

## Sn-3.5Ag 솔더와 Zn 표면층의 반응을 통한 솔더 계면현상과 충격 신뢰성에 관한 연구

지영근 · 유진\*

한국과학기술원 신소재공학과

### Effects of Zn Surface Finish on the Solder Joint Microstructure and the Impact Reliability

Young-Kun Jee and Jin Yu\*

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

**초 록 :** 본 논문에서는 Cu 위에 Zn를 전기도금 한 후, Sn-3.5Ag 솔더와 반응에 의해서 형성되는 계면의 금속간 화합물의 변화를 관찰하였으며, 그에 따른 계면의 충격 신뢰성을 분석하였다. Sn-3.5Ag 솔더와 Zn 표면층이 반응하는 동안, Zn 표면층은 솔더 내부로 들어가며, 그 양은 Zn의 도금 두께에 비례하였다. 특히, Zn가 솔더 내로 들어가면서, 계면에서 Cu-Sn 금속간화합물을 억제하는 대신,  $Cu_5Zn_8$ 와  $Ag_5Zn_8$ 이 형성되고, 이로 인해 계면의 충격 신뢰성이 크게 증가하였다. 또한, 솔더 내에 Zn가 약 3.8wt% 정도 들어갔을 때 가장 우수한 계면 신뢰성을 유도하였다.

**Abstract:** The interface microstructure of Sn-3.5Ag/Cu joint was modified by electroplating varying amount of Zn on Cu UBM. As the amount of Zn dissolved in Sn-3.5Ag solder increased with the electroplating Zn thickness, Cu-Sn IMCs such as  $Cu_6Sn_5$  and  $Cu_3Sn$  were replaced by Zn-containing IMCs such as  $Cu_5Zn_8$  and  $Ag_5Zn_8$ , which increased the drop reliability of solder joints significantly. When the amount of Zn dissolved in solder was about 3.8wt%, drop resistance was best due to the effective suppression of Cu-Sn IMC and voids at the interface.

**Keywords:** lead-free solder, electroplating Zn UBM, intermetallic compound, solder joint reliability

### 1. 서 론

마이크로 전자패키징을 구현하는 데 있어서, 금속간화합물의 취약한 특성으로 인해 솔더 조인트에서 금속간화합물이 기계적 신뢰성에 있어서 매우 중요한 요소로 작용되고 있다. 특히, 무연솔더와 구리를 반응시켰을 때,  $Cu_3Sn$  혹은 Cu /  $Cu_3Sn$  계면에서 Kirkendall void가 형성되면서 계면의 신뢰성을 크게 저하시킬 수 있으며<sup>1-3)</sup>, Kirkendall void가 없더라도  $Cu_6Sn_5$ 와  $Cu_6Sn_5/Cu_3Sn$  계면의

자체적인 취성으로 인해 솔더조인트의 신뢰성 저하가 발생한다.<sup>2, 3)</sup> 이에, 솔더 조인트에서 형성하는 금속간화합물의 상(phase) 및 성장속도를 조절하여 기계적 신뢰성을 향상시키고자 하는 연구가 계속 되고 있다.

최근에, Zn을 무연솔더에 첨가시켜서 기계적으로 우수한 특성을 나타낼 수 있는 연구 결과가 보고되고 있다.<sup>4-6)</sup> 특히, Sn-3.5Ag에 Zn를 첨가시킨 후 Cu와 반응 시, 솔더 조인트에서 Cu-Sn 금속간화합물을 억제하는 대신 Zn가 포함된 금속간화

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

합물을 유도하여 계면의 충격신뢰성을 크게 증가시켰다.<sup>4)</sup>

한편, 솔더에 합금원소를 첨가하는 대신 Cu UBM (under bump metallization)에 다른 금속층을 증착하여 계면반응을 조절하는 방법에 대한 연구도 진행되고 있다.<sup>7, 8)</sup> 특히, 이 방법은 솔더에 합금원소를 첨가시키는 방법보다 더욱 간단하고 저렴하게 계면 반응을 조절할 수 있다는 장점이 있다. Cu-Zn 합금을 Cu 위에 전기도금하여 계면에서 Cu<sub>3</sub>Sn과 Kirkendall void를 억제할 수 있었으며<sup>7)</sup>, Sn-9Zn 솔더를 Ag층과 반응시켜 Ag-Zn 금속간화합물을 유도할 수도 있었다.<sup>8)</sup> 하지만, 이러한 방법을 통해 형성된 계면의 금속간 화합물과 기계적 신뢰성과의 연관성에 대한 연구 및 분석이 거의 없기 때문에, 본 논문에서는, Cu 위에 Zn도금을 하

여 리플로우 시 Sn-3.5Ag에 Zn가 포함되게 유도하여 계면의 금속간화합물을 조절을 하였다. 또한, 이렇게 형성된 금속간화합물의 미세구조와 충격신뢰성과의 연관성에 대한 분석을 진행하였다.

## 2. 실험 방법

충격 신뢰성 시험을 위한 시편 및 장비를 Figure 1에 나타내었으며, 다음과 같은 순서로 시편을 제작하였다.

1) FR-4 PCB (bottom(4×10 cm<sup>2</sup>)와 top(1×1 cm<sup>2</sup>))의 Cu (35 μm)위에 Zn를 전기 도금하였으며, 도금 용액은 염화아연 70 g/l, 염화칼륨 180 g/l, 붕산 25 g/l, 첨가제로 구성되었으며, 도금 조건은 2 A/dm<sup>2</sup> 전류밀도로 2, 5, 10분 동안 진행하였다.

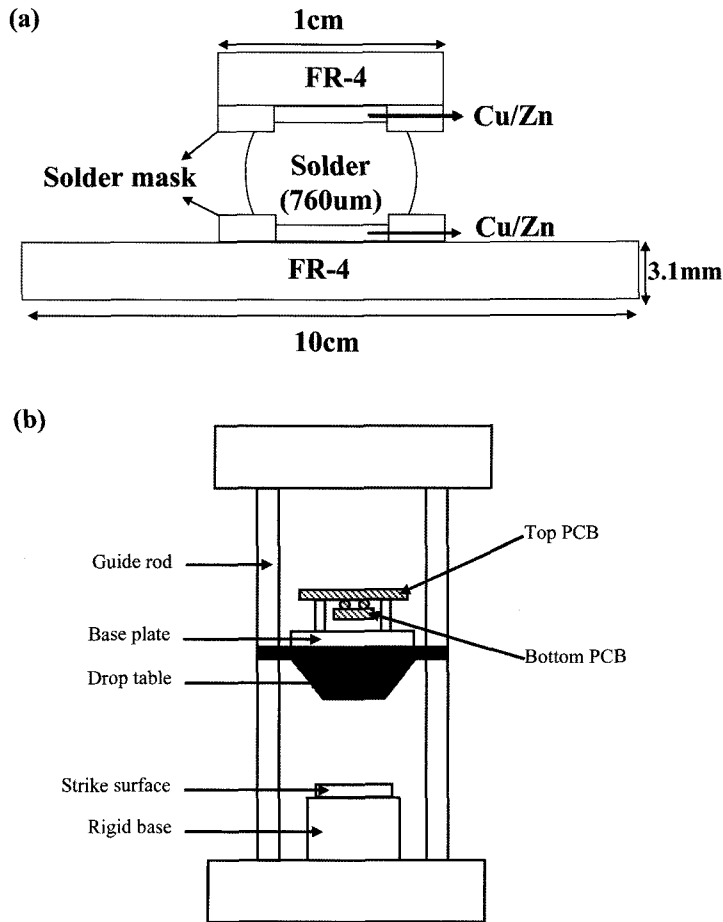


Fig. 1. Schematic diagram of (a) drop test specimen and (b) equipment.

2) Bottom PCB쪽의 도금된 Zn 표면층 위에 Sn-3.5 솔더 패이스트 (10% no-clean flux)를 스크린 프린팅을 통해 증착한 후, 불활성 분위기( $N_2$  gas) 및  $260^\circ C$ 에서 30초 동안 리플로우를 진행하였다.

3) Top PCB를 bottom PCB위의 솔더(직경  $760 \mu m$ )에 올려서 1분 동안 reflow를 한 번 더 진행하였다.

4) 또한, 장시간 열처리 효과를 살펴보기 위해  $150^\circ C$ 에서 500시간 동안 열처리를 진행하였다.

충격 테스트를 진행하기 전에, 시편을 mounting, polishing( $0.3 \mu m$ ), etching(3% $HCl$ -5% $HNO_3$ -92% $CH_3OH$  용액)한 후, backscattered SEM 및 EDX로 계면을 관찰 및 분석하였다. 충격 신뢰성 시험은 JESD22-B111<sup>9)</sup> 규격에 맞추어서 진행하였다. 충격가속도는 1500 G, 충격 지속시간은 0.5 ms으로 설정 하였으며, daisy-chain화 된 시편의 저항이  $20 \Omega$  이상 증가하였을 경우 시험을 멈추었으며, 최대 300회까지 충격을 가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

앞에서 언급한 바와 같이, 도금된 Zn층은 Sn-3.5Ag 솔더와 반응 시 솔더 내로 확산해 들어갔으며, 솔더 내로 들어간 Zn의 양을 질량비로 계산하여 Figure 2에 나타내었다. 도금된 Zn층의 두께는  $1.8 \pm 0.08$  (2분 도금),  $4.6 \pm 0.21$  (5분 도금),  $7.74 \pm 0.85 \mu m$  (10분 도금)이었으며, 그에 상응하는 솔더 내 Zn의 함량은 각각 약 1.3, 3.8, 7.2 wt%이

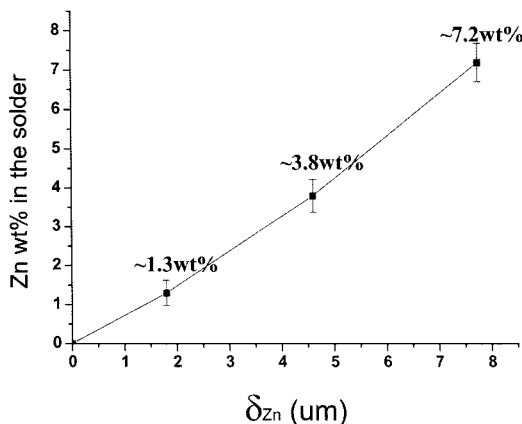


Fig. 2. Variations of the amount of Zn dissolved in the solder with electroplating time.

었다. 따라서, 본 논문에서 각 함량에 따른 시편을 1.3 Zn, 3.8 Zn, 7.2 Zn 시편으로 명칭한다.

충격 신뢰성 시험 전에 backscattered SEM으로 계면을 관찰한 사진을 Figure 3에 나열하였다. 왼쪽 종렬은 리플로 후, 오른쪽 종렬은 500시간 열처리 후의 계면의 미세구조를 나타낸 것이다. Fig. 3(a), (b)에서 보는 바와 같이, Zn가 도금되지 않은 경우, 리플로우 후에는 계면에  $Cu_6Sn_5$ 가 형성되었으며, 열처리 시  $Cu_3Sn$ 이  $Cu_6Sn_5$ 와 Cu 사이에서 형성되었다.

본 실험에서는, PCB위에 도금된 Cu가 아닌 pure Cu foil이 사용되었기 때문에 열처리 시 Kirkendall void가 형성되지 않았다. Cu 도금 시, 도금용액내에 sulfur가 Cu 표면위에 같이 증착되며, 이것이 솔더와 반응 시 Cu와  $Cu_3Sn$  사이에 segregation되면서 void 형성 및 성장에 크게 기여를 하게 된다.<sup>9)</sup> 솔더 내에 1.3 wt% Zn가 들어갈 경우 (Fig. 3(c)-(d)),  $Cu_6Sn_5$  위에  $Cu_5Zn_8$  금속간화합물 층이 형성되었으며, 열처리가 진행되는 동안 이 층들은 계속 성장하였다. 앞서 발표된 논문<sup>4)</sup>에서의 경우에는 Sn-3.5 Ag 솔더 내에 1 wt% Zn가 함유되었을 때 계면에서 단지  $Cu_6Sn_5$ 만 형성되었다. 즉, Zn가 솔더 내부가 아닌 금속 표면층(UBM)에 존재할 경우, 리플로우 시 Cu와 Zn가 직접 접촉이 되어 있음으로 인해  $Cu_5Zn_8$  금속간화합물이 빠르게 형성되어 솔더 계면 근처에 존재하게 되었다. 더욱이 이러한  $Cu_5Zn_8$  금속간화합물이 Cu와 Sn의 상호확산을 다소 억제하여  $Cu_6Sn_5$ 의 성장속도를 줄이는 효과를 보여주었다. 장시간 열처리 경우, 계면에서  $Cu_3Sn$ 이 완전히 억제된 것을 볼 수 있는데, 이는 솔더 계면을 따라 Zn가 분포함으로써  $Cu_3Sn$ 이 형성하는 것을 방해하기 때문이다.<sup>10)</sup>

한편, 솔더 내에 Zn가 3.8 wt%, 7.2 wt% 들어간 경우 (Fig. 3(e)-(h)), 리플로우 시 계면에서 Cu-Sn 금속간화합물을 완전히 억제하는 대신,  $Ag_5Zn_8$  /  $Cu_5Zn_8$  층을 형성하였으며, 열처리 시  $Ag_5Zn_8$ 가 분해되면서  $Ag_3Sn$ 과  $Cu_5Zn_8$  성장에 기여하게 된다. 또한, 솔더 내의 Sn이  $Cu_5Zn_8$ 을 통해 Cu층으로 확산해 들어감으로써 Cu층 내에  $Cu_6Sn_5$ 을 형성하였다.<sup>11)</sup> 충격 신뢰성 결과에서 알 수 있겠지만, 리플로우 된 7.2 Zn 시편의 경우,  $Cu_5Zn_8$  내에 Kirkendall void가 다량으로 형성되는 경우가 종종 발견되었는데, 이것이 충격 신뢰성 저하의 요인

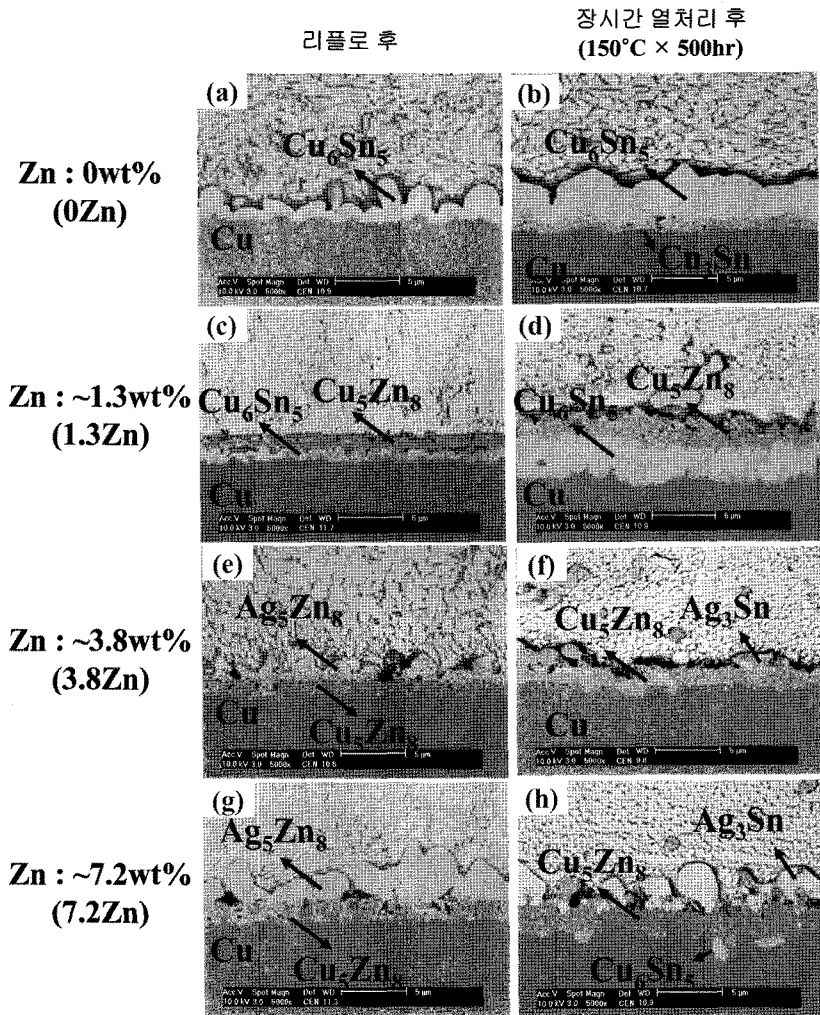


Fig. 3. Backscattered SEM images of solder joints after a reflow (1st column) and subsequent aging (2nd column). (a, b) 0Zn, (c, d) 1.3Zn, (e, f) 3.8Zn, (g, h) 7.2Zn.

으로 작용하였다. 보고에 의하면, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 금속간 화합물 내에서 Zn와 Cu의 자기확산계수가 각각  $1.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $1.6 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 이며, Zn의 확산이 Cu보다 훨씬 빨리 일어나기 때문에 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>내에 Kirkendall void가 생긴다.<sup>12)</sup> 특히, 7.2 Zn 시편의 경우에는 Cu와 Zn가 반응하는 양이 3.8 Zn보다 많기 때문에 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 성장이 더욱 빨리 일어나게 되며, 이로 인해 Kirkendall void가 형성되는 양이 많아진 것으로 보인다.

충격 신뢰성 시험을 진행한 결과를 Figure 4에 나타내었으며, 두 가지의 뚜렷한 결과를 도출할 수 있었다. 첫 번째는, Zn층이 Sn-3.5 Ag에 들어감

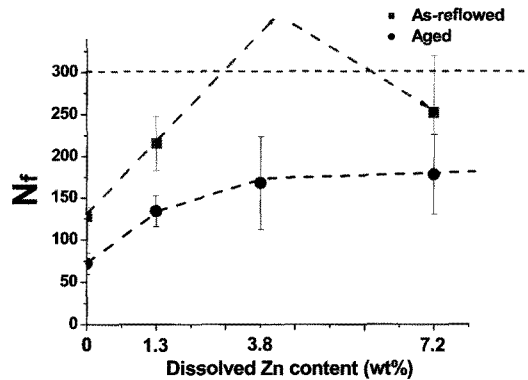
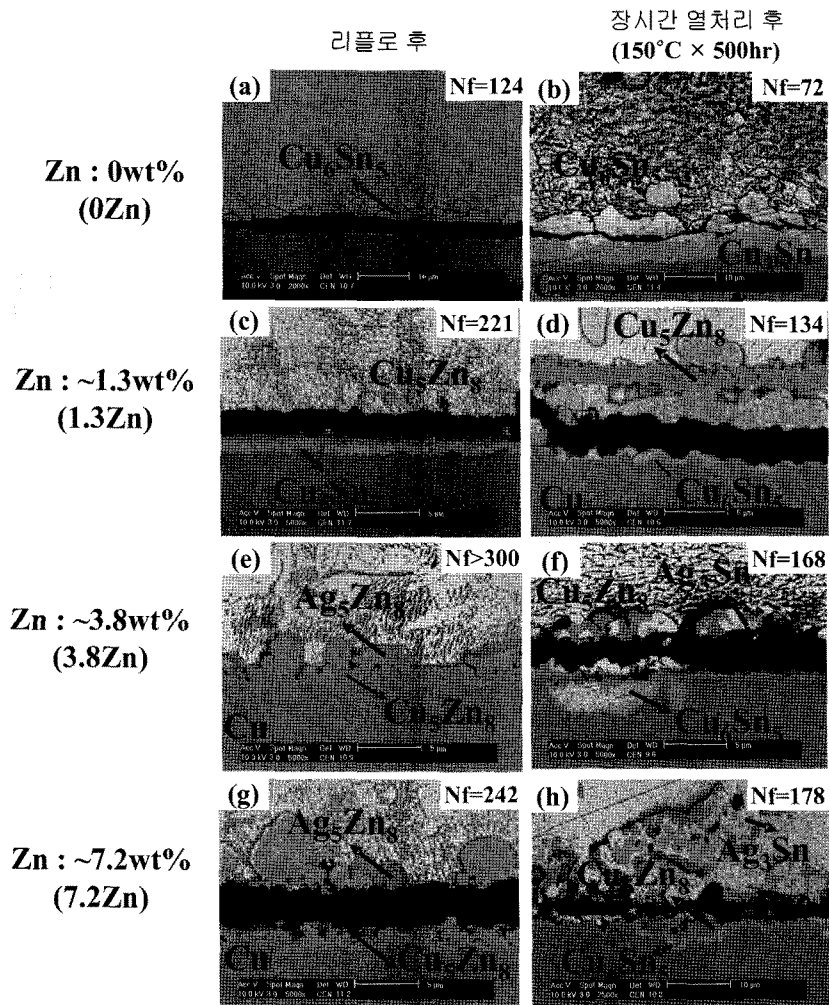


Fig. 4. Mean number of drops to failure as a function of dissolved Zn content.



**Fig. 5.** Brittle fracture SEM images of solder joints after a reflow (1st column) and subsequent aging (2nd column). (a, b) 0Zn, (c, d) 1.3Zn, (e, f) 3.8Zn, (g, h) 7.2Zn.

으로써 계면의 충격 신뢰성이 증가하는 것을 명확하게 관찰할 수 있었다. 1.3 wt% Zn만 들어가도 신뢰성이 약 3배 증가하였으며, 3.8 wt% 들어갔을 때 그 효과가 극대화 되었다. 하지만, 7.2 wt% Zn가 들어갔을 때에는 앞에서 언급한 바와 같이 Kirkendall void가 종종 다량으로 형성되어 충격 신뢰성을 저하시켰다. 두 번째는, 장시간 열처리 시 계면 금속간화합물의 두께 증가와 취약한 상(phase)들이 형성됨으로써 신뢰성이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

Figure 5에 충격 신뢰성 시험 후 파괴가 일어난 사진을 나열하였다.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ( $N_f=124$ )와  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /

$\text{Cu}_3\text{Sn}$ ( $N_f=72$ )가 계면에서 형성될 경우, 충격 신뢰성이 크게 저하되는 것을 Fig. 5(a), (b), (d)에서 알 수 있으며,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  성장만 억제되어도 충격 신뢰성을 향상시킬 수 있다는 것을 Fig. 5(c)에서 알 수 있었다. 도금된 Zn층이 가장 효과적으로 증명된 것은 3.8wt% 아연이 솔더 내에 들어갔을 때이며, Fig. 5(e)에서 볼 수 있듯이 300회까지 충격 시험을 진행했을 때에도 파괴가 전혀 일어나지 않았다. 이는  $\text{Ag}_3\text{Zn}_8$  /  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  계면이 충격에 매우 강하다는 것을 보여준다. 하지만, Kirkendall void가 금속간화합물 내에서 형성되면서 파괴가 발생하는 것을 Fig. 5(g)에서 관찰할 수 있다. 반면, 리플로우

시 형성한  $Ag_5Zn_8$  금속간화합물이 장시간 열처리 시  $Ag_3Sn$  및  $Cu_5Zn_8$ 로 변하면서 계면의 충격 신뢰성을 감소시켜 파괴가 발생하는 것을 Fig. 5(f), (h)에서 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 Zn 표면층을 Cu위에 도금하여 Sn-3.5 Ag 솔더와 반응시켜서 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 1.3 wt% Zn가 솔더 내로 들어감으로써 계면에서  $Cu_5Zn_8$  생성으로 인해  $Cu_6Sn_5$  두께성장이 효과적으로 억제되었다. 이로 인해, 충격 신뢰성이 Zn가 없을 때에 비해 3배 정도 증가하였다.

2) 3.8 wt 이상 Zn가 함유했을 경우, 리플로우 시 Cu-Sn 금속간화합물이 완전히 억제 되었으며,  $Ag_5Zn_8/Cu_5Zn_8$  금속간화합물층을 형성시킴으로써 충격 신뢰성을 크게 증가 시켰다.

3) 하지만, 7.2 wt% Zn의 경우,  $Cu_5Zn_8$ 가 두꺼워지면서 Kirkendall void가 종종 다량 형성되면서 충격 신뢰성의 저하가 나타났다.

4) 약 3.8 wt% Zn가 들어가도록 유도한 경우에 계면 반응 및 충격 신뢰성에 대한 효과가 극대화 될 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 한국과학재단 전자패키지재료 연구센터 (Center for Electronic Packaging Materials)의

지원으로 수행하였습니다.

#### 참고문헌

1. T. C. Chiu, K. Z. Zeng, R. Stierman, D. Edawards, K. Ano, Proc 54<sup>th</sup> Electronic Components Technology Conference, 1256 (2004).
2. Desmond Y. R. Chong, F. X. Che, L. H. Xu, H. J. Toh, John H. L. Pang, B. S. Xiong, B. K. Lim, Proc 56<sup>th</sup> Electronic Component and Technology Conference, 356 (2006).
3. S. W. Jeong, J. H. Kim, H. M. Lee, J. Electron. Mater., 33, 12, 1530 (2004).
4. Y. K. Jee, Y. H. Ko, J. Yu, J. Mater. Res., 22, 7, 1879 (2007).
5. C.M.L. Wu and C.M.T. Law, Proc. HDP 04, 47 (2004).
6. H. Mavoori, J. Chin, S. Vaynman, B. Moran, L. Keer, and M.E. Fine, J. Electron. Mater. 41, 1269 (1997).
7. H. R. Roh, C. Y. Oh, Y. H. Kim, W. K. Choi, and C. Y. Moon, Proc. International Conference on Electronic Packaging, 205 (2007).
8. J. M. Song, P. C. Liu, C. L. Shih, K. L. Lin, J. Electron. Mater., 34, 9, 1249 (2005).
9. J. Y. Kim and Jin Yu, Appl. Phys. Lett. 92, 092109 (2008).
10. S. K. Kang, D. Leonard, D. Y. Shih, L. Gignac, D. W. Henderson, S. I. Cho, and Jin Yu, J. Electron. Mater. 35, 479 (2006).
11. K. Sukanuma, T. Murata, H. Noguchi, and Y. Toyoda, J. Mater. Res. 15, 884 (2000).
12. J. H. Westbrook, Intermetallic Compounds (Wiley, New York, 1967), pp.378-380.