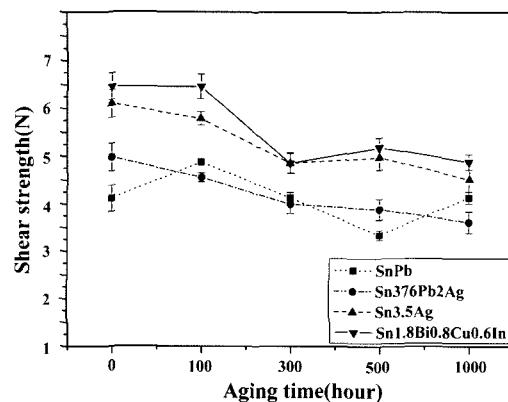


Fig. 5. Graph showing the experimental shear strengths versus aging times of bumps from the various solders.

플로우를 행하였다. 전단강도 측정결과 솔더의 종류에 관계없이 시효 시간 증가에 따라 전단강도가 감소하는 경향을 보였다. 리플로우 직후에 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더는 전단강도가 6.5N으로 가장 높은 값을 가졌으며, 다음으로는 Sn-3.5Ag, Sn-37Pb와 Sn-36Pb-2Ag 솔더가 6.2N, 5N, 4.2N 순으로 강도값이 감소하였다.

1000시간 시효 후에도 역시 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더 전단강도는 4.8N으로, Sn-3.5Ag의 4.51N, Sn-37Pb의 4.13N, Sn-36Pb-2Ag의 3.5N보다 높았다. 1000시간 시효 후 전단강도는 리플로우 직후의 강도와 비교하여 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In, Sn-3.5Ag와 Sn-36Pb-2Ag는 각각 약 26%, 26%와 37% 감소하였다. 이 결과로부터 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더가 높은 온도에서 시효할 때 Sn-37Pb와 Sn-36Pb-2Ag 솔더보다 우수한 강도를 가지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6에 보인 것처럼 시효에 따른 전단시험 시파단면 변화를 관찰하였다. 솔더 범프의 파단면에서 기공이 관찰되었다. 이러한 기공은 앞 절에서 설명했던 플렉스의 증발에 따른 기공에 의해 형성

Table 1. EDS results showing composition changes on the aging times from as-reflowed to 1000 hours on the intermetallic compounds (wt%)

	Sn	Cu	Ni	In	IMCs
As-reflowed	48.6	44.3	6.7	0.4	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
1000 hours aging	47.2	38.0	13.5	1.3	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅

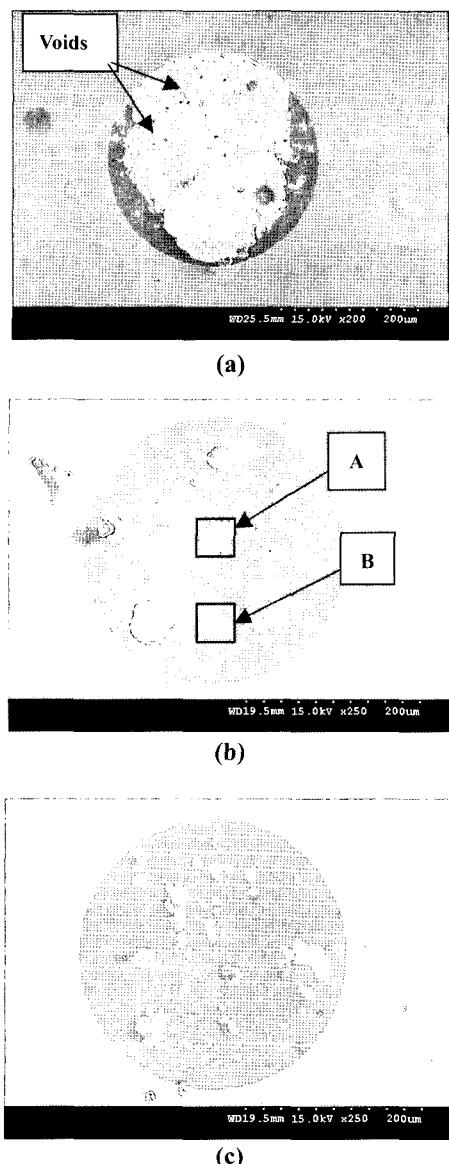


Fig. 6. SEM images showing fracture surface after various aging times (a) as-reflowed, (b) 500 hours, and (c) 1000 hours.

된 것으로 보인다. 기공은 솔더 접합부의 기계적 신뢰도를 저하시키고, 전기 전도성의 저하를 초래 한다. 수많은 연구들이 기공의 영향을 연구하기 위해 진행되고 있다. 이들 중 Yunus 등¹⁵⁾은 작은 기공(솔더 접합부 단면의 1-15%)을 가지고 있는 솔더 접합부는 기공을 가지고 있지 않은 솔더 접합부에 비해 신뢰성이 떨어지지 않는다는 것을 보

고하였는데, 본 연구에서 기공의 지름은 5 μm에서 20 μm 범위이고, 솔더 접합부의 단면적의 15% 이하였다.

Fig. 6(a)에 리플로우 직후의 전단시험시의 파단면을 보였다. UBM테두리 부분에서 금속간 화합물과 Al사이에서 파단이 일어 났고, 나머지 부분에서는 솔더에서 파괴가 일어난 것을 볼 수 있다. 이것으로 솔더조인트의 강도가 솔더자체의 강도 보다 강한 것을 예상할 수 있다. 500시간 후의 전단시험시 파괴 결과를 Fig. 6(b)에 보였다. EDS분석결과, 파단면 “A” 부분의 성분은 46.2%Sn-44%Cu-9.8%Ni로 조사되었으며, “B” 부분은 25.8% Al-74.2%Si가 관찰 되었다. 그러므로, 500시간의 시효 후에는 솔더와 금속간 화합물 그리고, 금속간화합물과 Al사이에서 파괴가 발생한 것을 알 수 있다. Fig. 6(c)에 1000시간 시효후의 파단면 관찰 결과를 보였다. 대부분의 파괴가 금속간 화합물과 Al사이에서 관찰 되었고, 솔더와 금속간 화합물사이의 파괴도 관찰 되었다.

4. 결 론

스텐실 프린트법으로 인쇄한 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더는 리플로우 후 UBM위에 범프가 형성되었으며 그 높이는 평균 260 μm였다. 그러나 용융 솔더에서 가스가 방출될 때 형성된 분화구 같은 흔적들이 범프의 표면에서 관찰되었다. 범프의 접합 전단 강도는 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더가 6.5 N으로 가장 높았고 뒤를 이어 Sn-3.5Ag, Sn-37 Pb, Sn-36Pb-2Ag 순서였다. 150°C에서 1000시간동안 시효 후 접합 강도는 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더와 Sn-3.5Ag 솔더에서 약 27%, Sn-36Pb-2Ag 솔더에서 약 37% 감소하였다. 그러나 Sn-1.8Bi-0.8 Cu-0.6In 솔더가 시효 후에도 강도가 가장 높았다. 파괴모드는 솔더 내 파괴에서 UBM 파괴로 변화하였다. Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더에서 생성된 계면 금속간화합물은 초기에 덴드라이트 ($\text{Cu}, \text{Ni}_6\text{Sn}_5$)가 형성되지만 시효로 인해 구형으로 변화하였다. 500시간 시효 전에 계면의 금속간 화합물이 솔더 내로 분리되기 시작하고 1000시간 시효 후에 분리 현상의 증가를 보였다. 새로운 솔더인 Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In 솔더는 접합 강도와 계면 구조면에서 솔더 범평에 적용 가능한 것으로 보인다.

참고문헌

1. D. J. Xie, "New experimental method to evaluate creep fatigue life of flip-chip solder joints with underfill", *Microelectronics Reliability.*, 40, 1191, (2000).
2. J. H. Lau: *Flip Chip Technology*. (McGraw-Hill, 1996) xvii-xviii.
3. H. Ezawa, M. Miyata, S. Honma, H. Inoue, T. Tokuoka, J. Yoshioka and M. Tsujimura, "Eutectic Sn-Ag solder bump process for ULSI flip chip technology", *IEEE Trans. Electron. Packag. Manufact.*, 34, 275, (2001).
4. J.P. Jung, S.W. Jung and Y. Zhou, "Characteristics of Sn-Cu solder bumps formed by electroplating for flip chip electronics assembly", Submitted to *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*
5. R. Patzelt, A. Ostmann, R. Aschenbrenner and H. Reichl. *Microelectronics Reliability* (In press)
6. C.-W. Hwang, K. Suganuma, "Joint reliability and high temperature stability of Sn-Ag-Bi lead-free solder with Cu and Sn-Pb/Ni/Cu substrates", *Mater. Sci., Eng., A* **373**, 187, (2004).
7. E. Bradley, , and J. Hranisavljevic, "Characterization of the melting and wetting of Sn-Ag-X solders", *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, 24, 255, (2001).
8. I. Shohji, T. Yoshida, T. Takahashi and S. Hioki,
- "Tensile properties of Sn-Ag based lead-free solders and strain rate sensitivity", *Mater. Sci. Eng., A* 366, 50, (2004).
9. M.-I. Kim, B.-Y. Ahn and J.-P. Jung, "페이스트의 용융현상 연구" *J. Microelectr. Packg. Soc.*, 8, 5, (2001). (in Korean)
10. M. Amagai, M. Watanabe, M. Omiya, K. Kishimoto, and T. Shibuya, "Mechanical characterization of Sn-Ag based lead-free solders", *Microelectronics Reliability.*, 42, 951, (2002).
11. B. S. Berry and I. Ames, "Studies of the SLT chip terminal metallurgy", *IBM, J. Res. Dev.*, 13, 286, (1969).
12. A. A. Liu, H. K. Kim, K. N. Tu, and P. A. Totta, "Spalling of Cu₆Sn₅ spheroids in the soldering reaction of eutectic SnPb on Cr/Cu/Au thin films", *J. Appl. Phys.*, 80, 2774, (1996).
13. H. K. Kim and K. N. Tu, "Rate of consumption of Cu in soldering accompanied by ripening", *Appl. Phys. Lett.*, 67, 2002, (1995).
14. J. K.Moon, J. P.Jung and Y. Zhou, "Fluxless plasma bumping of lead-free solders and joint reliability with under bump metallization thickness", *Soldering Surf. Mount. Technol.*, 17, 3, (2005).
15. M. Yunus, K. Srihari and J. M. Pitarresi, A. Primavera, "Effect of voids on the reliability of BGA/CSP solder joints", *Microelectronics reliability.*, 43, 2077, (2003).