

Sn-Ag계 무연솔더 및 표면처리 종류에 따른 계면특성

이재언 · 김호진 · 이영관 · 최영식

Interfacial Properties with Kind of Surface Finish and Sn-Ag Based Lead-free Solder

Jae-Ean Lee, Ho-Jin Kim, Young-Kwan Lee and Young-Sik Choi

1. 서 론

인쇄회로기판(PCB: Printed Circuit Board)에서 표면처리(surface finish) 공정은 전해(electro-) 및 무전해 도금(electroless plating)이 현재까지 주류를 이어왔다. 이러한 표면처리 공정은 후속공정인 범핑 공정에서 솔더 젖음성(wettability)에 큰 영향을 미치는 인자이며, 최종적으로는 솔더 접합 신뢰성(SJR: Solder Joint Reliability)에 영향을 미치게 된다.

2007년도 일본 전자정보기술 산업협회(JEITA: Japan Electronics and Information Technology Industries Association)의 표면처리 roadmap을 인용하면, 2008년 기준, 일본 전자 패키지 산업에서의 표면처리 방법은 전해 및 무전해 도금이 전체의 60% 이상을 점유하고 있다. 향후 전해 도금에 비해 무전해 도금이 차지하는 비율은 점차 증가될 추세이다. 무전해 도금은 전류밀도에 의한 영향이 없기 때문에 균일한 도금막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 한편, 고가인 Au의 사용을

줄이기 위해 pre-solder 및 유기 방청제(OSP: Organic Solderability Preservative) 등이 증가하는 추세이다. 2012년에는 납이 함유된 표면처리 기술은 단계적 폐지(phase-out)가 될 예정으로 있다.

현재 기관산업의 주류를 이루었던 BGA(Ball Grid Array) 및 FCBGA(Flip Chip Ball Grid Array)은 ENIG(Electroless Ni/Immersion Au) plating에서 ENEPIG(Electroless Ni/Electroless Pd/Immersion Au) plating으로 변화되고 있다. 이러한 변화는 기존의 ENIG plating의 경우, Au 표면에 Ni이 용출되는 black pad 현상을 방지하기 위한 대책에서 기인된다. Pd layer가 Ni layer위에 도금되어 Ni 원소의 Au 표면으로의 이동을 효과적으로 억제할 수 있었다.

한편, LGA(Land Grid Array) type의 경우, 엽그레이드 및 교체가 가능한 형태로 발전되어 왔다. 따라서, 반복적인 마찰로 인한 pad와 LGA socket과의 접촉 손상(contact damage)을 감소시키기 위해 ENIG 위에 무전해 두께 도금을 한 ENIG+EG(Electroless Ni/Immersion Au + Electroless Au)로 변화되었다. 그 외에도 immersion Ag, immersion Sn 등이 사용되어 오고 있지만, Ag의 경우 고가이며, Sn의 경우 whisker growth에 따른 신뢰성 저하로 인해 실용적인 측면에서 제한적이다.

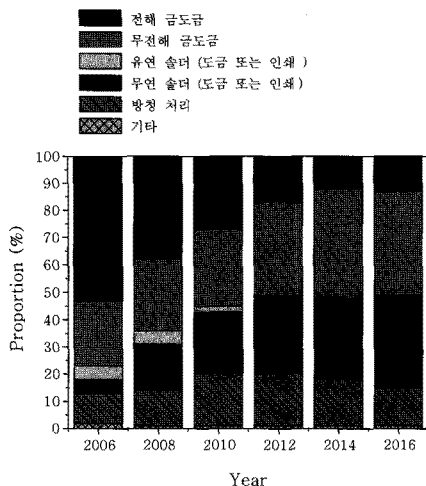


Fig. 1 Surface finish roadmap through JEITA enquete in Japan (packaging substrate: build-up structure)¹⁾

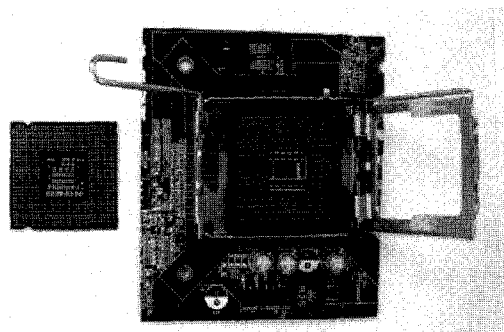


Fig. 2 LGA type substrate and socket

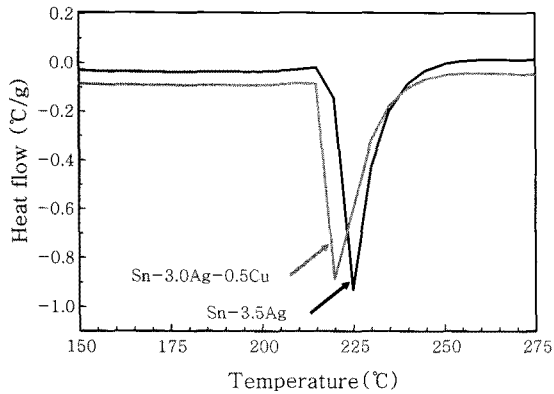


Fig. 3 DSC endothermic peak of Sn-3.5Ag and Sn-3.0Ag-0.5Cu alloy

한편, 2006년 7월 1일부로 발효된 EU의 전기전자기기의 특정 유해 물질 사용 규제 지령(RoHS; Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)에 따르면 플립칩 C4(Controlled Collapse Chip Connection) 접속용 solder는 규제 제외항목이지만, 전자 패키징에 사용되는 유해물질에 대한 환경적 부하와 인체 유해성 문제가 대두됨에 따라 lead solder(Sn-Pb)에서 lead-free solder(Sn-Ag, Sn-Ag-Cu system, etc.)로 전환해오고 있다. 본고에서는 현재 주류를 이루고 있는 lead-free 합금계 특성 및 표면처리 종류 (ENEPIG, ENIG+EG plating)에 따른 접합 계면 현상에 대하여 소개하고자 한다.

2. Sn-Ag계 무연솔더 및 표면처리

각 합금의 기본적인 열적 특성을 보기 위해 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 기본적으로 lead-free solder 합금 (Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cu)의 융점은 Sn-37Pb

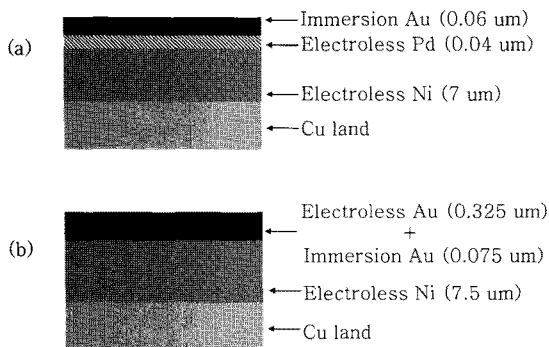


Fig. 4 Schematic illustration of each plating layer structure: (a) ENEPIG and (b) ENIG+EG plating

Table 1 Basic role of each layer by surface finish

Element	ENEPIG	ENIG+EG
Au	Wetting layer Oxidation prevention layer	
Pd	Ni diffusion barrier layer	-
Ni	Joining layer Cu diffusion barrier layer	

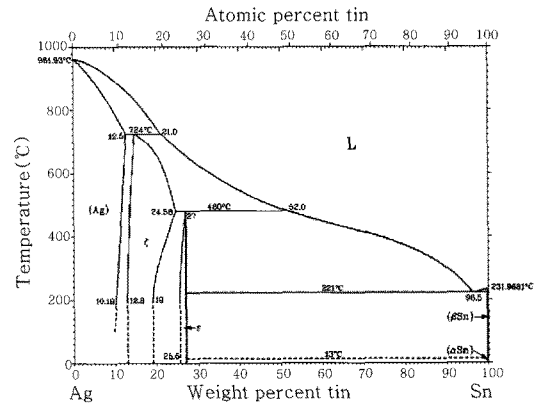


Fig. 5 Sn-Ag binary phase diagram²⁾

합금의 융점 183°C에 비해 상대적으로 약 30~40°C 정도 높다. 열적인 측면에서 보면 Sn-3.0Ag-0.5Cu합금은 Sn-3.5Ag합금에 비해 상대적으로 4°C 정도 낮은 융점의 실현이 가능하다 (217°C).

가격적인 측면에서도 Sn-3.5Ag합금에 비해 상대적으로 Ag 함유량이 적은 Sn-3.0Ag-0.5Cu합금이 경제적이라고 할 수 있겠다.

본 연구에 사용된 시료의 표면처리 구조 및 각 도금층의 역할에 대하여 Fig. 4 및 Table 1에 각각 나타내었다.

2.1 Fundamental properties of Sn-3.5Ag and Sn-3.0Ag-0.5Cu alloys

2.1.1 Sn-Ag binary alloy

Sn-Ag 합금계는 전형적인 공정조성 (eutectic composition)을 가지고 있으며, 공정조성은 Sn-3.5Ag (Sn-3.8at%Ag), 공정온도는 221°C를 나타낸다. Sn-Ag합금의 경우, Sn-Pb합금에서 두 원소간 상호 고용도를 가지는 것과는 달리 Sn 원소 중에 Ag원소가 거의 고용되지 않는다. 상태도에서 나타낸 바와 같이 조직상은 공정조성의 β-Sn 및 ε-Ag₃Sn상으로 구성된다. Sn-Pb합금의 라멜라 구조 (lamella structure)와는 달리 ε-Ag₃Sn상은 β-Sn 상을 매트릭스로 해서 섬유상 (fabric type)으로 분산되어 있으며, 그 전형적인 조직

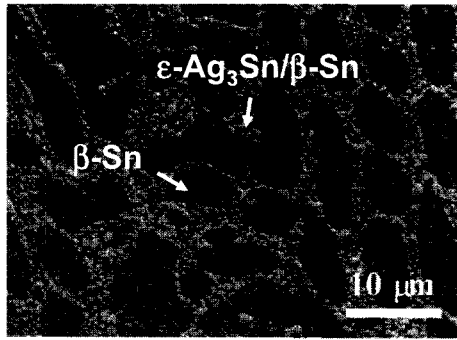


Fig. 6 Microstructure of Sn-3.5Ag alloy^{3,4)}

구조를 Fig. 6에 나타내었다.

ϵ -Ag₃Sn상은 안정한 화합물로 알려져 있으며, 한번 생성되면 고온방치 되더라도 조대화(coarse)되지 않기 때문에 Sn-3.5Ag합금은 내열성이 양호하다고 할 수 있다. 또한, 이러한 1μm 이하의 미세한 분산 ϵ -Ag₃Sn상의 특징으로 인한 분산강화효과(dispersed strengthen effect)로 인해 기계적 강도가 공정조성인 3.5wt%Ag에서 가장 뛰어나다. 과공정(hypereutectic) 조성인 4.0wt%Ag 조성이 될 경우, 10μm 정도의 조대한 초정(primary phase) ϵ -Ag₃Sn상의 정출(crystallization)로 인해, 다소 기계적 강도는 저하된다고 보고되고 있다^{3,4)}.

2.1.2 Sn-Ag-Cu ternary system

Sn-Ag-Cu 합금계는 세계적으로 표준합금으로써 자리를 잡고 있다. 각국마다 공정조성에 대한 이해가 조금씩 다르지만 다수의 최근 연구결과에 따르면 Sn-3.6Ag-0.7Cu 근방의 조성으로 알려져 있다. 또한, 각국의 특허와 복잡하게 얽혀있어 최적 조성의 인식이 다르지만, 일본의 추천합금인 Sn-3.0Ag-0.5Cu 합금이 Ag 함유량이 높은 조성에서 생성될 수 있는 조대한 ϵ -Ag₃Sn상의 형성을 회피할 수 있는 조성으로 적합하다고 알려져 있다. Table 2에 각국의 추천 합금계에 대해서 나타냈다.

본고에서는 일본의 추천조성인 Sn-3.0Ag-0.5Cu Sn-3.3at%Ag-0.9at%Cu) 합금에 대해 소개하고자

Table 2 Recommend Sn-Ag-Cu alloy composition by each nation⁵⁻⁸⁾

Nation	Organization	Recommend alloy composition
U.S.	NEMI	Sn-3.9Ag-0.65Cu (NEMI alloy)
U.K.	ITRI	Sn-(3.14~4.1)Ag-(0.45~0.9)Cu
EU	IDEALS	Sn-3.8Ag-0.7Cu
Japan	JEITA	Sn-3.8Ag-0.5Cu

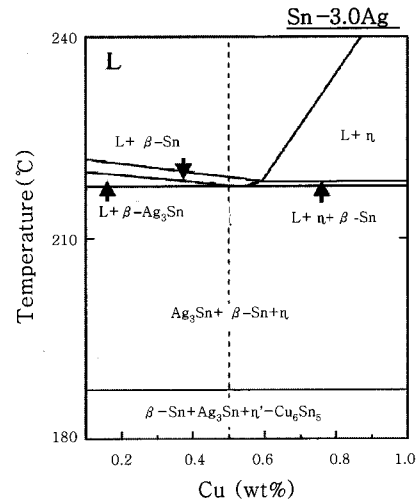


Fig. 7 Sn-Ag-Cu ternary phase diagram calculated CALPHAD software (Thermo-Calc.)⁴⁾

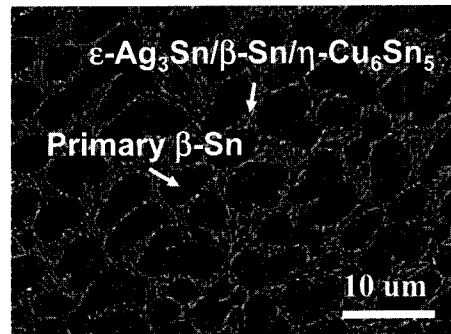


Fig. 8 Microstructure of Sn-3.0Ag-0.5Cu alloy

한다. 그림 7의 계산 상태도에 따르면, Sn-Ag 합금과는 달리 ϵ -Ag₃Sn상 이외에도 미량의 Cu 첨가에 의해 η -Cu₆Sn₅ 상이 생성된다⁴⁾. 상기 합금의 응고순서는 초정 β -Sn \rightarrow β -Sn + ϵ -Ag₃Sn \rightarrow β -Sn + ϵ -Ag₃Sn + η -Cu₆Sn₅ 순으로 정출된다. 금속 조직학적인 측면에서 보면 Sn-Ag합금과 유사한 조직특성을 나타내기 때문에 Sn-Ag-Cu합금의 인장강도 및 연신율은 Sn-Ag합금과 거의 비슷한 값을 나타낸다⁹⁾.

2.2 Interfacial properties of Sn-3.5Ag and Sn-3.0Ag-0.5Cu alloys on plating

2.2.1 Interface of Sn-3.5Ag and Sn-3.0Ag-0.5Cu on ENEPIG plating

기본적으로 Sn-Ag 합금과 ENEPIG와의 계면반응은 Ni 원소가 용융 솔더쪽으로 일방향 용해(dissolution) 되기 때문에 우선적으로 Ni-Sn 금속간 화합물(IMC: Intermetallic Compound)이 계면에 형성된다. Ni-Sn은 Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄ 등이 형성될 수 있는데,

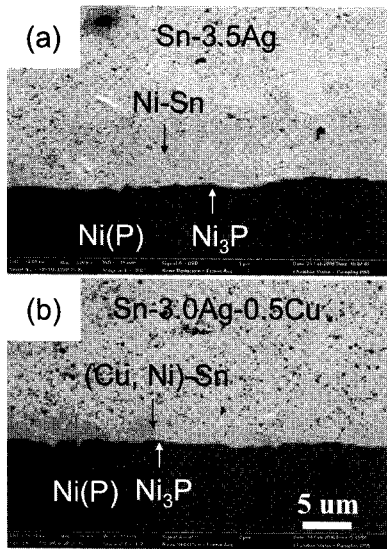


Fig. 9 Interface of (a) Sn-3.5Ag and (b) Sn-3.0Ag-0.5Cu on ENEPIG plating

Ni_3Sn_4 상의 생성 엔탈피(enthalpy)가 가장 낮으므로, 솔더링 시 계면에 형성되는 주 금속간 화합물은 Ni_3Sn_4 상으로 널리 알려져 있다¹⁰⁾. 최근에는 TEM (Transmission Electron Microscopy) 분석을 통해 Ni_3Sn_4 상과 Ni_3P 상 사이에 $Ni_3Sn(P)$ 상이 형성됨이 확인되었다¹¹⁻¹³⁾. 기본적으로 Ni이 솔더층으로 일방향 확산하기 때문에 확산속도차에 의해 Ni_3P 층은 Ni원소가 부족한 상태(Ni depletion state)가 되며, 공공(vacancy)을 형성하게 된다. 이러한 이유로 Ni_3P 층은 P-rich layer라고 부르기도 한다. Ni_3P 층은 기본적으로 계면 접합 신뢰성을 저해하는 보이드(void)를 형성하기 때문에 두께를 유효하게 제어할 필요성이 있다.

반면, Sn-Ag-Cu 합금과 ENEPIG 초기계면 반응의 경우 합금에 미량 함유된 Cu 원소에 의해 계면에는 $(Cu, Ni)_3Sn_4$ 상이 형성된다. Sn-Ag합금 중에 Cu가 존재하면, 계면에 Cu-Sn계 금속간 화합물을 형성하기 때문에 전체적인 Ni의 일방향 확산을 제어하는 것으로 알려져 있다. 이러한 Sn-Ag-Cu/ENEPIG 독특한 계면 특성으로 인해 계면접합 신뢰성에 영향을 미치는 Ni_3P 층이 얇아지게 된다. 이러한 계면형성 측면에서 보면 Sn-Ag-Cu합금은 Sn-Ag합금에 비해 높은 계면 신뢰성을 가지고 있다고 할 수 있겠다.

2.2.2 Interface of Sn-3.5Ag and Sn-3.0Ag-0.5Cu on ENIG+EG plating

Sn-Ag합금은 ENIG+EG에서 ENEPIG와 비슷한 계면양상을 보여준다. 다만, ENEPIG에 비해 상대적으로 많은 Au source에 의해 계면에 Ni-Sn계 이외에도 Au-Sn계 금속간 화합물이 형성되며, 조성은 η - $AuSn_4$

으로 알려져 있다^{14,15)}. 이러한 Au-Sn계 금속간 화합물의 형성도 Ni의 일방향 확산을 제어하여 계면 금속간 화합물 두께를 제어함을 확인하였다. Sn-Ag-Cu합금은 ENIG+EG 계면에서 (Cu, Ni)-Sn 화합물 이외에 추가적으로 Au-Sn계 금속간 화합물이 형성되었으며, 반응 두께는 ENEPIG와 거의 동일한 2~3um 수준을 보여준다. Fig. 11에 각 솔더별/표면처리별 계면에 형성된 금속간 화합물 두께를 나타내었다.

동일 솔더 합금이라고 하더라도 표면처리 종류에 따라서 다른 계면반응 및 두께성장을 나타낸다. 특히, Sn-Ag/ENEPIG 계면 두께는 Sn-Ag/ENIG+EG 계면 두께에 비해서 동일 reflow process조건이라고 하더라도 약 2배 이상 성장됨이 확인되었다.

따라서, 각 솔더와 표면처리에 대한 초기 계면 반응 뿐만 아니라 여러 가혹한 환경에서의 신뢰성 평가를 통하여 계면 신뢰성 확보를 위한 연구가 지속적으로 요구 되어진다.

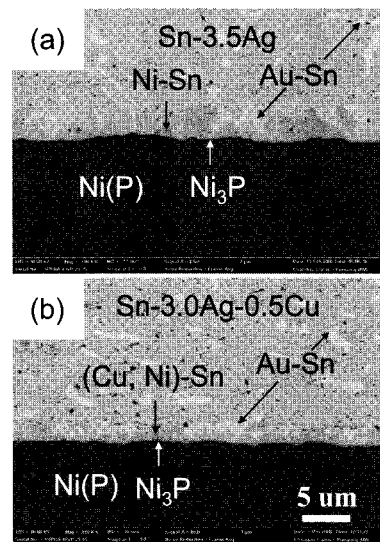


Fig. 10 Interface of (a) Sn-3.5Ag and (b) Sn-3.0Ag-0.5Cu on ENIG+EG plating

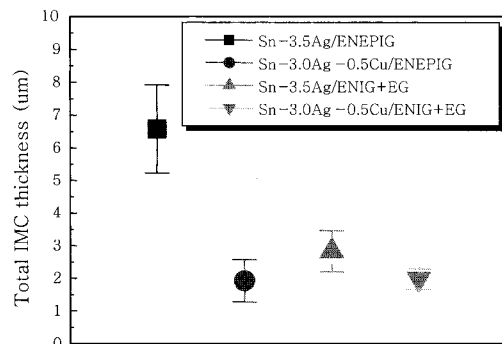


Fig. 11 IMC thickness with kind of surface finish and lead-free solder

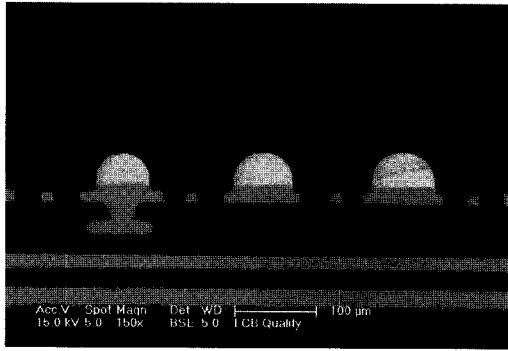


Fig. 12 Cross-section view of 74µm solder resist opening

3. 결 론

향후 패키지의 미세 피치(fine pitch)에 의해서 솔더 범프 볼륨도 작아질 전망이다. 솔더 범프의 크기가 작아짐에 따라서 신뢰성을 저해할 수 있는 금속간 화합물이 차지하는 볼륨이 상대적으로 커지게 된다. 기판 솔더 범프가 die 쪽의 Cu post와 assembly될 시 substrate쪽 및 die 쪽에서 2차 reflow 공정에서 수반되는 열에 의해 계면 금속간 화합물 성장 및 생성이 이루어지게 되므로 볼륨에 대한 부분을 충분히 고려하여 설계 되어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. 2007年度版日本実装技術ロードマッププリント配線板技術編 112-114 (in Japanese)
2. T.B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed., ASM International (1992)
3. K. Suganuma, S.H. Huh, K.S. Kim, H. Nakase and Y. Nakamura: Effect of Ag content on properties of

Sn-Ag binary alloy solder, Materials Transactions, **42(2)** (2001), 286-291

4. 菅沼克昭: はじめてのはんだ付け技術, 工業調査會 (in Japanese)
5. K.S. Kim, S.H. Huh and K. Suganuma: Effects of Intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints, Journal of Alloys and Compounds, **352** (2003), 226-236
6. <http://www.nemi.org/>
7. <http://www.lead-free.org/>
8. M.R. Harrison et. al.: Proc 12th Microelectronics & Packaging Conference, IMAPS Europe, Cambridge, (1999), 98-104
9. 菅沼克昭: 鉛フリーはんだ技術・材料ハンドブック, 工業調査會 (in Japanese)
10. D. Gur and M. Bamberger: Reaction isothermal solidification in the Ni-Sn system, Acta Materialia, **46(14)** (1998), 4917-4923
11. C.W. Hwang and K. Suganuma: Interface microstructures between Ni-P alloy plating and Sn-Ag-(Cu) lead-free solders, Journal of Materials Research, **18(11)** (2003), 2540-2543
12. C.W. Hwang, K. Suganuma, M. Kiso and S. Hashimoto: Influence of Cu addition to interface microstructure between Sn-Ag solder and Au/Ni-6P plating, Journal of Electronic Materials, **33(10)** (2004), 1200-1209
13. S.W. Kim, J.W. Yoon and S.B. Jung: Interfacial reactions and shear strengths between Sn-Ag-based Pb-free solder balls and Au/EN/Cu metallization, Journal of Electronic Materials, **33(10)** (2004), 1182-1189
14. J.W. Yoon, W.C. Moon and S.B. Jung: Interfacial reaction of ENIG/Sn-Ag-Cu/ENIG sandwich solder joint during isothermal aging, Microelectronic Engineering, **83** (2006), 2329-2334
15. T.C. Chiu and K.L. Lin: Electromigration behavior of the Cu/Au/SnAgCu/Cu solder combination, Journal of Materials Research, **23(1)** (2008), 264-273



- 이재언 (李在彦)
- 1976년생
- 삼성전기 FCB기술개발G
- 무연솔더, 마이크로접합, 실장기술
- e-mail : jaeen.lee@samsung.com



- 이영관 (李榮官)
- 1977년생
- 삼성전기 FCB기술개발G
- 표면처리, 마이크로접합
- e-mail : youngkwon77.lee@samsung.com



- 김호진 (金昊振)
- 1971년생
- 삼성전기 FCB기술개발G
- 무연솔더, 마이크로접합
- e-mail : hojin1125.kim@samsung.com



- 최영식 (崔寧植)
- 1964년생
- 삼성전기 FCB기술개발G 총괄
- 반도체 패키지용 플립칩 기판 기술
- e-mail : youngsik.choi@samsung.com