

## Sn-58Bi 솔더 페이스트와 ENIG 표면 처리된 기판 접합부의 계면 반응 및 접합강도

신현필\* · 안병욱\*\* · 안지혁\*\*\* · 이종근\*\* · 김광석\*\*\*\* · 김덕현\*\*\*\*\* · 정승부\*\*†

\*청솔화학환경

\*\*성균관대학교 신소재공학부

\*\*\*한국기계연구원 부설 재료연구소

\*\*\*\*성균관대학교 나노과학기술학부

\*\*\*\*\*한국산업기술대학교

### Interfacial Reaction and Joint Strength of the Sn-58Bi Solder Paste with ENIG Surface Finished Substrate

Hyun-Pil Shin\*, Byung-Wook Ahn\*\*, Jee-Hyuk Ahn\*\*\*, Jong-Gun Lee\*\*, Kwang-Seok Kim\*\*\*\*, Duk-Hyun Kim\*\*\*\*\* and Seung-Boo Jung\*\*†

\*Chungsol C&E CO,LTD, Gyeonggi-do 429-450, Korea

\*\*School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*\*\*Advanced Characterization and Analysis Department, Korea Institute of Materials Science, Changwon 642-831, Korea

\*\*\*\*SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*\*\*\*\*Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Korea Polytechnic University, Siheung 429-793, Korea

†Corresponding author : sbjung@skku.edu

(Received October 8, 2012 ; Revised October 29, 2012 ; Accepted October 31, 2012)

#### Abstract

Sn-Bi eutectic alloy has been widely used as one of the key solder materials for step soldering at low temperature. The Sn-58Bi solder paste containing chloride flux was adopted to compare with that using the chloride-free flux. The paste was applied on the electroless nickel-immersion gold (ENIG) surface finish by stencil printing, and the reflow process was then performed at 170 °C for 10 min. After reflow, the solder joints were aged at 125 °C for 100, 200, 300, 500 and 1000 h in an oven. The interfacial microstructures were obtained by using scanning electron microscopy (SEM), and the composition of intermetallic compounds (IMCs) was analyzed using energy dispersive spectrometer (EDS). Two different IMC layers, consisting of Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> and relatively very thin Sn-Bi-Ni-Au were formed at the solder/surface finish interface, and their thickness increased with increasing aging time. The wettability of solder joints was investigated by wetting balance test. The mechanical property of each aging solder joint was evaluated by the ball shear test in accordance with JEDEC standard (JESD22-B117A). The results show that the highest shear force was measured when the aging time was 100 h, and the fracture mode changed from ductile fracture to brittle fracture with increasing aging time. On the other hand, the chloride flux in the solder paste did not affect the shear force and fracture mode of the solder joints.

Key Words : Sn-58Bi solder paste, Wettability, Intermetallic compound (IMC), Aging, Shear test

## 1. 서 론

최근 전자 패키지 기술은 전자제품의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 그 중요성이 점차 증대되고 있다. 더욱이 전 세계적으로 환경문제가 중요한 이슈로 제기되고 있기 때문에 Sn-Pb계 솔더를 대체 할 무연솔더(lead-free solder)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, Sn-Ag-Cu계 솔더와 Sn-Cu계 솔더가 현재 많이 사용되고 있다. 현재 산업현장에서 많이 사용되고 있는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 조성의 솔더는 217 °C의 녹는점을 가지고 있지만 충분한 젖음성 및 솔더 반응 특성과 안정적인 솔더링 수율을 확보하기 위하여 250 °C 이상의 피크 온도를 가지는 온도 프로파일을 적용해야 한다.

그러나 250 °C 이상의 온도에서는 기판 재료의 열화, 솔더 접합부에서의 과도한 급속간 화합물층 성장으로 인해 기계적 신뢰성에 나쁜 영향을 줄 수 있기 때문에 낮은 녹는점을 가진 저융점 솔더의 개발과 연구가 필요하다. Sn-58Bi 조성의 솔더는 139 °C의 비교적 낮은 용점을 가지기 때문에 Sn-Ag-Cu계 솔더와 비교할 때 낮은 공정 온도를 크게 낮출 수 있다. 또한 Sn-Bi 조성의 솔더는 기존의 Sn-Pb 조성의 솔더와 Sn-Ag-Cu계 솔더보다 상대적으로 높은 강도값을 가진다고 알려져 최근 활발하게 연구가 진행되고 있다.

하지만 상기 언급한 바와 같이 Sn-58Bi 솔더 합금은 인장 시험 시 다른 솔더 합금에 비해 상대적으로 높은 강도값을 나타내나, 탄성변형 범위 또는 작은 소성 변형에서 파단이 관찰되어 취성이 강한 것으로 보고되고 있다. Sn-57Bi 솔더의 소성 변형량은 변형속도의 감소 조건에서 증가될 수 있는데, 즉, 솔더 조인트에 열팽창계수의 차이에 의한 일반적인 응력만이 작용하는 조건에서는 양호한 접합부 신뢰성을 나타낼 수 있으나, 낙하(drop)와 같은 급격한 충격이 솔더 조인트에 인가될 경우에는 갑작스런 접합부의 파단을 야기시켜 낮은 신뢰성을 나타낼 수 있다. 아울러 Sn-Bi 공정 조성의 용점이 139 °C이므로 이 근방의 온도까지 승온되는 조건에서의 솔더 접합부 신뢰성은 매우 급격하게 감소하게 될 것임을 쉽게 예상할 수 있으므로, Sn-Bi 솔더의 신뢰성 분석은 매우 중요한 것으로 사료된다.

한편 지금까지 거론된 대표적인 전자패키징의 기계적 신뢰성 문제로는 패키지 열 변형에 의한 접합부의 층간 분리(package delamination), 솔더 조인트의 피로 파손(fatigue failure) 등이 있다. 이는 패키지에 물리적인 충격을 주기 때문에 전자 소자의 전기적 기능 수

행에 큰 영향을 미치므로 전자 소자 자체의 신뢰성뿐만 아니라 다양한 패키지 방법에 따른 기계적 신뢰성 확보가 요구된다. 전단시험(shear test)은 패키지의 기계적 신뢰성을 평가하기 위한 방법으로, 패키지 기술과 관련된 여러 연구에서 많이 사용되고 있다<sup>1-2)</sup>.

본 연구에서는 낮은 용융점 (139 °C)으로 인하여 전자장비의 열충격을 최소화 해주는 장점을 갖고 있는 저융점 무연 솔더 합금 중 하나인 Sn-Bi 계 솔더 페이스트를 사용하여 젖음성 시험 및 계면반응과 기계적 특성을 평가하였다. 젖음성 시험은 ENIG 표면 처리된 기판과 Sn-58Bi 솔더 페이스트에 할로젠 성분인 chloride가 함유된 chloride-flux 와 chloride가 함유되지 않은 chloride-free flux를 사용하여 젖음 시간과 젖음력을 측정하여 젖음 특성을 평가하였다. 접합부의 계면반응 관찰 및 기계적 특성을 평가하기 위하여 리플로우 공정을 거쳐 솔더 볼을 형성하였고 125 °C의 온도에서 최대 1000 시간동안 열처리를 진행하였다. ENIG 처리된 기판 위에 솔더 접합부의 기계적 신뢰성의 차이를 전단시험을 통해 분석하였고, SEM과 EDS를 통해 접합부 계면반응을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 Sn-58Bi 솔더 페이스트가 사용되었으며, chloride flux와 chloride-free flux의 두 가지 조건으로 실험이 진행이 되었다. 표면처리 ENIG는 Cu 층 위에 Ni-P 층을 5 μm, immersion Au 층을 0.15 μm 무전해 도금 하였다. 도금 후 10 % 농도의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 이용하여 산세처리를 하였으며 PCB 기판의 pad opening size는 150 μm 으로 하였다. 젖음성 시험은 IPC-TM-650 시험방법으로 ENIG 기판을 사용하였고 Sn-58Bi 솔더 페이스트를 170 °C의 온도에서 용융 시킨 뒤 실시하였다. 또한, 알코올을 이용하여 세척된 ENIG 처리된 PCB (Printed Circuit Board) 기판 위에 stencil printing 방식을 이용하여 Sn-58Bi 솔더 페이스트를 pad 위에 올려서 reflow 공정으로 솔더 볼을 형성하였다. Fig. 1은 본 연구에서 진행한 stencil printing 공정의 개략도이다. Screen printing 공정을 진행 후 솔더 볼을 형성하기 위해 reflow machine (RF-430-N2, Japan Pulse Laboratory Co. Ltd.)을 이용하여 최대온도 170 °C에서 10분 동안 reflow 공정을 진행하였다. Fig. 2는 본 연구에서의 reflow profile을 나타내었다. Reflow 공정을 마친 시편은 de-flux와 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH을 이용하여 세척하였다. 그 후 JEDEC standard<sup>3)</sup>에 의거 125 °C의 온도에서 0, 100, 300, 500, 1000 시간 동안 등온 시효 열처리

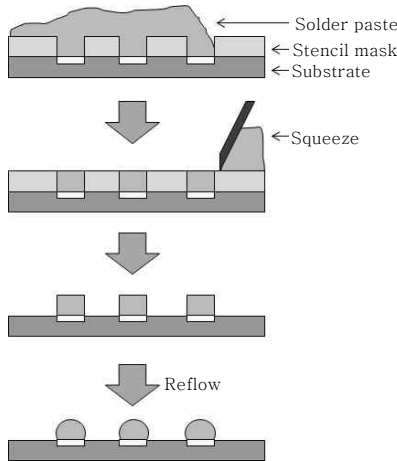


Fig. 1 A schematic view of screen printing process.

후 접합계면의 조직 및 기계적인 접합 강도를 평가하였다. 첫번째로, Sn-58Bi 솔더의 기계적 접합강도는 전단시험(PTR-1000, Rhesca)으로 평가하였다. Fig. 3은 전단시험 개략도이다. 전단시험은 JEDEC standard<sup>4)</sup>에 따라서 200 μm/s의 속도로 20 μm의 높이에서 각 시편당 20 회씩 진행하였다. 또한 전단시험 후 SEM을 이용하여 파면으로 파괴 모드(fracture mode)를 관찰하였다. 마지막으로, 열처리된 시편은 에폭시 수지로 마운팅 (mounting)한 후 emery paper와 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 파우더를 이용하여 연마(polishing)하였다. 조

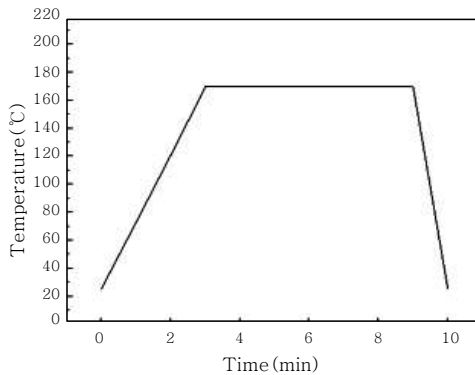


Fig. 2 Reflow temperature profile

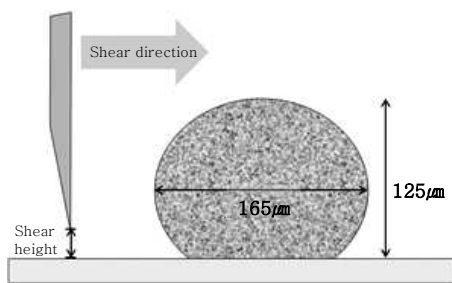


Fig. 3 A schematic view of shear test

직 관찰을 위하여 Sn 에칭액 (95% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 4% HNO<sub>3</sub>, 1% HCl)에 10 초간 에칭 하였고, SEM (Scanning Electron Microscope)과 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 조직을 관찰하고 조성을 분석하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 젖음성 시험

Fig. 4 및 Fig. 5에는 ENIG 기판을 사용하여 chloride flux 및 chloride-free flux가 함유된 Sn-58Bi 솔더 페이스트 젖음력 및 젖음 시간을 젖음성 시험을 통해 나타내었다. 할로젠이 함유되지 않은 chloride-free flux에 비하여 할로젠이 함유된 chloride flux의 젖음력이 더 높은 것을 알 수 있다. 일반적으로 젖음력은 다음 식으로 나타 낼 수 있고, 그 값으로 상대적인 비교가 가능하므로 간접적인 젖음성의 평가가 가능하다.

$$F = P \cdot \gamma l f \cdot \cos \theta - B$$

(F : wetting force, P : 기판의 둘레,  $\gamma l f$  : 솔더-flux 간 장력, B : buoyancy force)

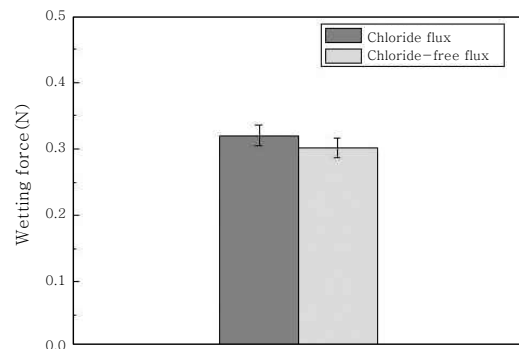


Fig. 4 Wetting force with chloride flux, chloride-free flux

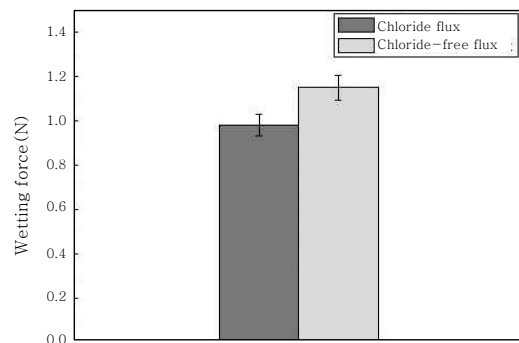


Fig. 5 Wetting time with chloride flux, chloride-free flux

선행 연구에 의하면 할로젠원소는 온도가 증가할 때 용융 솔더를 활성화하고, 산화물의 형성을 억제하여 솔더 합금의 젖음성을 향상시키는 것으로 알려져 있다<sup>5)</sup>. 본 연구 결과에서도 선행 연구결과와 유사하게 chloride flux를 사용했을 때 젖음력은 증가하고 젖음 시간은 감소하여 우수한 젖음성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

### 3.2 계면 조직 관찰

본 연구에 앞서 선행 연구 결과에 의하면 flux 내 chloride 첨가에 따라서 계면 조직 및 기계적 특성에 큰 영향을 미치지 않았다. 따라서 본 연구에서는 chloride-free flux가 첨가된 솔더 페이스트만 사용하여 계면조직 및 기계적 특성을 조사하였다.

Fig. 6은 Sn-Bi 솔더 페이스트를 ENIG 표면 처리된 기판 위에 솔더링 한 후 등은 시효 열처리 시간에 따른 각각의 접합 계면 SEM 조직 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 등은 시효 열처리 시간이 증가할수록 Bi-rich상과 Sn-rich상이 조대화 되는 것을 확인할 수 있었다. 등은 시효 열처리 이전의 reflow만 진행했을 경우 접합계면에는 솔더 접합부 내에는 미세 계면이 관찰되었으며, EDS 분석 결과 Ni 35.29wt%-Sn 57.48wt%-Bi 7.24wt%로 나타났다. 이는 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 조성의 금속간 화합물 층인 것으로 사료된다. 300 시간 등은 시효 열처리 후에는 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 금속간 화합물 층 상부로 다른 계면이 형성되는 것이 관찰되었으며 EDS 분석 결과 Ni 4.00wt%-Sn 66.05wt%-Au 13.47wt%-Bi 16.48wt%로 분석이 되었다. 이는 Sn-Bi-Ni-Au 조성의 금속간 화합물 층이 생성된 것으로 사료되며, 등은 시효 열처리 시간의 증가와 더불어 상기 두 종류의 금속간 화합물의 두께는 점차 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 두 종류의 금속간 화합물이 순차적으로 생성되고 열처리 시간의 증가에 따라 성장하는 것은 ENIG 표면 처리된 기판의 Ni 및 Au 원자와 솔더의 Sn 및 Bi 원자가 상호 확산했기 때문으로 사료된다. 그림과 같이 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 금속간 화합물이 생성되고 그 후

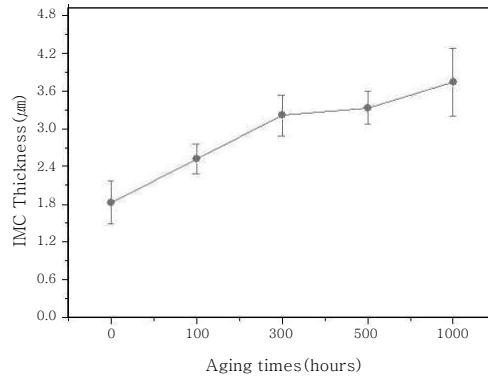


Fig. 7 IMC thickness in the solder joints as a aging time

열처리 시간이 증가할수록 Sn-Bi-Ni-Au 조성의 화합물 층이 생성 및 성장하는 현상은 타 연구자의 연구 결과에서도 확인을 할 수 있다<sup>6-8)</sup>.

Fig. 7은 금속간 화합물 층 두께를 등은 시효 열처리 시간에 따라 측정한 그래프이다. 금속간 화합물 층의 두께는 열처리 전에는 약 1.8 μm를 나타내었으며 열처리 시간이 증가함에 따라 금속간 화합물의 두께는 점차 증가하였으며 1000 시간 등은 시효 처리 이후에는 약 4 μm 두께까지 성장되는 것을 관찰 할 수 있었다.

### 3.3 전단시험 결과

Fig. 8은 등은 시효 열처리 시간에 따른 전단강도 결과를 나타낸 그래프이다. 최고 전단강도 값은 100 시간 등은 시효 열처리의 조건에서 1.8 N의 값을 나타내었으며, 그 이후에는 점차 감소하여 1000 시간 열처리 이후에는 1.5 N까지 감소하였다. 일반적으로 접합 계면에 생성된 반응 층의 종류와 그 두께는 솔더 접합부의 기계적 신뢰성과 깊은 상관 관계가 있고, 임계 두께 이상의 금속간 화합물 층의 성장은 솔더 접합부의 기계적 강도 값 감소에 큰 영향을 준다고 알려져 있다<sup>9-11)</sup>. 본 연구 결과에서도 금속간 화합물의 두께가 약 2.4 μm일 때 가장 높은 전단 강도 값을 나타내었으며, 이후 전단 강도 값이 감소하는 현상은 금속간 화합물의

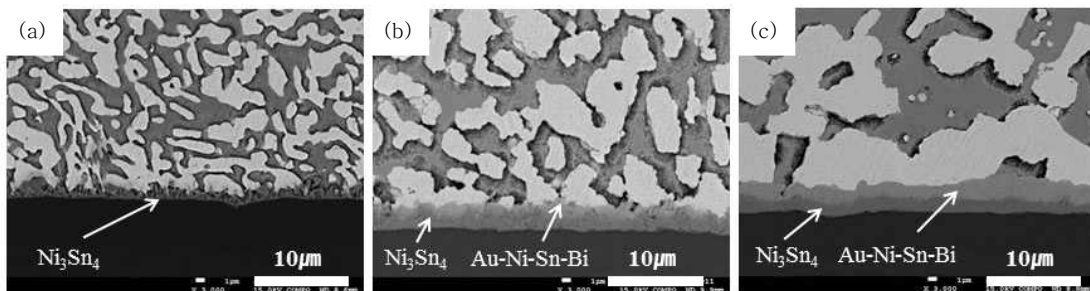


Fig. 6 Cross-sectional SEM micrographs of the solder joints between Sn-58Bi solder and ENIG finished substrate after aging at 125°C for: (a) 0, (b) 300 and (c) 1000 hours

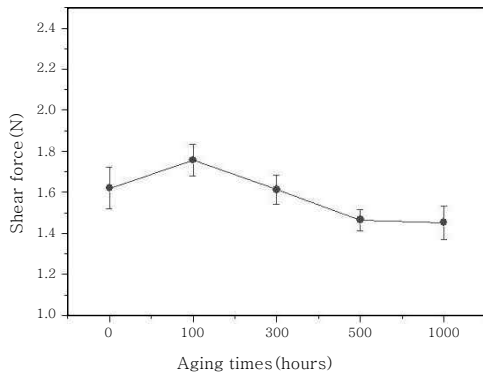


Fig. 8 Shear force of the solder joints as a aging time

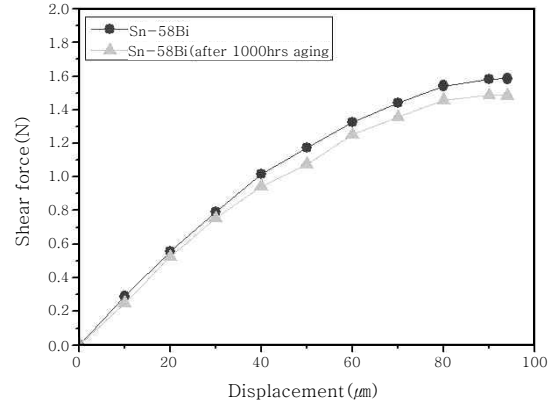


Fig. 9 Force-displacement curves of solder joints

성장에 의한 것으로 사료된다. 또한 100 시간 열처리 이후에는 fracture energy 값은 감소하였으며 1000 시간 열처리의 경우에는 약 0.08 mJ을 나타내는 것을 관찰 할 수 있었다. 이러한 현상은 상기 전단 강도 측정값에서 볼 수 있듯이 적절한 두께의 금속간 화합물이 생성되는 경우에는 전단 강도 값의 증가와 함께 소성 변형 시 충분한 fracture energy를 나타내나 열처리 시간이 증가함에 따라 조대한 금속간 화합물이 생성되면 금속간 화합물에 의하여 fracture energy가 낮아지는 현상으로 사료된다.

Fig. 9는 전단 시험 시 연속적으로 측정된 f-x curve를 보여준다. 1000 시간 등온 시효 열처리 후 전단강도 값은 열처리 이전의 값에 비하여 다소 감소하는 것으로 나타났으며 이러한 현상은 상기 언급한 바와 같이 금속간 화합물과 솔더 조직의 조대화에 의한 것으로 사료된다. Fig. 10은 전단 강도 시험에서 구한 f-x 곡선의 면적을 이용하여 계산한 fracture energy 값을 나타낸다. 100 시간 등온시효처리에서 가장 높은 fracture energy 값을 나타내는 현상은 전단강도 측정 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

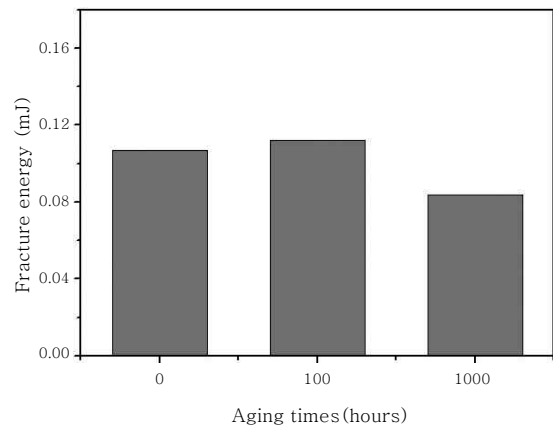


Fig. 10 Fracture energy of solder joints

### 3.4 파면 관찰 결과

Fig. 11은 전단시험 후 파단면 분석 결과를 나타낸

다. 열처리를 하지 않은 조건의 경우 파단면은 연성 파단 형태를 나타내었으며 EDS 분석 결과 Sn 40wt%-Bi 60wt%로 나타났다. 이러한 결과를 미루어 볼 때 열처리를 하지 않은 조건의 경우 전단시험 시 파단은 대부분 솔더 내부에서 파단이 일어난 것으로 사료된다. 열처리 시간이 증가함에 따라 연성 파단 형태에서 취성 파단 형태로 파단면의 형상이 변화하는 것을 관찰 할 수 있었으며 벽개 파단면의 EDS 분석 결과 Ni 17.04wt%-Sn 56.05wt%-Au 13.52wt%-Bi 13.39wt%로 나타났다. 이러한 EDS 분석 결과를 고려할 때에 파

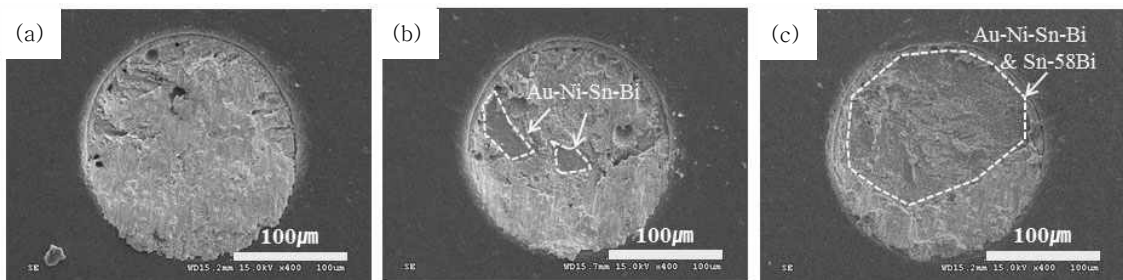


Fig. 11 Fracture surfaces of the solder joints on ENIG finished substrate after aging at 125°C for: (a) 0, (b) 300 and (c) 1000 hours

단은 Au-Ni-Sn-Bi 금속간 화합물 층에서 발생한 것으로 사료된다. 또한 열처리 시간이 증가함에 따라 이러한 취성 파단의 형태는 점차 증가하는 것으로 관찰되었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 전단시험 시 파단이 금속간 화합물에서 발생하는 것은 상기 언급한 바와 같이 열처리 시간이 증가함에 따라 금속간 화합물이 성장하고 전단시험 시 이러한 충격에 취약한 금속간 화합물 층으로 전단 응력이 전달되어 나타내는 현상으로 사료된다<sup>1,13-14</sup>.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 대표적인 저온 무연 솔더인 Sn-58Bi 솔더 페이스트를 stencil printing 방법으로 ENIG 표면 처리된 기판 위에 솔더 볼을 형성하였고 125 °C의 등은 시효 열처리를 진행하면서 접합강도를 평가하였다.

Sn-Bi계 솔더 페이스트의 젖음성은 할로겐원소가 포함된 chloride flux에서 젖음력은 증가하고 젖음 시간은 감소하여 전체적으로 젖음성은 향상되었다. 이는 할로겐 원소가 고온에서 솔더 페이스트의 활성화와 산화물의 형성을 억제하기 때문으로 사료된다.

접합계면에서는 reflow 초기에  $Ni_3Sn_4$  조성의 금속간 화합물 층이 주로 생성되고, 등은 시효 열처리 시간의 증가와 더불어 Sn-Bi-Ni-Au 조성의 금속간 화합물이 연속적으로 생성, 성장하였다. 금속간 화합물 층은 열처리 시간이 증가할수록 두꺼워졌다. 전단강도는 약 1.8 N에서 약 1.5 N까지 감소하였고 fracture energy는 0.10 mJ에서 0.08 mJ까지 감소하였다.

등온 시효 열처리 초기에는 주로 연성파괴가 발생하지만 열처리 시간이 300 시간 이후부터 취성 파괴로 변화되는 것은 솔더 합금에 비하여 상대적으로 취약한 금속간 화합물 층에서 파괴가 시작되기 때문이다.

#### 후 기

본 연구의 일부는 중소기업청의 기술혁신개발사업 [SA113650, 저온접합 무연솔더합금 개발]의 일환으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- J. W. Kim, S. B. Jung : Experimental and finite element analysis of the shear speed effects on the Sn-Ag and Sn-Ag-Cu BGA solder joints, *Materials Science and Engineering A*, 371 (2004), 267
- J. H. Ahn, K. S. Kim, Y. C. Lee, Y. Kim and S. B. Jung : Regulation in Shear Test Method for BGA of Flip-chip Packages, *Journal of the Microelectronics & Packaging Society*, 17-3 (2010), 1 (in Korean)
- JEDEC standard, JESD22-A103C, "High temperature storage test", (2004).
- JEDEC standard, JESD22-B117A, "Solder ball shear", (2006)
- T. Hisaaki, H. Hideo, T. Toshihiko, Y. Keiichi, Y. Masahiko : Development of Wettability Evaluation Technique Using Contact Angle Measuring Equipment in Soldering, *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, 6(6), 488 (2003)
- B. L. Young, J. G. Duh and G. Y. Jang : Compound Formation for Electroplated Ni and Electroless Ni in the Under Bump Metallurgy with Sn-58Bi Solder during Aging, *Journal of Electronics Materials*, 32(2003), 12
- C. C. Chi, L. C. Tsao, C. W. Tsao and T. H. Chuang : Intermetallic Reactions in reflowed and Aged Sn-58Bi BGA Packages with Au/Ni/Cu Pads, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17 (2008), 134
- M. G. Cho, H. M. Lee, S. W. Booh and T. G. Kim : Interfacial Reaction between 42Sn-58Bi Solder and Electroless Ni-P/Immersion Au Ubm during Aging, *Journal of Electronic Materials*, 12 (2005), 95
- M. C. Yew, C. Y. Chou, K. N. Chiang : Reliability Assessment for Solders with a Stress Buffer Layer using Ball Shear Strength Test and Board-level Finite Element Analysis, *Microelectronics Reliability* 47, 9-11 (2007), 1658
- J. W. Kim, S. B. Jung, Spring Conference of KWS, Samcheok, 18, *Journal of KWS*, (2006) (in Korean)
- J. W. Kim, S. B. Jung : Failure mechanism of Pb-bearing and Pb-free solder joints under high-speed shear loading, *Metals and Materials International*, 16-1 (2010), 7
- S. S. Ha, J. K. Jang, S. O. Ha, J. W. Kim, J. W. Yoon, B. W. Kim, S. K. Park, S. B. Jung : Mechanical Property Evaluation of Sn-3.0A-0.5Cu BGA Solder Joints Using High-Speed Ball Shear Test, *Journal of Electronic Materials* 38-12 (2009), 2489
- J. M. Koo, S. B. Jung : Effect of displacement rate on ball shear properties for Sn-37Pb and Sn-3.5Ag BGA solder joints during isothermal aging, *Microelectronics Reliability* 47-12 (2007), 2169
- X. J. Wang, Z. G. Wang, J. K. Shang, proc. International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP), Shanghai, 1-4, IEEE Components, Packaging and Manufacturing Technology Society (CPMT) (2008)