

## 전해도금 Cu와 Sn-3.5Ag 솔더 접합부의 Kirkendall void 형성과 충격 신뢰성에 관한 연구

김종연 · 유진\*

한국과학기술원 신소재공학과 전자패키지재료연구센터

### A Study of Kirkendall Void Formation and Impact Reliability at the Electroplated Cu/Sn-3.5Ag Solder Joint

Jong-Yeon Kim and Jin Yu\*

Center for Electronic Packaging Materials, Department of Materials Science and Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

**초 록:** Kirkendall void는 전해도금 Cu/Sn-Ag 솔더 접합부에서 형성되었으며 Cu 도금욕에 함유되는 첨가제에 의존한다. 첨가제로 사용된 SPS의 함량의 증가와 함께 150°C에서 열처리 후 많은 양의 Kirkendall void가 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에 존재하였다. AES 분석은 void 표면에 S가 편석되어 있음을 보여주었다. Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면을 따라 파괴된 시편에서 Cu, Sn, S peak만 검출되었고 AES 깊이 프로파일에서 S는 급격하게 감소하였다. Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에서 S 편석은 계면에너지를 낮추고 Kirkendall void 핵생성을 위한 에너지장벽을 감소시킨다. 낙하충격시험은 SPS를 사용하여 도금된 Cu의 경우 Kirkendall void가 형성된 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에서 파괴가 진행되고 급격하게 신뢰성이 감소됨을 보였다.

**Abstract:** A noticeable amount of Kirkendall voids formed at the Sn-3.5Ag solder joint with electroplated Cu, and that became even more significant when an additive was added to Cu electroplating bath. With SPS, a large amount of voids formed at the Cu/Cu<sub>3</sub>Sn interface of the solder joint during thermal aging at 150°C. The in-situ AES analysis of fractured joints revealed S segregation on the void surface. Only Cu, Sn, and S peaks were detected at the fractured Cu/Cu<sub>3</sub>Sn interfaces, and the S peak decreased rapidly with AES depth profiling. The segregation of S at the Cu/Cu<sub>3</sub>Sn interface lowered interface energy and thereby reduced the free energy barrier for the Kirkendall void nucleation. The drop impact test revealed that the electrodeposited Cu film with SPS degraded drastically with aging time. Fracture occurred at the Cu/Cu<sub>3</sub>Sn interface where a lot of voids existed. Therefore, voids occupied at the Cu/Cu<sub>3</sub>Sn interface are shown to seriously degrade drop reliability of solder joints.

**Keywords:** Pb-free solder, Cu, Kirkendall void, Sulfur, segregation

### 1. 서 론

구리는 솔더와 반응시 젖음성이 우수하여 플립 칩, BGA 패키지, PCB 기판의 하부금속층으로 널리 사용되고 있다. 솔더와 구리의 계면반응에 관

한 다양한 연구가 이루어졌으며 Cu와 Sn이 반응하면 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>와 Cu<sub>3</sub>Sn 두가지 금속간화합물이 계면에 형성된다. 또한 Cu와 Sn의 확산쌍에서 Cu<sub>3</sub>Sn의 성장동안 Cu와 Sn의 고유 확산계수(intrinsic diffusivity) 차이에 의해 잉여 기공(excess vacancy)

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

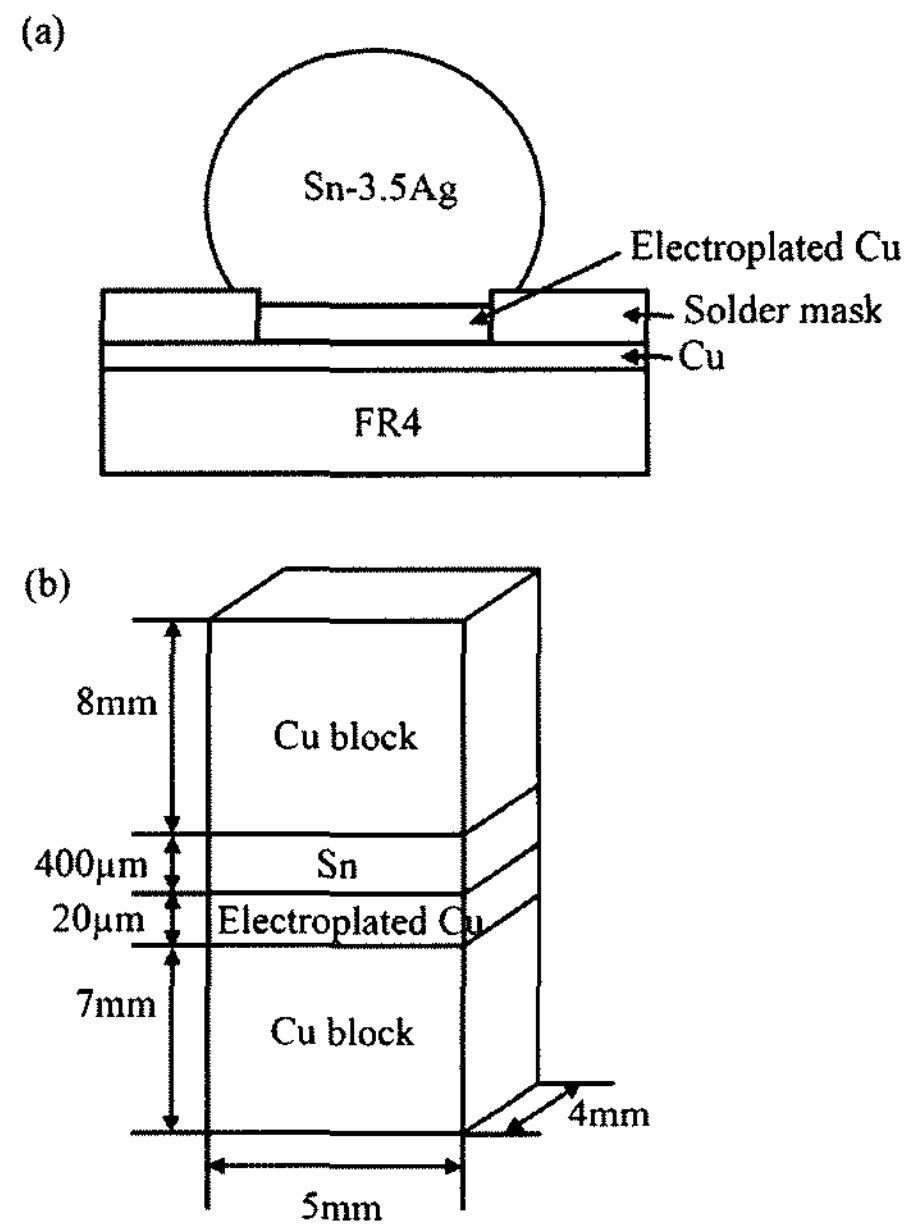
이 발생하게 되는데 이로 인하여  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 에 Kirkendall void가 형성된다고 알려져 있다<sup>1)</sup>. 하지만, 높은 순도를 가진 Cu에서는 Kirkendall void가 거의 관찰되지 않고 전해도금구리에서만  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  내부 혹은  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  계면에서 주로 형성되는 것으로 보고되고 있다<sup>1)~5)</sup>. Kirkendall void 형성을 가속화시키는 요인들은 아직 명확하게 실험적으로 규명되지 않았으며 전해도금 중 Cu 도금막에 포함된 불순물 혹은 수소원자들이 영향을 주는 것으로 예측되고 있다<sup>3)~4)</sup>. 솔더 접합부에 형성된 Kirkendall void는 전자패키지의 기계적, 전기적 신뢰성을 급격히 떨어뜨리는 요인이 되므로 솔더에 Zn를 첨가하거나 Cu-Ni 합금을 사용하여 계면반응을 변화시킴으로써 Kirkendall void 형성을 억제하는 연구가 진행되고 있지만<sup>3)~6)</sup> 근본적으로 발생 원인을 규명하는 것은 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 전해도금 조건을 변화시켜 Cu 도금막에 함유되는 불순물이 Kirkendall void 형성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 또한 낙하충격시험을 통하여 Kirkendall void 형성이 기계적신뢰성에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다.

## 2. 실험방법

Table 1과 같이 도금욕에 첨가제를 조절하여 Cu/솔더 접합부에서의 계면반응을 관찰하였다. Bis-(sodium sulfopropyl)-disulfide (SPS),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_4\text{Na}_2$ 가 Cu 도금욕의 첨가제로 사용되었다. OFHC Cu는 전해도금 Cu와 계면반응을 비교하기 위하여 사용되었다. 실험시편은 Fig. 1(a)에서 나타낸 것과 같이  $680\ \mu\text{m}$  지름을 가지는 FR4 PCB 패드위에 약  $20\ \mu\text{m}$  두께로 Cu를 도금하였고 지름이  $760\ \mu\text{m}$ 인 Sn-3.5Ag 무연솔더를 사용하여 접합하였다. 각 시편들은  $260^\circ\text{C}$ 에서 1분간 리플로우된 후  $150^\circ\text{C}$ 에

**Table 1.** Electroplating condition and bath composition for Cu deposition

Depositing metal	Cu
Electrolyte	1M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.7M $\text{H}_2\text{SO}_4$
SPS	0, $1.5 \times 10^{-5}$ , $3.0 \times 10^{-5}\text{M}$
Current density	$2\text{A}/\text{dm}^2$
Bath temperature	Room temperature



**Fig. 1.** Schematic diagrams for (a) reaction and (b) AES study

서 장시간 시효되었다. Kirkendall void 표면에서 화학분석은 솔더접합부위의 파단면을 Auger electron spectroscopy(AES)를 사용하여 분석하였다. AES 시편은 Fig. 1(b)와 같이 두개의 Cu block을 사용하여 Sn-3.5Ag로 접합 후  $3 \times 10^{-9}\text{torr}$ 의 진공에서 파단하였다. AES peak 분석을 위한 주 전자빔 에너지와 전류는 각각 5KeV와 200nA였고 AES 깊이 프로파일은  $5 \times 10^{-8}\text{torr}$ 의 Ar 분위기에서 3KeV 에너지와  $80\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 수행되었다. 낙하충격시험은 솔더접합부의 기계적 신뢰성을 평가하기 위하여 수행되었다. 두개의 FR4 PCB를 Sn-3.5Ag 솔더로 접합하여 제작하였으며 JESD22-B111 규격에 따라 시행되었고 충격시편의 저항값이  $20\ \Omega$  이상이 되면 계면에서 파괴가 진행된 것으로 간주하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Cu/Sn 계면반응

Sn-3.5Ag와 Cu를  $260^\circ\text{C}$ 에서 1분간 반응시키면 계면에  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  금속간화합물만 관찰되고 Kirkendall void는 형성되지 않는다. 앞서 언급한 바와 같이 Kirkendall void는  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 의 성장에서 Cu원자의 Sn

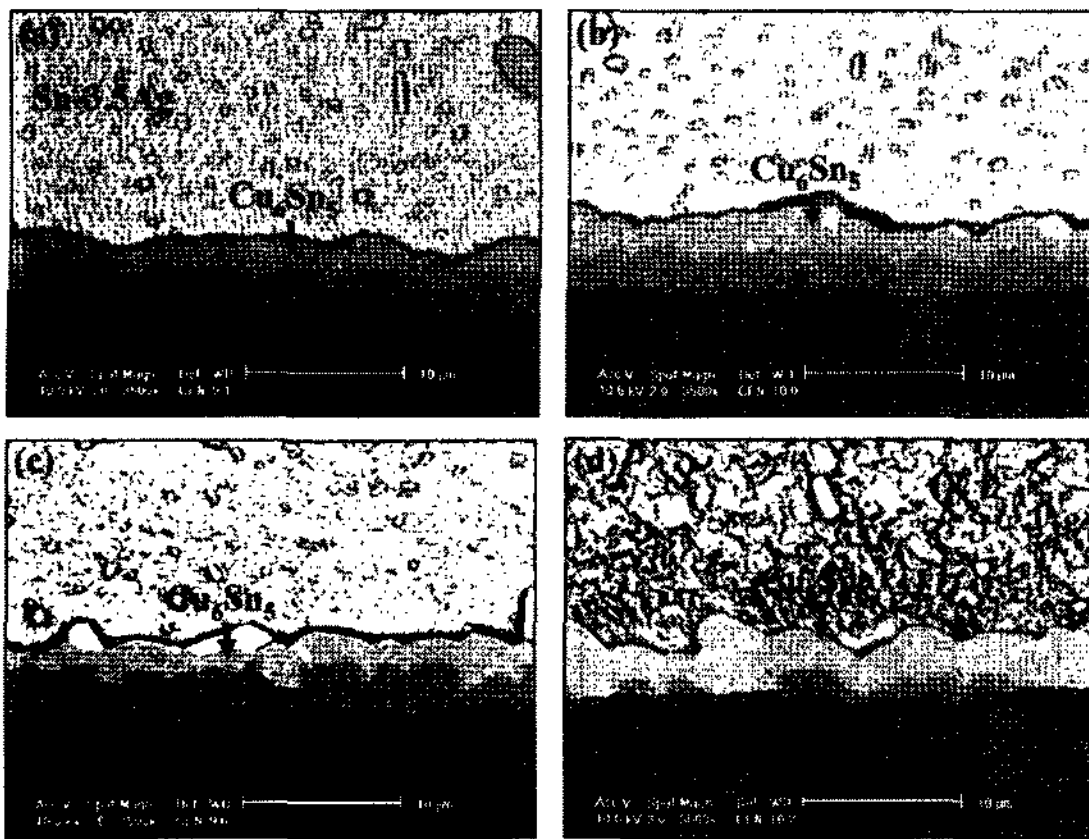


Fig. 2. Cross-sectional BSE images of Sn-3.5Ag solder reflowed over (a) Cu foil, (b) electroplated Cu without SPS, (c) electroplated Cu with  $1.5 \times 10^{-5}M$ , and (d)  $3.0 \times 10^{-5}M$  SPS, and subsequently aged 240 hr at  $150^\circ C$ .

원자보다 빠른 확산에 의해 발생한다.  $Cu_3Sn$  금속간화합물은 고상반응에서 성장이 빠르게 진행되므로  $150^\circ C$ 에서 240시간 동안 열처리하였다. Fig. 2를 보면  $Cu_6Sn_5$ 와  $Cu_3Sn$ 이 동시에 관찰되지만 Kirkendall void의 형성거동은 각 시편마다 확연히 다를 수 있다. OFHC Cu foil에서는 Kirkendall void가 거의 형성되지 않았지만 전해도금된 Cu에서는 SPS의 양이 증가함에 따라 Kirkendall void의 양도 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 void의 분포도 SPS의 증가와 함께  $Cu_3Sn$  내부에서 Cu/ $Cu_3Sn$  계면으로 변화되고 있다.  $Cu_3Sn$  내부에 형성된 void는  $Cu_3Sn$ 의 성장에 거의 영향을 주지 않지만 Cu/ $Cu_3Sn$  계면에 형성된 void는  $Cu_3Sn$ 으로 Cu원자들이 확산되는 것을 막기 때문에 Fig. 2(d)와 같이  $Cu_3Sn$ 은  $Cu_6Sn_5$ 로 상변화가 발생되어 두께가 감소한다.

### 3.2. AES 분석

Stangl<sup>7)</sup>과 Uedono<sup>8)</sup>의 보고에 의하면 전해도금욕의 첨가제에 함유되어 있는 S, C, Cl 등은 금속이 온과 함께 증착되고 잉여기공 또한 도금막에 잔존하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 도금욕에 SPS 함량을 증가하였을 때 솔더접합부의 계면에 Kirkendall void가 증가한 현상은 Cu 도금막 내부의 불순물 함량이 높아진 것으로 예측된다. 따라서 Cu/ $Cu_3Sn$  계면에 형성되어 있는 void 표면에 불

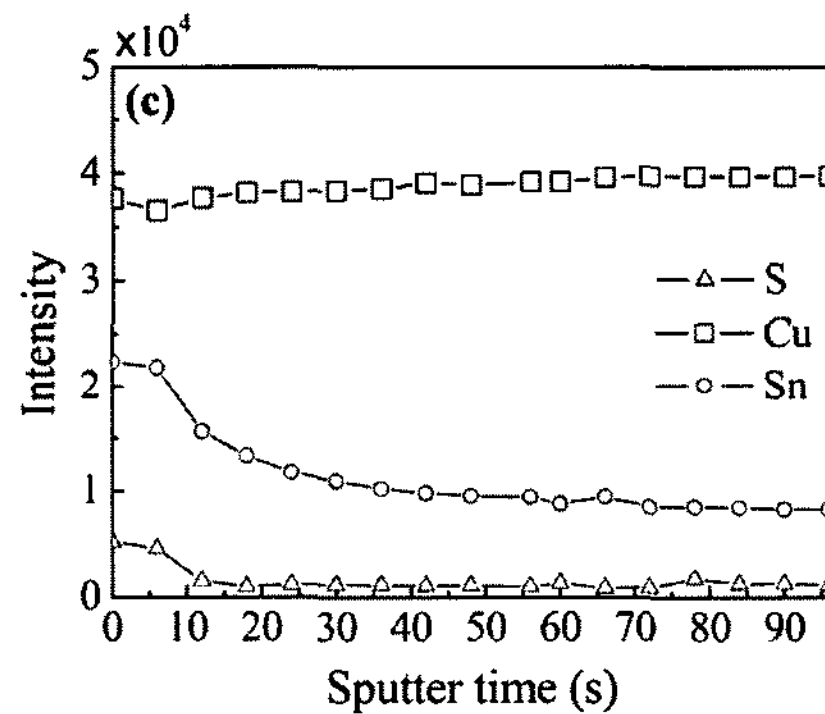
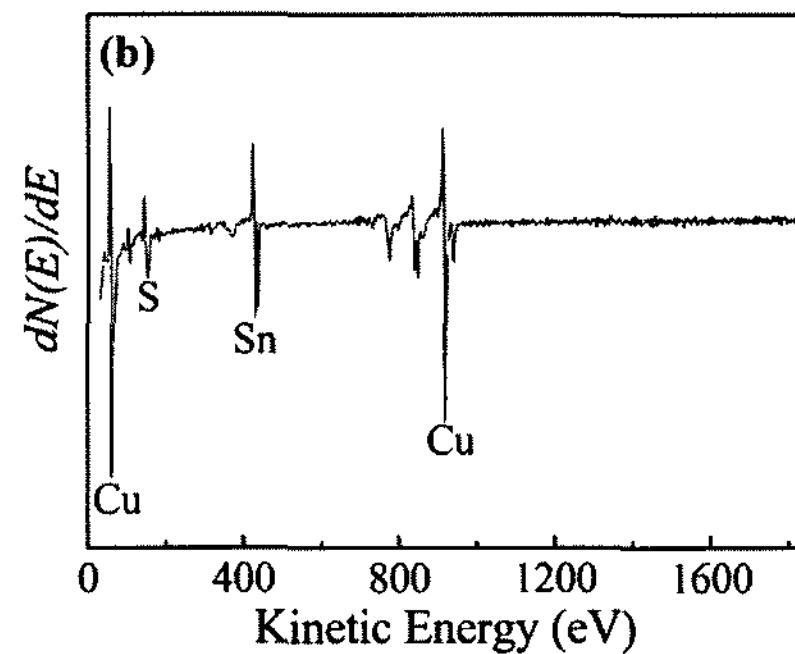
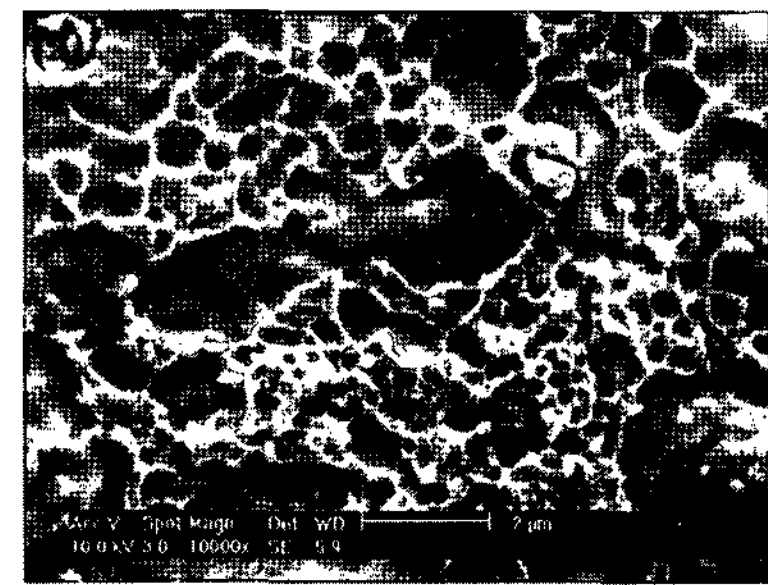


Fig. 3. (a) A SEM micrograph of the fractured specimen with  $3.0 \times 10^{-5}M$  SPS which was aged for 192hr at  $150^\circ C$ , (b) an AES spectra out of void surface and (c) corresponding depth profiling.

순물이 편석되는 현상을 AES를 사용하여 조사하였다. AES 분석시편은 리플로우된 후  $150^\circ C$ 에서 192시간 열처리되었으며 진공에서 파단시킨 후 Fig. 3의 AES 스펙트럼과 깊이 프로파일, 파단면을 얻었다. 솔더접합부는 Cu/ $Cu_3Sn$  계면을 따라 파괴가 발생하며 Fig 3(a)의 파단면을 살펴보면 대략  $0.1 \sim 1 \mu m$  지름의 void가 분포되어 있음을 알 수 있다. 주목할 점은 Fig. 3(b)와 (c)에서 보듯이 S가 void 표면에 편석되어 있다는 것이다. S 이외의 다른 불순물은 검출되지 않았기 때문에 S의 편석이

Kirkendall void 형성 및 성장을 가속화시킨다는 것이 분명하게 증명된다. S는 Cu 금속표면에 편석하려는 경향이 강한 원소로 알려져 있고<sup>9-11)</sup> Gibbs isotherm에 따르면 계면에너지는 불순물의 편석에 의해 감소한다. Fig. 3(b)의 AES peak에서 Sn, Cu, S의 조성은 아래 식 1을 이용하여 대략적으로 계산할 수 있다.

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (1)$$

여기서  $I_x$ 는 분석하고자 하는 원소의 Peak 크기를  $S_x$ 는 Sensitivity factor를 나타내며 위 식으로 계산된 S의 조성은 약 26%였다. Cu 표면이나 결정 입계에서 S 편석은 계의 에너지를 낮추기 위해 발생되며 Cu의 확산에 의해 지배된다. Void 표면에서 S 함량( $X_S^A$ )과 Cu 도금막 내부의 S 함량( $X_S^B$ )의 관계는 아래 식 2의 Langmuir-Mclean 이론에 따른다<sup>12)</sup>.

$$\frac{X_S^A}{1-X_S^A} = \frac{X_S^B}{1-X_S^B} \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서  $G_S$ 는 Cu 표면에서 S 편석을 위한 자유 에너지이며 Singh는  $0.18\sim 0.31\text{eV}$ <sup>13)</sup>, Militzer와 Hoffmann은  $1.56\text{eV}$ 로<sup>14)</sup> 보고하였다. S가 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에 편석되어 계면에너지가 낮아지면 아래 식 3에 따라 void 핵생성을 위한 에너지장벽이 감소하게 된다<sup>15)</sup>.

$$\Delta G = \frac{4\gamma_s^3 f_V}{\sigma^2} \quad (3)$$

여기서,  $\gamma_s$ 는 계면에너지,  $\sigma$ 는 void의 핵생성 동안 계면에 작용하는 극부응력을 나타내며  $f_V$ 는 void의 형상 인자이다. 따라서 Cu 내부의 S의 함량이 증가하면 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn의 계면에서의 void의 핵생성이 용이해지므로 void의 양도 증가한다.

### 3.3. 낙하충격시험

낙하충격시험은 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에 발생하는 Kirkendall void가 기계적신뢰성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 시행되었다. 열처리 시간에 따라 충격시험의 파괴가 발생하는 평균횟수를 Fig. 4(a)에 나타내었다. Cu foil은 낙하저항성이 비교적 우

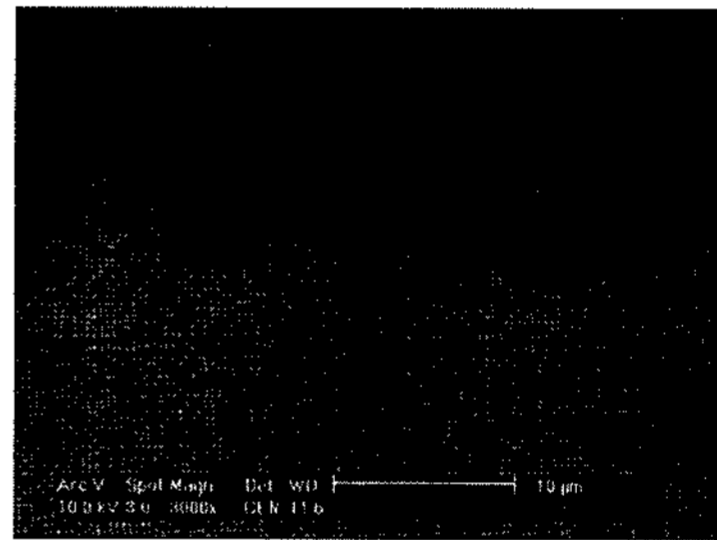
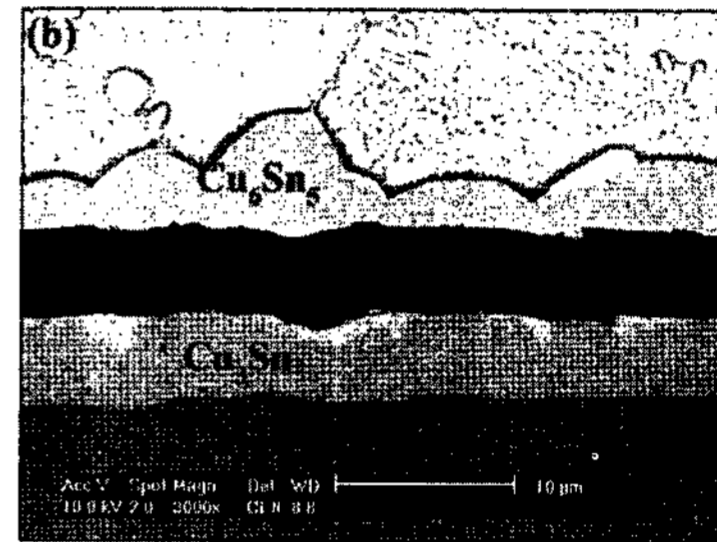
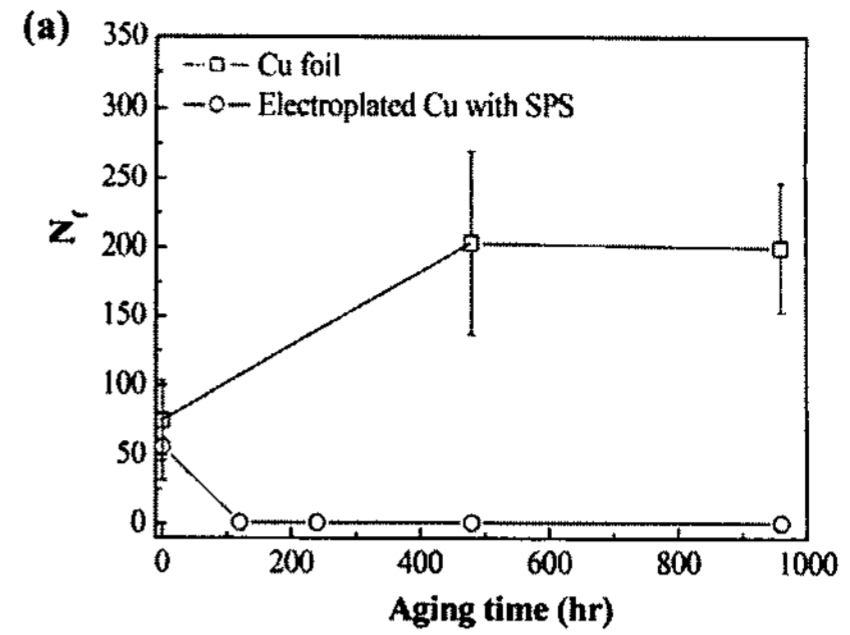


Fig. 4. (a) The number of drops to failure vs. aging time. Failure morphology of the specimen with (b) Cu foil and (c)  $3.0 \times 10^{-5}\text{M}$  SPS after aging at  $150^\circ\text{C}$ .

수한 반면 SPS를 사용하여 전해도금된 Cu는 계면이 매우 낮음을 알 수 있다. 따라서 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에 발생된 Kirkendall void는 충격저항성을 급격히 떨어뜨리는 원인이 된다는 것이 분명하다. Fig. 4(b)는 Cu foil을 가지는 시편에서  $150^\circ\text{C}$ 에서 480시간 Fig. 4(c)는  $150^\circ\text{C}$ 에서 120시간 후 충격시험을 거친 시편의 측면 SEM사진으로 파괴가 진행되는 경로를 밝힌다. 두 시편 모두 솔더접합부에서 취성파괴가 발생하였지만 파괴경로는 완전히 다를 수 있다. Cu foil의 경우 Cu<sub>3</sub>Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>계면에서 파괴가 진행되었지만 SPS를 사용하여 전해도금된 Cu는 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn에 형성되는 있는 Kirkendall void를 따라 파괴가 진행되었다. 이것은 솔더접합

부에 Kirkendall void의 형성으로 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn의 계면의 화학적 결합력이 매우 약해져 파괴가 쉽게 진행되기 때문이다.

#### 4. 결 론

전해도금 Cu와 Sn-3.5Ag 솔더접합부에서 계면 반응과 AES 분석, 낙하충격시험을 통하여 Kirkendall void 형성이 가속화되는 원인과 기계적 신뢰성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해도금구리에서만 Kirkendall void가 관찰되었고 SPS의 함량이 증가함에 따라 void의 양은 증가하였고 Cu<sub>3</sub>Sn 내부에서 Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면으로 분포되었다.

2. Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에 분포하는 Kirkendall void는 Cu<sub>3</sub>Sn 금속간화합물로 Cu가 확산되는 것을 방지하여 열처리시간이 증가하면서 Cu<sub>3</sub>Sn이 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>로 상변화하였다.

3. AES 분석은 도금된 Cu막의 내부에 잔존하는 S가 void 표면으로 편석되는 것을 보였고 Kirkendall void 형성을 가속화시키는 가장 큰 원인임을 증명하였다.

4. Cu/Cu<sub>3</sub>Sn 계면에 Kirkendall void가 형성되면 낙하충격시 취성파괴가 발생하고 기계적신뢰성이 매우 낮음이 확인되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하의 전자패키지재료 연구센터 (Center for Electronic Packaging Materials)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. K. Zeng, R. Stierman, T.-C. Chiu, D. Edwards, K. Ano, and K. N. Tu, "Kirkendall void formation in

- eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability", J. Appl. Phys. 97, 024508 (2005).
2. T.-C. Chiu, K. Zeng, R. Stierman, D. Edwards, and K. Ano, "Effect of thermal aging on board level drop reliability for Pb-free BGA packages", in Proc. 54th ECTC, Las Vegas, NV, June 1-4, 2004, pp. 1256-1262.
3. Z. Mei, M. Ahmad, M. Hu, and G. Ramakrishna, "Kirkendall voids at Cu/solder interface and their effects on solder joint reliability", in Proc. 55th ECTC, Orlando, FL, May 31-June 3, 2005, pp. 415-420.
4. T. Laurila, V. Vuorinen, and J.K.Kivilahti, "Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials", Mater. Sci. Eng. R 49, 1 (2005).
5. W. Yang and R. W. Messler, "Microstructure evolution of eutectic Sn-Ag solder joints", Jr., J. Electron. Mater. 23, 765 (1994).
6. Y. K. Jee, Y. H. Ko, and Jin Yu, "Effect of Zn on the intermetallics formation and reliability of Sn-3.5Ag solder on a Cu pad", J. Mater. Res. 22, 1879 (2007)
7. M. Stangl, J. Acker, S. Oswald, M. Uhlemann, T. Gemming, S. Baunack, and K. Wetzig, "Investigation of organic impurities adsorbed on and incorporated into electroplated copper layers", Microelectr. Eng. 84, 54 (2007)
8. A. Uedono, T. Suzuki, and T. Nakamura, "Vacancy-type defects in electroplated Cu films probed by using a monoenergetic positron beam", J. Appl. Phys. 95, 913 (2004).
9. D. Briggs and M. P. Seah, "Practical surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Wiley, New York, 1983).
10. S. Hofmann and R. Frech, "Application of Auger electron spectrometry to trace analysis: determination of less than 10ppm sulfur in copper", Anal. Chem. 57, 716 (1985).
11. B. Singh, R. W. Vook, and E.-A. Knabbe, "AES study of sulfur surface segregation on polycrystalline copper", J. Vac. Sci. Technol. 17, 29 (1980).
12. M. Militzer and S. Hofmann, "Kinetics of sulfur and phosphorus surface segregation competition in copper", Scr. Mater. 31, 1501 (1994).