

## Sn-1.7Bi-0.7Cu-0.6In solder의 특성 및 솔더링부의 신뢰성 평가에 관한 연구

A study on characteristics of Sn-1.7Bi-0.7Cu-0.6In solder and evaluations of the soldering joints's reliability

박종현\*, 김봉균\*, 서창제\*, 최명기\*\*, 전주선\*\*\*

\* 성균관대학교 신소재공학과

\*\* 한국 산업 기술 협회

\*\*\* 단양솔텍 (주)

### 1. 서 론

현재 전자 부품 실장에 사용되는 솔더 합금들 중에서 Sn-Pb계 솔더는 취급이 용이하고 낮은 가격 및 솔더재로서의 우수한 특성(기계적 및 전기적 특성, 접합성 등) 때문에 산업계에서 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 Pb의 인체에 대한 유해성과 환경 보존적인 관점에서 Pb의 사용을 제한하는 분위기가 점차 확산되고 있다. Pb는 인체에 흡수되면 Pb 중독 및 신경계와 생식계에 심각한 영향을 주게 된다. 선진각국의 환경보존에 대한 관심과 규제에 대한 노력은 다음과 같다. 미국의 경우 선진각국의 Pb 사용 규제 법안이 제출됨에 따라 전자 산업이 국가를 지탱해주는 중요한 산업의 하나라는 사실로부터 산업체, 대학, 국립연구기관 등이 참가한 NCMS(National Center for Manufacturing Sciences) 무연 솔더 프로젝트를 수행한 후 초기에 선정한 79종의 무연 솔더 중 최종적으로 Sn-Bi와 Sn-Ag계의 7종류의 무연 솔더에 대해 현행 솔더링 공정에서의 적합성 및 신뢰성을 중심으로 평가하였다. 그러나 아직 국내에서는 Pb-free솔더에 관한 연구가 전무한 실정이며 일부 국내 기업체에서 연구가 진행중에 있다.

이에 본 연구에서는 개발된 Sn-Bi-Cu-In 무연 크립 솔더의 특성 평가를 위해 Pb솔더의 대체 재료로서 유력시 되고 있는 Sn-Ag-Cu계 중, Sn-3.0Ag-0.5Cu 크립 솔더와 비교하여 용융점, 입도비교, 스텐실 마스크를 통한 미세피치 테스트, 열처리를 달리한 솔더의 경도실험을 행하였으며, 각 솔더가 전극의 종류(Bare Cu, Electroless Ni-P)를 달

리하였을 때, 고상 시효에 따른 온도와 시간에 따른 반응의 영향을 알아보려고 하였다. 계면의 이미지는 주사 전자 현미경(SEM)을 통하여 관찰하였으며 EDS, XRD를 통하여 계면 미세 상분석을 행하였다. 또한 500 $\mu$ m의 솔더볼을 제작하여 열처리에 따른 계면 반응의 변화가 신뢰성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 전단강도 시험을 행하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 솔더 paste 특성 평가

솔더 powder의 크기, 입도 분포, 형상 분석을 통하여 크립 솔더의 점도, 인쇄성, slump성과 solder ball 불량 등을 분석 가능하다. 시험 방법으로는 solder powder(Sn-3.0Ag-0.5Cu / Sn-Bi-Cu-In type 1,2-powder size 차이)를 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하여 형상과 크기를 평가하였다. 그리고, DSC분석을 통한 용융점 확인과 XRD분석을 통한 solder의 조성을 분석하였다. 미세피치 실험은 스텐실 마스크 패턴 피치 사이즈가 0.8mm에서 0.2mm까지 감소시켜 설계한 모델 위에 집적 크립솔더를 프린팅 하여 빠짐성을 관찰하였고, 경도실험은 100 $^{\circ}$ C와 200 $^{\circ}$ C의 두 열처리 조건에서 리플로우 직후부터 120시간까지 시효처리한 솔더를 마이크로 비커스 경도계를 통하여 측정을 실시하였다. 하중은 10g에서 시간은 10초로 고정하여 10회씩 측정하여 최저, 최고값을 제외하고 나머지 값의 평균값을 구하였다.

#### 2.2 등온시효 및 미세조직 관찰

Bare Cu substrate, P함량이 7wt%인 무전해

Ni-P가 대략 5-7 $\mu$ m 도금된 substrate위에 젖음성 향상 및 산화 방지를 위해 무전해 Au를 약 0.15 $\mu$ m 정도 도금하여 (Bare Cu제외) Sn-3.0Ag-0.5Cu solder paste와 Sn-1.7Bi-0.7Cu-0.6In solder paste를 도포 후, melting point보다 약 40 $^{\circ}$ C 높은 270 $^{\circ}$ C에서 2분간 리플로우 하였다. 등은 시효에 따른 금속간 화합물의 성장을 관찰하기 위하여 주어진 각각의 확산대(diffusion couple)는 100, 120, 150, 170 $^{\circ}$ C 로 제어된 오븐에서 0, 1, 3, 7, 14, 21, 28일 동안 열처리 하였다. 준비된 시편은 전자주사 현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하였으며 각 상의 분석은 EDS로 분석하였다. 또한, Image analysis software를 사용하여 금속간 화합물의 두께를 측정하였다

### 2.3 Ball Shear Test 및 파면관찰

본 실험을 위하여 Pad 직경이 420 $\mu$ m인 BGA 기판을 사용하였으며, 500 $\mu$ m의 솔더볼(Sn-3.0Ag-0.5Cu solder, Sn-1.7Bi-0.7Cu-0.6In solder)을 등은 시효 실험과 동일한 기판위에 플릭스 도포후 각각 부착하여 리플로우 시킨 후, 같은 조건으로 열처리 하여 각각의 기판위에 붙어있는 10개의 솔더볼에 대하여 전단테스트를 하여, 평균값을 계산하였다. 시험조건은 하중 5000gf, 전단속도는 0.2mm/s 로 고정하여 실험을 하였고, 전단시험 후 파괴모드의 관찰을 하였으며 또한, 파면의 상 분석을 위하여 SEM, EDS, XRD를 이용하여 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

솔더 powder의 크기, 입도 분포, 형상 등은 크림 솔더의 점도, 인쇄성, slump성과 solder ball 불량 등에 영향을 미치게 된다. solder powder를 주사전자 현미경으로 관찰한 결과로 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-Bi-Cu-In type-1 솔더 모두 90%이상 약 30-45 $\mu$ m 크기였으며, 진구도는 구형으로 양호한 모습을 보이고 있다. 반면에 type-2 솔더는 입자 크기가 약 15-25 $\mu$ m정도였으며, 진구도 또한 양호하였다. 미세피치 실험에서는 일반적인 pattern인 0.4mm 패턴에서는 모두 양

호한 특성을 보여주고 있으나, 보다 미세한 pitch인 0.2mm패턴에서는 부적절한 결과를 보여주고 있다. 또한, 약 100 $\mu$ m 홀 폭에서는 대체적으로 부적합한 인쇄특성을 보여주고 있는데, 다만 type-1의 솔더보다는 type-2의 솔더 페이스트의 미세피치에 대한 빠짐성이 더욱 향상되었음을 알 수 있었다. 보다 미세한 분말 크기의 개발에 따라 Flip Chip 등에 적용이 가능하리라 사료된다. 솔더의 DSC분석은 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더에서는 219.3 $^{\circ}$ C 였으며, Sn-Bi-Cu-In 솔더는 225.6, 225.4 $^{\circ}$ C로 각각 측정되었다. 모두 중온계 솔더로서 근접한 m.p를 갖는것으로 평가되었다. 경도테스트에서는 두 솔더 모두 시효시간에 따라 경도값이 감소하는 경향을 보였다. 두 솔더의 경도값을 비교하면, 초기에는 Sn-3.0Ag-0.5Cu솔더가 Sn-Bi-Cu-In 솔더보다 더 높은 경도값을 갖지만, 100 $^{\circ}$ C 시효시에는 약 60시간 이후부터, 200 $^{\circ}$ C 시효시에는 약 10시간 이후부터 경도값이 역전되는 현상을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 Sn-3.0Ag-0.5Cu솔더의 경우 Ag<sub>3</sub>Sn화합물의 성장과 솔더의 조대화로 인하여 경도값이 큰 폭으로 감소함을 유추할 수 있으며, Sn-Bi-Cu-In솔더의 경우에는 Sn matrix로 고용되는 Bi와 In원자들의 영향으로 분산강화 및 고용강화 효과등에 의하여 강도값이 Sn-3.0Ag-0.5Cu솔더에 비하여 더 작은 폭으로 감소되었다고 사료된다. Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더, Sn-Bi-Cu-In 솔더와 Bare Cu substrate 접합 계면의 주사현미경 이미지로 열처리 시간의 증가에 따른 계면의 미세조직은 솔더의 종류에 관계없이 열처리 시간이 증가할수록 계면에서 생성되는 금속간 화합물이 성장됨을 관찰할 수 있었다. Bare Cu substrate 접합 계면에 형성된 금속간 화합물은 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>와 Cu<sub>3</sub>Sn임을 확인할 수 있었고, Sn rich화합물인 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>는 솔더측에, Cu rich 화합물인 Cu<sub>3</sub>Sn은 substrate측에 형성됨을 알 수 있었다. Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더, Sn-Bi-Cu-In 솔더와 무전해 Ni-P(7wt%)도금층위에 무전해 Au를 도금한 substrate 접합 계면에 형성된 금속간 화합물은 Cu-substrate와 마찬가지로 솔더의 종류와 도금층의 종류에 상관없이 시효 시간의 증가에 따라 두께가 증가함을 알 수 있었다. Ni-P substrate의 두 솔더에

서 형성된 대표적인 금속간 화합물은  $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 였다. 또한, Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더와 Sn-Bi-Cu-In 솔더 접합 계면에 형성된 금속간 화합물의 두께를 비교하였을 때, 대체적으로 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더 계면에서 형성된 금속간 화합물의 두께가 더 두꺼웠음을 알 수 있었다.

전단강도 시험결과는 Cu-substrate에서 두 솔더 모두 열처리 시간이 증가함에 따라 전체적으로 전단강도 값이 감소하는 경향을 나타내었으나, 초반부에서는 as-reflow 값보다 큰 값을 나타내었다. 대체적으로 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더보다 Sn-Bi-Cu-In 솔더 접합부에서의 전단강도 값의 저하되는 폭이 적음을 알 수 있었는데, 이를 솔더 미세조직 측면에서 살펴보면, 솔더 미세조직 및 rod-like 형태로 솔더내에 존재하는  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  금속간 화합물이 열처리 시간 증가에 따른 구형으로 조대화되기 때문인 것으로 사료되며, 또한, 전체적으로  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  금속간 화합물의 성장속도가 Sn-Bi-Cu-In 솔더보다 더 컸기 때문에 판단된다. Bare-Cu BGA기판에서의 Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-Bi-Cu-In 솔더의 열처리에 따른 파면의 형상을 관찰하면, 초기에는 Cu의 용해로 인하여 scallop 형태로 금속간 화합물이 계면에 존재하게 되나, 열처리 시간의 증가에 따라 Cu와 Sn의 상호확산에 의해 계면이 planar 형태로 변화하게 된다. 따라서 planar 형태로 존재하는 금속간 화합물보다 solder/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  계면의 면적이 감소하게 되므로 전단강도 값이 감소하게 되는 원인으로 판단된다. 모든 파단면을 관찰해보면 초기에서는 연성과파괴 현상을 관찰할 수 있으나 4주동안 열처리한 시편의 경우 파면은 취성과파괴 현상이 주요한 파괴 모드임을 관찰할 수 있었다. 이러한 연성과파괴에서 취성과파괴로의 파괴모드의 천이는 열처리 시간의 증가에 따라 전단강도 값이 감소하는 원인을 확인할 수 있었다. 특히, Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더의 경우 170°C에서 4주간 열처리했을 경우, 주된 파괴 경로는  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ / $\text{Cu}_3\text{Sn}$  계면에서 파단되는 것으로 관찰되었다. 무전해 Au/Ni-P BGA 접합부에 대한 열처리 시간 및 주어진 온도에 따른 전단강도값의 변화도 두 솔더 모두 열처리 시간이 증가함에 따라

전체적으로 전단강도 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, Bare Cu 기판과 마찬가지로 열처리 온도를 달리한 경우, 100°C보다 170°C일 경우에서 강도값은 더욱 저하되었음을 알 수 있었고, 대체적으로 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더보다 Sn-Bi-Cu-In 솔더 접합부에서의 전단강도 값의 저하되는 폭이 적음을 알 수 있었다. 이는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더에서는 솔더조직의 조대화와  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 의 조대화로 강도값의 감소폭이 커진 반면, Sn-Bi-Cu-In 솔더에서는 Bi, In과 같은 원소가 솔더내로 고용되면서 솔더조직을 더욱 안정화 시켰으며, 성장하는 금속간 화합물의 두께에도 영향을 주면서, 변형 저항을 덜 받았기 때문으로 사료된다. 파면의 미세조직을 나타낸 주사 전자 현미경 이미지결과, 장시간 열처리시까지 무전해 Ni-P기판 위에서의 파괴 형태는 취성과파괴 형상은 거의 없었고, 대부분 연성과파괴 모드 형상만이 관찰되었다. 파단면의 SEM 이미지와 XRD 결과, 대표적으로 나타난 금속간 화합물은  $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 이었으며, Ni-P 도금층이 P함유량 증가로 인해 결정화층으로 나타나는  $\text{Ni}_3\text{P}$ 층도 관찰할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부가 지원하는 청정생산기술 사업으로 지원되어 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. S. Nurmi, J. Sundelin, E. Ristolainen and T. Lepistö: Microelectronics Reliability, Volume 44, Issue 3, March 2004, Pages 485-494
2. Francis K. H. Lau and Vincent W. S. Yeung: Journal of Materials Processing Technology, Volume 69, Issues 1-3, September 1997, Pages 79-89
3. A. Lofti and M. Howarth: Information Sciences, Volume 107, Issues 1-4, June 1998, Pages 273-285
4. P. L. Liu and J. K. Shang: Scripta Materialia, Volume 44, Issue 7, 17 April 2001, Pages 1019-1023
5. V. F. Degtyareva, I. Bdikin and S. Khasanov: Solid State Communications, Volume 99, Issue 12, September 1996, Pages 907-909
6. H. Ashassi-Sorkhabi and S. H. Rafizadeh: Surface and Coatings Technology, Volume 176, Issue 3, 15 January 2004, Pages 318-326