



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월23일
 (11) 등록번호 10-1688463
 (24) 등록일자 2016년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B23K 35/28 (2006.01) B23K 1/00 (2006.01)
 C22C 13/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0138849
 (22) 출원일자 2013년11월15일
 심사청구일자 2013년11월15일
 (65) 공개번호 10-2015-0056886
 (43) 공개일자 2015년05월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100833113 B1*
 KR1020080106887 A*
 JP2002076606 A*
 JP2005046882 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 덕산하이메탈(주)
 울산광역시 북구 무룡1로 66 (연암동)
 (72) 발명자
 추용철
 울산 중구 남외로 60, 201동 203호 (남외동, 남외
 푸르지오2차)
 이현규
 울산 중구 함월18길 12-6, 802호 (성안동, 성안센
 터빌)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 태웅

전체 청구항 수 : 총 12 항

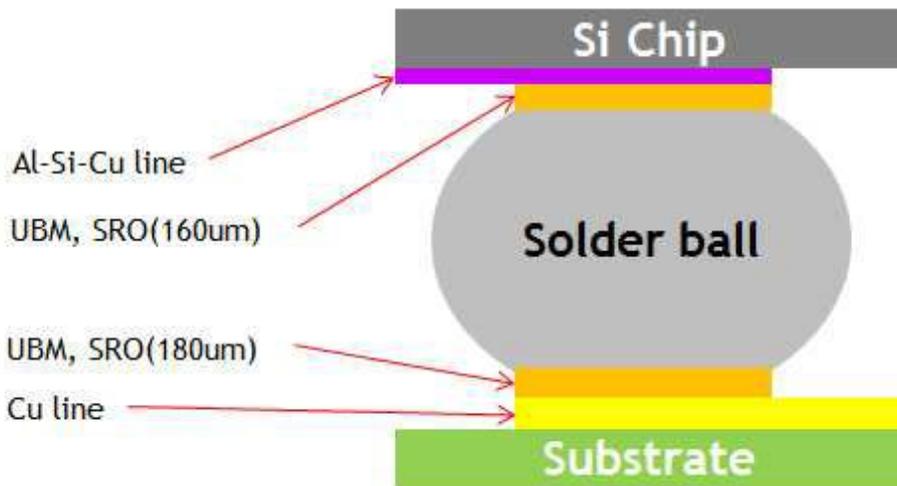
심사관 : 최영준

(54) 발명의 명칭 **솔더합금 및 솔더볼**

(57) 요약

본 발명의 실시예에 따른 솔더합금은 구리, 인듐 및 잔부의 주석을 포함하는 솔더합금으로서, 상기 구리는 0.6 내지 0.8wt%로 포함되고, 상기 인듐은 500ppm 내지 5000ppm으로 포함되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이승진

울산 동구 옥류로 77, 101동 711호 (동부동, 현대
하이얏트)

김선영

울산광역시 중구 유곡로 80 502동 501호 (유곡동,
우정혁신도시푸르지오)

김경원

울산 울주군 범서읍 굴화1길 55, 101동 1605호 (굴
화강변월드메르디앙)

천명호

울산 북구 화산로 19, 304동 1202호 (화봉동, 화봉
휴먼시아아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

구리(Cu), 인듐(In) 및 잔부의 주석(Sn)을 포함하는 솔더합금으로서,
 상기 구리(Cu)는 0.6 내지 0.8wt% 포함되고,
 상기 인듐(In)은 500ppm 내지 5000ppm 포함되며,
 상기 솔더합금은 란타늄(La) 및 게르마늄(Ge)을 더 포함하고, Ce, P, Mn, 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질을 더 포함하며,
 상기 란타늄(La)은 10ppm 내지 300ppm으로 포함되고,
 상기 게르마늄(Ge)은 40ppm 내지 150ppm으로 포함되며,
 상기 솔더합금에 더 포함되는 물질은 800ppm 이하로 포함되고,
 상기 솔더합금의 열처리(HTS150℃-500hrs.) 전후 비교 시 결정크기(grain size) 성장률이 15% 이하로 유지되는 솔더합금.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 솔더합금은 니켈(Ni)을 50ppm 내지 350ppm으로 더 포함되는 솔더합금.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 솔더합금은 P, Mn 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 1개 이상의 물질을 10ppm 내지 300ppm으로 포함하는 솔더합금.

청구항 7

Sn-Cu, Sn-In의 마스터합금을 제조하고,
 Sn-La 및 Sn-Ge의 마스터합금을 더 제조하며,
 Sn-Ce, Sn-P, Sn-Mn 및 Sn-C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 이상의 마스터합금을 더 제조하는 마스터합금 제조단계; 및
 상기 마스터합금 제조단계에서 제조된 마스터합금을 고주파 진공유도로(RF induction Furnace)에 투입하고, 700℃까지 승온 후 유지, 1100℃까지 승온 후 유지하여,
 구리(Cu)가 0.6 내지 0.8wt% 포함되고,

인듐(In)이 500ppm 내지 5000ppm 포함되며,

란타넘(La) 및 게르마늄(Ge)이 더 포함되고, Ce, P, Mn, 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 더 포함되며,

상기 란타넘(La)은 10ppm 내지 300ppm으로 포함되고,

상기 게르마늄(Ge)은 40ppm 내지 150ppm으로 포함되며,

상기 더 포함되는 물질이 800ppm 이하로 포함되는 합금제조단계;를 포함하는 솔더합금의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

구리(Cu), 인듐(In) 및 잔부의 주석(Sn)을 포함하는 솔더볼로서,

상기 구리(Cu)는 0.6 내지 0.8wt% 포함되고,

상기 인듐(In)은 500ppm 내지 5000ppm 포함되며,

상기 솔더볼은 란타넘(La) 및 게르마늄(Ge)을 더 포함하고, Ce, P, Mn, 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질을 더 포함하며,

상기 란타넘(La)은 10ppm 내지 300ppm으로 포함되고,

상기 게르마늄(Ge)은 40ppm 내지 150ppm으로 포함되며,

상기 솔더볼에 더 포함되는 물질은 800ppm 이하로 포함되고,

상기 솔더볼의 열처리(HTS150°C-500hrs.) 전후 비교 시 결정크기(grain size) 성장률이 15% 이하로 유지되는 솔더볼.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 솔더볼은 니켈(Ni)을 50ppm 내지 350ppm으로 더 포함하는 솔더볼.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 솔더볼은 P, Mn 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 1개 이상의 물질을 10ppm 내지 300ppm으로 포함하는 솔더볼.

청구항 15

삭제

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 솔더볼을 실리콘(Si) 칩과 기판 사이에 리플로우시킨 상태에서,

상기 Si 칩의 배선에는 150℃ 온도, 1.3A 전류, 6.5×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하고, 상기 기판 측의 배선에는 150℃ 온도, 1.3A 전류, 5.1×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하였을 때,

저항이 초기저항의 1.1배가 되었을 때까지 걸린 시간이 450시간 내지 500시간(hour)인 솔더볼.

청구항 17

Sn-Cu, Sn-In의 마스터합금을 제조하고,

Sn-La 및 Sn-Ge의 마스터합금을 더 제조하며,

Sn-Ce, Sn-P, Sn-Mn 및 Sn-C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 이상의 마스터합금을 더 제조하는 마스터합금 제조단계;

상기 마스터합금 제조단계에서 제조된 마스터합금을 고주파 진공유도로(RF induction Furnace)에 투입하고, 700℃까지 승온 후 유지, 1100℃까지 승온 후 유지하여, Sn-Cu, Sn-In의 마스터합금을 제조하고,

Sn-La 및 Sn-Ge의 마스터합금을 더 제조하며,

Sn-Ce, Sn-P, Sn-Mn 및 Sn-C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 이상의 마스터합금을 더 제조하는 마스터합금 제조단계;

상기 마스터합금 제조단계에서 제조된 마스터합금을 고주파 진공유도로(RF induction Furnace)에 투입하고, 700℃까지 승온 후 유지, 1100℃까지 승온 후 유지하여,

구리(Cu)가 0.6 내지 0.8wt% 포함되고,

인듐(In)이 500ppm 내지 5000ppm 포함되며,

란타넘(La) 및 게르마늄(Ge)이 더 포함되고, Ce, P, Mn, 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 더 포함되며,

상기 란타넘(La)은 10ppm 내지 300ppm으로 포함되고,

상기 게르마늄(Ge)은 40ppm 내지 150ppm으로 포함되며,

상기 더 포함되는 물질이 800ppm 이하로 포함되는 합금제조단계; 및

상기 합금제조단계에서 제조된 합금을 230 내지 280℃의 용탕에서 용융하여 진동자를 이용하여 오리피스홀을 통과시켜 평균직경 40 내지 200μm의 솔더볼로 제조하는 볼제조단계;를 포함하는 솔더볼의 제조방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

실리콘(Si) 칩의 패드와 기판의 배선을 전기적으로 연결하는 솔더볼을 포함하는 반도체 장치로서,

상기 솔더볼은,

구리(Cu)가 0.6 내지 0.8wt% 포함되고,

인듐(In)이 500ppm 내지 5000ppm 포함되며,

란타넘(La) 및 게르마늄(Ge)이 더 포함되고, Ce, P, Mn, 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 더 포함되며,

상기 란타넘(La)은 10ppm 내지 300ppm으로 포함되고,

상기 게르마늄(Ge)은 40ppm 내지 150ppm으로 포함되며,

상기 더 포함되는 물질이 800ppm 이하로 포함되어

열처리(HTS150℃-500hrs.) 전후 비교 시 결정크기(grain size) 성장률이 15% 이하로 유지되는 솔더볼인 반도체 장치.

청구항 20

삭제

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 Si 칩의 패드에는 150℃ 온도, 1.3A 전류, 6.5×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하고, 상기 기판의 배선에는 150℃ 온도, 1.3A 전류, 5.1×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하였을 때,

저항이 초기저항의 1.1배가 되었을 때까지 걸린 시간이 450시간 내지 500시간(hour)인 반도체 장치.

청구항 22

19항에 있어서,

상기 패드의 표면에는 Ni/Au 층이 형성되고, 상기 배선의 표면에는 OSP(Organic Solderability Preservative) 코팅이 이루어진 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 솔더합금과 솔더볼에 관한 것이다. 보다 상세하게는 인듐을 미량 포함되는 솔더합금 및 솔더볼에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대폰이나 전자부품 등 경박단소 및 고기능화에 따라 점점 패키지(Package)가 작아지고 있는 추세이다. 특히 플립칩 범핑(Flip chip bumping) 쪽에 미세피치(fine pitch)로 가면서 Sn-Ag-Cu 합금이 종래 많이 사용되었으나, 열사이클 특성이 낮고, 산화에 취약하며, 로우케이(low k)에 의한 크랙(crack)이 문제가 되어, 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 연성을 가진 다양한 조성들이 개발되었으나 만족할 만한 수준으로 해결되지는 못하였으며 종래의 젖음성, 강도, 경도를 유지하면서도 특히 고기능화에 따른 일렉트로마이그레이션(electromigration, 이하 EM) 현상, 열처리전후의 결정크기 성장률까지도 해결할 수 있는 솔더합금 및 솔더볼의 조성에 대한 개발필요성이 증가하고 있다.

[0003] <특허문헌>

[0004] (특허문헌 0001) 1. 일본등록특허 제3602529호 (2004.10.1. 등록)

[0005] (특허문헌 0002) 2. 일본등록특허 제4392020호 (2009.10.16. 등록)

[0006] (특허문헌 0003) 3. 일본공개특허 제2004-188453호 (2004.7.8. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 이루고자 하는 목적은 로우 케이(low K)에 의한 크랙(crack) 개선, 일렉트로 마이그레이션(EM), 결정성장의 문제점을 동시에 향상시킬 수 있는 솔더합금 및 솔더볼을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따른 솔더합금은,

- [0009] 구리(Cu), 인듐(In) 및 잔부의 주석(Sn)을 포함하는 솔더합금으로서, 상기 구리(Cu)는 0.6 내지 0.8wt%로 포함되고, 상기 인듐은 500ppm 내지 5000ppm으로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 삭제
- [0011] 또한, 란타늄(La)가 10ppm 내지 300ppm으로 더 포함되는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 게르마늄(Ge)이 40ppm 내지 150ppm으로 더 포함되는 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 니켈(Ni)이 50ppm 내지 350ppm으로 더 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 솔더합금에는 Ce, P, Co, Ag, Mn, 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 10ppm 내지 300ppm으로 더 포함되는 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 다른 측면에 따른 솔더합금의 제조방법은,
- [0015] Sn, Cu, In을 각각 Sn-Cu, Sn-In의 마스터합금으로 제조하는 마스터합금 제조단계; 및
- [0016] 상기 마스터합금을 고주파 진공유도로(RF induction Furnace)에 투입하고, 700℃까지 승온 후 유지, 1100℃까지 승온 후 유지하여, 상기 인듐의 함량이 500ppm 내지 5000ppm으로 포함되게 하는 Sn-Cu-In 합금제조단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 이 때, 상기 마스터합금 제조단계에서, Sn-La, Sn-Ce, Sn-P, Sn-Co, Sn-Ag, Sn-Ni, Sn-Mn, Sn-C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 마스터합금을 더 제조하여,
- [0018] 상기 Sn-Cu-In 합금제조단계에서 상기 La, Ce, P, Co, Ag, Ni, Mn, C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 10ppm 내지 300ppm으로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 측면은, 구리, 인듐 및 잔부의 주석을 포함하는 솔더볼로서, 상기 구리는 0.6 내지 0.8wt%로 포함되고, 상기 인듐은 500ppm 내지 5000ppm으로 포함되는 솔더볼을 제공한다.
- [0020] 삭제
- [0021] 이 때, 란타늄(La)가 10ppm 내지 300ppm으로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 게르마늄(Ge)이 40ppm 내지 150ppm으로 더 포함되는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 니켈(Ni)이 50ppm 내지 350ppm으로 더 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 솔더볼에는 Ce, P, Co, Ag, Mn, 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 10ppm 내지 300ppm으로 더 포함될 수 있다.
- [0024] 이 때, 상기 솔더볼은,
- [0025] 열처리(HTS 150℃-500hrs.)후에도 결정크기(grain size) 성장률이 15% 이하로 유지되는 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 실리콘(Si) 칩과 기판 사이에 상기 솔더볼을 리플로우시킨 상태에서, 상기 Si 칩의 배선에는 150℃ 온도, 1.3A 전류, 6.5×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하고, 상기 기판 측의 배선에는 150℃ 온도, 1.3A 전류, 5.1×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하여 저항이 초기저항의 1.1배가 되었을 때까지 걸린 시간이 450시간 내지 500시간(hour)인 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은
- [0028] Sn, Cu, In을 각각 Sn-Cu, Sn-In의 마스터합금으로 제조하는 마스터합금 제조단계; 및
- [0029] 상기 마스터합금을 고주파 진공유도로(RF induction Furnace)에 투입하고, 700℃까지 승온 후 유지, 1100℃까지 승온 후 유지하여, 상기 인듐의 함량이 500ppm 내지 5000ppm으로 포함되게 하는 Sn-Cu-In 합금제조단계;를 포함하는 솔더합금 제조단계; 및
- [0030] 상기 솔더합금을 230 내지 280℃의 용탕에서 용융하여 진동자를 이용하여 오리피스홀을 통과시켜 평균직경 40 내지 200 μ m의 솔더볼로 제조하는 볼제조단계를 포함하는 솔더볼의 제조방법을 제공한다.

- [0031] 이 때, 상기 마스터합금 제조단계에서, Sn-La, Sn-Ce, Sn-P, Sn-Co, Sn-Ag, Sn-Ni, Sn-Mn, Sn-C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 마스터합금을 더 제조하여,
- [0032] 상기 Sn-Cu-In 합금제조단계에서 상기 La, Ce, P, Co, Ag, Ni, Mn, C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 10ppm 내지 300ppm으로 포함되게하고,
- [0033] 상기 불제조단계에서 솔더합금이 용융되는 상기 용탕에 Sn-Ge 마스터알로이를 추가로 용융하는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [0035] 실리콘(Si) 칩의 패드와 기판의 배선을 전기적으로 연결하는 솔더볼을 포함하는 반도체 장치로서,
- [0036] 상기 솔더볼은, 구리(Cu), 인듐(In) 및 잔부의 주석(Sn)을 포함하는 솔더합금으로서, 상기 구리는 0.6 내지 0.8wt%로 포함되고,
- [0037] 상기 인듐은 500ppm 내지 5000ppm으로 포함되는 반도체 장치를 제공한다.
- [0038] 이 때, 상기 솔더볼은,
- [0039] 열처리(HTS150°C-500hrs.) 전후 비교시 결정크기(grain size) 성장률이 15% 이하로 유지되는 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 상기 Si 칩의 패드에는 150°C 온도, 1.3A 전류, 6.5×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하고, 상기 기판의 배선에는 150°C 온도, 1.3A 전류, 5.1×10^3 전류밀도(A/cm²)를 인가하여 저항이 초기저항의 1.1배가 되었을 때까지 걸린 시간이 450시간 내지 500시간(hour)인 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 패드의 표면에는 Ni/Au 층이 형성되고, 상기 배선의 표면에는 OSP(Organic Solderability Preservative) 코팅이 이루어지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따른 솔더합금 및 솔더볼은 인듐이 미량 포함되는 조성을 제공하여 크랙문제과, 일렉트로마이그레이션 현상을 동시에 향상시키는 효과가 있다.
- [0043] 또한 본 발명에 따른 솔더합금 및 솔더볼의 제조방법에 따르면 효율적으로 원하는 직경 및 조성의 제품을 제조할 수 있다.
- [0044] 또한 본 발명의 실시예는 열처리 후에는 금속간화합물(Cu₃Sn) 및 키켄달 보이드(Kirkendall void)를 감소시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 본 발명의 일측면에 따른 반도체 장치의 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 상세히 설명한다. 제1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 구별하여 설명하기 위해 사용되는 것일 뿐으로, 본원 발명의 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 본 출원에서 "포함한다" 와 같은 용어는 명세서 상에 기재된 특징이나 단계 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지는 않는 것으로 이해되어야 한다. 다르게 정의하지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

- [0047] 솔더합금

- [0048] 본 발명의 일 측면에 따른 솔더합금은 주석, 구리, 및 인듐 합금으로 이루어진다.
- [0049] 본 발명에 사용되는 솔더합금은 납을 사용하지 않으며, 주석을 주성분으로 하고, 구리, 인듐을 포함하는 무연 솔더합금이다.
- [0050] 본 발명에 따른 무연솔더합금은 주석, 구리, 인듐을 각각 주석-구리, 주석-인듐 각각의 마스터합금(Master Alloy)으로 제조한 후 제조된 마스터 합금을 고주파 진공유도로로 투입하여 제조된다. 이 때, 마스터합금에서 주석-구리, 주석-인듐등의 금속간 비율은 최종적으로 제조될 솔더합금의 성분 에 따라 변경가능하나 통상, Sn-5%Cu, Sn-1%In이 바람직하게 사용될 수 있다. 이 때, Sn-5%Cu 는 5wt%의 Cu와 나머지wt%(이 경우는 95wt%)의 합금을 의미한다.
- [0051] 고주파 진공 유도도에서의 합금제조는 진공도 3.0×10^{-2} torr 내지 6.0×10^{-2} torr의 압력을 유지한 후, 불활성 가스로 750~760 torr로 퍼징(purging)하여 불활성 분위기를 유지한 후 20~25분동안 수행된다.
- [0052] 예를 들어, 이 때의 온도 프로파일은 700℃까지 5분간 승온 후, 700℃에서 5분간 유지, 1100℃까지 4분간 승온 후, 1100℃에서 10분간 유지된다.
- [0053] 고주파 진공 유도도에서 합금을 제조하는 경우에는, 주석이 산소와 반응하여 주석 산화물(SnO₂)을 형성하는 불필요한 반응이 억제되면서, 상대적으로 다른 원소의 함량 변화가 적어 편석률을 감소시키는 장점이 있다.
- [0054] 또한 고주파 진공 유도도의 전기적 와류에 의한 교반력은 종래 전기로를 이용하는 방법의 기계적인 교반력보다 우수하며, 대기 중에서 작업하는 것이 아니라 불활성 분위기 하에서 작업이 이루어지게 됨으로써, 편석을 더욱 억제한다.
- [0055] 솔더합금에서 구리는 0.6 내지 0.8wt%로 포함되는 것이 바람직하고, 주로 0.7wt%가 사용된다.
- [0056] 인듐은 500ppm 내지 5000ppm 으로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0057] 인듐이 500ppm 보다 적게 첨가될 경우 솔더볼 제조시 EM개선에 효능이 없으며, 5000ppm 보다 많이 첨가될 경우, 가격 상승과 동시에, 머쉬-존(mushy-zone)의 범위가 늘어남과 동시에 젖음성에서 불리하다.
- [0058] 란타넘(La)은 표면에너지가 높은 계면에 흡착하여 솔더에 고르게 분포하여 계면 에너지를 감소시킴으로써 전체 계면의 자유에너지를 최소화함으로써 입자크기를 미세하게 할 수 있고, 이로인해 EM 수명이 증가 되는 효과가 있다. La는 10~300ppm로 함유되는 것이 바람직하다. 10ppm 미만의 경우, 효과가 미비하고, 300ppm 이상의 경우, 석출물로 나와서 표면 에너지를 높이고, 계면 에너지를 낮추기 위해 Grain 성장을 하게 된다.
- [0059] Ge는 산화에 대한 내식성 강화 및 젖음특성을 강화하며, 40~150ppm으로 함유되는 것이 바람직하다. 40ppm 이하로 첨가되면, 효과가 미비하고, 150ppm 이상 첨가되면, GeO의 산화막이 증가하여 SnO의 산화막 두께를 증가시켜 젖음특성이 악화된다.
- [0060] Ni는 솔더접합시, 접합층의 구조가 육사고각 크리스탈 구조(Hexagonal crystal structure)에서 모노클리닉 크리스탈 구조(Monoclinic crystal structure)로 됨으로써, 계면간에 압축응력이 발생되는데, Ni이 Cu 자리에 치환 됨으로써 구조 변화에 따른 부피변화가 최소화 되어 압축응력을 해소한다. Ni는 50ppm 내지 300ppm으로 함유되는 것이 바람직한데, 50ppm 이하로 첨가되면 효과가 미비하고, 300ppm 이상 첨가되면 석출경화에 의해 솔더의 강도가 강해져서 워페이지(warpage)에 의한 크랙(crack)을 방지할 수 없게 된다.
- [0061] 한편, 인듐, 란타넘, 니켈, 게르마늄 외에도 Ce, P, Co, Ag, Mn, C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 더 포함될 수 있다. 이 경우 함량은 각각 10ppm 내지 300ppm로 되는 것이 바람직하다.
- [0062] 인듐(In)이외의 전술한 La, Ce, Ge, P, Co, Ag, Ni, Mn, C를 포함시키는 경우에도 Sn-La, Sn-Ce, Sn-Ge, Sn-P, Sn-Co, Sn-Ag, Sn-Ni, Sn-Mn, Sn-C 등 마스터합금을 제조한 후 고주파 진공유도도에서 적정량을 투입함으로써 합금으로 제조할 수 있다.
- [0063] 한편 주석의 함량은 본 기술분야의 당업자가 주지하듯이 포함되는 구성성분들의 함량을 제외한 나머지가 되며, 본 발명의 실시예에 따른 솔더합금에는 전술한 성분 이외에도 제조상 불가피한 불순물이 더 포함될 수 있다.

[0064] 솔더볼

- [0065] 본 발명에 따른 솔더볼은 전자주석, 구리, 인듐의 합금으로 이루어지며 평균직경 40 내지 200 μ m의 볼이다. 이 때, 형상은 주로 구형의 형상이나 원기둥 또는 다각 기둥의 형상을 배제하지 않는다.
- [0066] 솔더볼은 전술한 솔더합금이 용융된 용탕에서 오리피스를 통해 필요한 크기인 평균직경 40 내지 200 μ m으로 제조된다. 이 때 용탕의 온도는 230~280 $^{\circ}$ C로 유지하는 것이 바람직하다. 이 후 진동자를 이용하여 오리피스홀을 통하여 원하는 직경으로 제조한다.
- [0067] 사용되는 오리피스 홀은 20~90 μ m, 주파수는 7~15Khz, 압력은 1000~2000 mbar가 바람직하다.
- [0068] 한편 솔더볼 제조시 Ge를 첨가할 경우에는 솔더합금을 용탕에 넣고 온도를 230~250 $^{\circ}$ C로 유지한 후 Sn-Ge 마스터 합금을 용탕에 투입하여 온도를 250~280 $^{\circ}$ C로 유지한 후 합금들이 균일하게 분포되도록 하기 위해 5분간 유도가 열을 한 후 진동자를 이용하여 오리피스 홀을 통하여 솔더볼을 제조한다.
- [0069] 제조된 솔더볼에서 구리는 0.6 내지 0.8wt%로 포함되는 것이 바람직하고, 인듐은 500ppm 내지 5000ppm으로 포함되는 것이 바람직하며, 나머지는 주석으로 이루어진다.
- [0070] 인듐이 500ppm 보다 적게 첨가될 경우, EM개선에 효능이 없으며, 5000ppm 보다 많이 첨가될 경우, 가격 상승과 동시에, 머쉬-존(mushy-zone)의 범위가 늘어남과 동시에 젖음성에서 불리하다.
- [0071] 란타넘(La)은 표면에너지가 높은 계면에 흡착하여 솔더에 고르게 분포하여 계면 에너지를 감소시킴으로써 전체 계면의 자유에너지를 최소화함으로써 입자크기를 미세하게 할 수 있고, 이로 인해 EM 수명이 증가 되는 효과가 있다. La는 10~300ppm로 함유되는 것이 바람직하다. 10ppm 미만의 경우, 효과가 미비하고, 300ppm 이상의 경우, 석출물로 나와서 표면 에너지를 높이고, 계면 에너지를 낮추기 위해 결정(Grain) 성장을 하게 된다.
- [0072] 게르마늄(Ge)은 산화에 대한 내식성 강화 및 젖음특성을 강화하며, 40~150ppm으로 함유되는 것이 바람직하다. 40ppm 이하로 첨가되면, 효과가 미비하고, 150ppm 이상 첨가되면, GeO의 산화막이 증가하여 SnOx의 산화막 두께를 증가시켜 젖음특성이 악화된다.
- [0073] 니켈(Ni)은 솔더 접합시, 접합층의 구조가 헥사고날 크리스탈 구조(Hexagonal crystal structure)에서 모노클리닉 크리스탈 구조(Monoclinic crystal structure)로 됨으로써, 계면간에 압축응력이 발생되는데, Ni이 Cu 자리에 치환됨으로써 구조 변화에 따른 부피변화가 최소화 되어 압축응력을 해소한다. Ni은 50ppm 내지 300ppm으로 함유되는 것이 바람직한데, 50ppm 이하로 첨가되면 효과가 미비하고, 300ppm 이상 첨가되면 석출경화에 의해 솔더의 강도가 강해져서 워페이지(warpage)에 의한 크랙(crack)을 방지할 수 없게 된다.
- [0074] 한편, 인듐 외에도 Ce, P, Co, Ag, Mn, C로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개 또는 그 이상의 물질이 더 포함될 수 있다. 이 경우 함량은 각각 10ppm 내지 300ppm로 되는 것이 바람직하다.
- [0075] 한편 본 발명에 따른 솔더볼에는 전술한 성분 이외에도 제조상 불가피한 불순물이 더 포함될 수 있다.

[0076] 실시예

[0077] 솔더합금의 제조

[0078] 주석-구리, 주석-인듐, 주석-란타넘, 주석-세륨 등의 마스터 합금을 제조하고, 필요한 조성을 제조하기 위해 마스터합금의 종류와 비율 및 양을 정하여 고주파 진공 유도로(RF induction Furnace)에 투입하여 합금을 제조하였다. 이 때, 진공도 3.0X10⁻²torr이하의 압력으로 10분간 유지한 후, 불활성 가스로 750torr까지 퍼징(purging)하여 불활성 분위기를 10분간 유지한 후 700 $^{\circ}$ C까지 5분간 승온 후, 700 $^{\circ}$ C에서 5분간 유지, 1100 $^{\circ}$ C까지 4분간 승온 후, 1100 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지하였다. 이에 실시예 1 내지 실시예 8의 조성을 가진 표 1과 같은 솔더 합금을 제조하였다.

표 1

	Sn(wt%)	Cu(wt%)	In(wt%)	La(wt%)	Ce(wt%)	P(wt%)	Ni(wt%)
실시예 1	Remain	0.7	0.05	0.003			
실시예 2		0.7	0.08	0.003	0.003		0.005
실시예 3		0.7	0.5	0.003	0.003	0.005	
실시예 4		0.7	0.1	0.01			
실시예 5		0.7	0.15	0.01	0.01		
실시예 6		0.7	0.2		0.01	0.005	
실시예 7		0.7	0.3	0.03	0.03	0.005	0.005

실시예 8		0.7	0.4	0.03	0.03	0.01	
-------	--	-----	-----	------	------	------	--

[0080] 솔더볼의 제조 1

[0081] 진술한 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 솔더합금을 용탕에서 용융하고, 진동자를 이용하여 오리피스 홀을 통하여 필요한 크기인 평균직경 40 내지 200 μ m으로 표 2와 같이 제조하였다. 이 때 용탕의 온도는 230내지 250 $^{\circ}$ C로 유지하였으며, 상기 직경조절을 위해 오리피스 홀은 20~90 μ m, 주파수는 7~15Khz, 압력은 1000~2000 mbar를 사용하였다.

표 2

[0082]

	Sn(wt%)	Cu(wt%)	In(wt%)	La(wt%)	Ce(wt%)	P(wt%)	Ni(wt%)	평균 직경	용탕 온도	오리피스홀	주파수	압력
실시예 9	Remain	0.7	0.05	0.003				40	230	20	15	2000
실시예 10		0.7	0.08	0.003	0.003		0.005	80	240	30	13	1600
실시예 11		0.7	0.5	0.003	0.003	0.005		100	250	40	12	1500
실시예 12		0.7	0.1	0.01				120	230	50	11	1400
실시예 13		0.7	0.15	0.01	0.01			140	240	60	10	1300
실시예 14		0.7	0.2		0.01	0.005		160	250	70	9	1200
실시예 15		0.7	0.3	0.03	0.03	0.005	0.005	180	240	80	8	1100
실시예 16		0.7	0.4	0.03	0.03	0.01		200	250	90	7	1000

[0083] 솔더볼의 제조 2

[0084] 솔더볼 제조시 Ge를 첨가할 경우에는 Sn-Ge 이외의 솔더합금을 용탕에 넣고 온도를 230~250 $^{\circ}$ C로 유지한 후 Sn-Ge 마스터합금을 용탕에 투입하여 온도를 250~280 $^{\circ}$ C로 유지한 후 합금들이 균일하게 분포되도록 하기 위해 5분간 유도가열을 한 후 진동자를 이용하여 오리피스 홀을 통하여 솔더볼을 표 3과 같이 제조하였다. 이 때, 오리피스 홀은 20~90 μ m, 주파수는 7~15Khz, 압력은 1000~2000 mbar를 사용하였다.

표 3

[0085]

	Sn(wt%)	Cu(wt%)	In(wt%)	La(wt%)	Ge(wt%)	Ni(wt%)	Ce(wt%)	P(wt%)	평균 직경	용탕 온도	오리피스홀	주파수	압력
실시예 17	Remain	0.7	0.08	0.003	0.004	0.005	0.003	0.005	40	250	20	15	2000
실시예 18		0.7	0.2	0.003	0.006		0.003	0.01	100	260	40	12	1500
실시예 19		0.7	0.3	0.03	0.008		0.03	0.005	140	270	60	10	1300
실시예 20		0.7	0.5	0.03	0.01		0.03	0.01	200	280	90	7	1000

[0086] 비교예

[0087] 솔더합금의 제조

[0088] 마스터합금의 종류와 양을 정하여 고주파 진공 유도로에 투입하여 합금을 제조하였다. 이 때, 진공도 3.0X10⁻²torr이하의 압력으로 10분간 유지한 후, 불활성 가스로 750torr까지 퍼징(purging)하여 불활성 분위기를 10분간 유지한 후 700 $^{\circ}$ C까지 5분간 승온 후, 700 $^{\circ}$ C에서 5분간 유지, 1100 $^{\circ}$ C까지 4분간 승온 후, 1100 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지하였다. 이에 실시예 1 내지 실시예 8의 조성을 가진 솔더합금을 표 4와 같이 제조하였다.

표 4

[0089]

	Sn(wt%)	Cu(wt%)	In(ppm)	La(ppm)	Ce(ppm)	P(ppm)
비교예 1	Remain	0.7				
비교예 2		0.7	0.03	0.003	0.003	
비교예 3		0.7	0.8	0.003	0.003	0.005
비교예 4		0.7	1	0.03	0.03	
비교예 5		0.7	1.2	0.03	0.03	0.005

[0090] 솔더볼의 제조 1

[0091] 전술한 비교예 1 내지 5에 따라 제조된 솔더합금을 용탕에서 용융하고, 진동자를 이용하여 오리피스 홀을 통하여 필요한 크기인 평균직경 40 내지 200 μm 으로 표 5와 같이 제조하였다. 이 때 용탕의 온도는 230내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였으며, 상기 직경조절을 위해 오리피스 홀은 20~90 μm , 주파수는 7~15Khz, 압력은 1000~2000 mbar를 사용하였다.

표 5

	Sn(wt%)	Cu(wt%)	In(wt%)	La(wt%)	Ce(wt%)	P(wt%)	평균 직경	용탕 온도	오리피스홀	주파수	압력
비교예 6	Remain	0.7					40	230	20	15	2000
비교예 7		0.7	0.03	0.003	0.003		100	240	40	12	1500
비교예 8		0.7	0.8	0.003	0.003	0.005	120	250	50	11	1400
비교예 9		0.7	1	0.03	0.03		140	240	60	10	1300
비교예 10		0.7	1.2	0.03	0.03	0.005	200	250	90	7	1000

[0093] 솔더볼의 제조 2

[0094] 실시예 13 내지 16에서와 달리 Sn-Ge 마스터합금을 나중에 추가하지 않고, 다른 마스터 합금과 용탕에 투입하여 진동자를 이용하여 오리피스 홀을 통하여 필요한 크기인 평균직경 40 내지 200 μm 으로 표 6과 같이 제조하였다. 이 때 용탕의 온도는 230내지250 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였으며, 상기 직경조절을 위해 오리피스 홀은 20~90 μm , 주파수는 7~15Khz, 압력은 1000~2000 mbar를 사용하였다.

표 6

	Sn(wt%)	Cu(wt%)	In(wt%)	La(wt%)	Ge(wt%)	Ce(wt%)	P(wt%)	평균 직경	용탕 온도	오리피스홀	주파수	압력
비교예 11	Remain	0.7	0.03	0.003	0.004	0.003	0.005	40	230	20	15	2000
비교예 12		0.7	0.8	0.003	0.006	0.003	0.01	100	240	40	12	1500
비교예 13		0.7	1	0.03	0.008	0.03	0.005	140	250	60	10	1300
비교예 14		0.7	1.2	0.03	0.01	0.03	0.01	200	250	90	7	1000

[0096] 실험예

[0097] 솔더합금의 평가

[0098] 본 발명에 따른 솔더합금 실시예1 내지 8과 비교예 1 내지 5의 젖음(Wetting)성을 평가하여 표 7에 정리하였다.

표 7

	Wetting 성(T0: sec.)
실시예 1	1.4
실시예 2	1.2
실시예 3	1.6
실시예 4	1.3
실시예 5	1.4
실시예 6	1.4
실시예 7	1.5
실시예 8	1.5
비교예 1	2
비교예 2	1.8
비교예 3	2.6
비교예 4	2.8
비교예 5	3

[0100] 젖음성은 시편을 솔더에 침지 시킬 때 초기에는 부력에 의하여 솔더가 시편을 밀어내므로 젖은력이 음의 값을

보이지만 시간이 지남에 따라 젖음력이 양의 값으로 변하게 된다. 이 때, 젖음력이 음의 값에서 양의 값으로 변할 때 젖음력이 0이 되는 점을 있는 데 이 때까지 걸린시간을 영점시간이라 하며 이를 측정하였다. 영점시간(젖음시간)은 1.6초 이하로 관리가 되어야 하며, 1.6초가 넘어갈 경우 젖음 불량이 발생할 수 있다.

[0101] 이에 따르면 실시예들이 비교예들에 비해서 EM 라이프 타임이 길고, 영점시간(T0시간)이 ??아서 젖음성이 좋을 수 있다.

[0102] 솔더볼의 평가 1

[0103] 본 발명에 따른 솔더볼들과 비교예들을 비교하기 위한 볼전단강도(Ball shear strength), 경도(Hardness), 결정 성장(Grain growth), EM 라이프 타임을 측정하여 표 8과 같이 정리하였다.

표 8

	Ball shear strength (gf)	Hardness (Hv)	EM lifetime (hrs.)	Grain growth (%)
실시예 9	160	12.2	450	12
실시예 10	170	12.4	500	8
실시예 11	168	12.8	450	12
실시예 12	162	12.4	460	9
실시예 13	163	12.5	480	9
실시예 14	164	12.5	480	10
실시예 15	165	12.6	470	10
실시예 16	166	12.6	460	11
비교예 6	150	12.1	200	72
비교예 7	155	12.2	250	64
비교예 8	180	14	300	83
비교예 9	185	14.4	300	85
비교예 10	190	14.6	300	90

[0105] 이 때, 볼전단강도(Ball shear strength)는 패드에 Ni/Au로 표면처리된 기판의 배선위에 평균직경 200 μ m의 솔더볼을 접합하였으며, 이때 사용된 reflow 조건은 dwell time은 45초 피크온도(peak temperature)는 245 $^{\circ}$ C로 진행하여 측정하였다.

[0106] 경도(Hardness)는 에폭시 수지를 사용하여 시편을 마운팅 한 후에 연마지와 알루미늄을 사용하여 경면을 만들고, 경면을 만든 솔더볼의 단면에 사각뿔 형상의 다이아몬드 압자로 압흔을 만들고 압흔을 이용하여 시편에 하중 10gf의 힘으로 30초간 측정하였고, 측정 후 표시된 압흔의 흔적으로 대각선의 길이와 하중의 상관관계를 이용하여 경도값으로 변환하였다. 각각의 시편에 대해 10번 측정하여 평균값을 계산하였다.

[0107] 본 실험에서 EM 라이프 타임(electro migration lifetime)은 시편의 초기 저항값을 측정한 후, 초기저항의 10%가 되었을 때까지 걸리는 시간으로 정의하였다.

[0108] 이 때, EM 라이프 타임의 측정은 Si 칩과 기판 사이에 솔더볼을 리플로우시킨 상태에서, Si 칩의 패드에는 150 $^{\circ}$ C 온도, 1.3A 전류, 6.5 x 10³ 전류밀도(A/cm²)를 인가하고, 기판의 배선에는 150 $^{\circ}$ C 온도, 1.3A 전류, 5.1 x 10³ 전류밀도(A/cm²)를 인가하여 저항이 초기저항의 1.1배가 되었을 때까지 걸린 시간을 측정하였다. 한편, 도 3에 도시한 바와 같이 Si 칩의 패드 표면에는 Ni/Au 층을 형성하였으며, SRO(Solder Resist Open)는 160 μ m이고, 기판의 배선 표면에는 OSP(Organic Solderability Preservative)처리가 되었으며, SRO(Solder Resist Open)는 180 μ m였다.

[0109] 이 때, OSP(Organic Solderability Preservative)란 금속 또는 합금을 용해할 때 용해한 금속면이 직접 대기에 닿으면 산화하거나 대기 속의 수분과 반응할 경우가 있으므로, 대기와 닿는 것을 방해할 목적으로 금속의 표면에 용해한 염류에 의해 만들어지는 얇은 층이다. 즉, 용해한 금속과 반응하여 자체로부터 불순물이 들어갈 염류가 없는 염을 섞어서 공정을 이용하여 녹는점을 내려 녹아 있는 금속보다 용점을 낮게 하면 녹은 염은 얇은 층을 이루어 뒤덮게 된다. 일반적으로 BENZIMIDAZOLE type으로 Cu(동)과 공유 결합하고 유기금속의 결합형태 두께 이상을 띠며 BENZIMIDAZOLE과 같은 방청막을 coating 처리하게 된다.

[0110] 하기 표 9는 실시예 10과 비교예 6의 EM 라이프 타임 실험결과를 도시한 그래프이다.

표 9

<p>[0111] 실시예 10</p>	
<p>비교예 6</p>	

[0112] 결정성장은 EOL 상태(End of Lot)와 HTS(High Temperature Storage) 150°C-500hrs. 열처리 후에 시편의 결정크기(grain size)를 측정하여, 성장된 비율을 표시하였다. 한편, EBSD는 (Electron backscatter diffraction) 키쿠치(Kikuchi) 패턴을 이용하여 재료의 결정구조, 방위 및 결정립계를 측정하는 장비로서 하기 표 9 및 표 10은 각각 EBSD로 측정한 실시예 10과 비교예 6의 IPF map 및 grain size 이다.

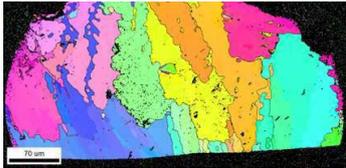
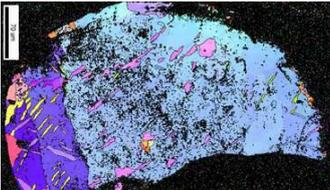
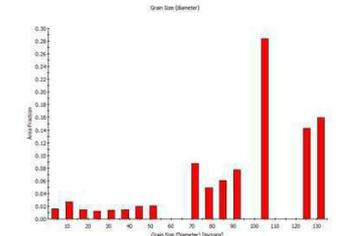
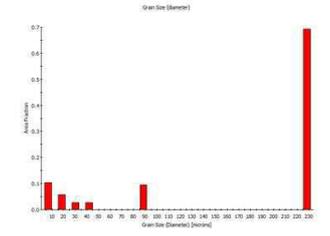
표 10

<p>[0113] 실시예 10</p>	<p>EOL 상태</p>	<p><HTS 150°C-500hrs.></p>
<p>IPF map</p>		
<p>Grain Size 그래프</p>		

Grain Size 표	Chart: Grain Size (diameter)	Chart: Grain Size (diameter)																																																																																																
	Edge grains included in analysis	Edge grains included in analysis																																																																																																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Diameter [microns]</th> <th>Area Fraction</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>4.34533</td><td>0.0212699</td></tr> <tr><td>11.551</td><td>0.0284174</td></tr> <tr><td>18.7566</td><td>0.0155638</td></tr> <tr><td>25.9622</td><td>0.02915</td></tr> <tr><td>33.1679</td><td>0</td></tr> <tr><td>40.3735</td><td>0.0370659</td></tr> <tr><td>47.5791</td><td>0</td></tr> <tr><td>54.7848</td><td>0</td></tr> <tr><td>61.9904</td><td>0</td></tr> <tr><td>69.196</td><td>0</td></tr> <tr><td>76.4017</td><td>0.239103</td></tr> <tr><td>83.6073</td><td>0</td></tr> <tr><td>90.8129</td><td>0.17605</td></tr> <tr><td>98.0186</td><td>0</td></tr> <tr><td>105.224</td><td>0</td></tr> <tr><td>112.43</td><td>0</td></tr> <tr><td>119.635</td><td>0</td></tr> <tr><td>126.841</td><td>0</td></tr> <tr><td>134.047</td><td>0</td></tr> <tr><td>141.252</td><td>0.45338</td></tr> <tr><td>Average Number</td><td>4.98851</td></tr> <tr><td>Standard Deviation</td><td>14.7409</td></tr> <tr><td>Area</td><td>102.313</td></tr> </tbody> </table>	Diameter [microns]	Area Fraction	4.34533	0.0212699	11.551	0.0284174	18.7566	0.0155638	25.9622	0.02915	33.1679	0	40.3735	0.0370659	47.5791	0	54.7848	0	61.9904	0	69.196	0	76.4017	0.239103	83.6073	0	90.8129	0.17605	98.0186	0	105.224	0	112.43	0	119.635	0	126.841	0	134.047	0	141.252	0.45338	Average Number	4.98851	Standard Deviation	14.7409	Area	102.313	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Diameter [microns]</th> <th>Area Fraction</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>6.07129</td><td>0.08519</td></tr> <tr><td>16.4318</td><td>0.072112</td></tr> <tr><td>26.7924</td><td>0.0964666</td></tr> <tr><td>37.1529</td><td>0.0082623</td></tr> <tr><td>47.5135</td><td>0.081266</td></tr> <tr><td>57.874</td><td>0.0291703</td></tr> <tr><td>68.2346</td><td>0.10729</td></tr> <tr><td>78.5951</td><td>0.043317</td></tr> <tr><td>88.9556</td><td>0</td></tr> <tr><td>99.3162</td><td>0</td></tr> <tr><td>109.677</td><td>0</td></tr> <tr><td>120.037</td><td>0</td></tr> <tr><td>130.398</td><td>0</td></tr> <tr><td>140.758</td><td>0.149388</td></tr> <tr><td>151.119</td><td>0</td></tr> <tr><td>161.479</td><td>0</td></tr> <tr><td>171.84</td><td>0</td></tr> <tr><td>182.201</td><td>0</td></tr> <tr><td>192.561</td><td>0</td></tr> <tr><td>202.922</td><td>0.327538</td></tr> <tr><td>Average Number</td><td>3.95428</td></tr> <tr><td>Standard Deviation</td><td>9.82317</td></tr> <tr><td>Area</td><td>110.026</td></tr> </tbody> </table>	Diameter [microns]	Area Fraction	6.07129	0.08519	16.4318	0.072112	26.7924	0.0964666	37.1529	0.0082623	47.5135	0.081266	57.874	0.0291703	68.2346	0.10729	78.5951	0.043317	88.9556	0	99.3162	0	109.677	0	120.037	0	130.398	0	140.758	0.149388	151.119	0	161.479	0	171.84	0	182.201	0	192.561	0	202.922	0.327538	Average Number	3.95428	Standard Deviation	9.82317	Area	110.026
Diameter [microns]	Area Fraction																																																																																																	
4.34533	0.0212699																																																																																																	
11.551	0.0284174																																																																																																	
18.7566	0.0155638																																																																																																	
25.9622	0.02915																																																																																																	
33.1679	0																																																																																																	
40.3735	0.0370659																																																																																																	
47.5791	0																																																																																																	
54.7848	0																																																																																																	
61.9904	0																																																																																																	
69.196	0																																																																																																	
76.4017	0.239103																																																																																																	
83.6073	0																																																																																																	
90.8129	0.17605																																																																																																	
98.0186	0																																																																																																	
105.224	0																																																																																																	
112.43	0																																																																																																	
119.635	0																																																																																																	
126.841	0																																																																																																	
134.047	0																																																																																																	
141.252	0.45338																																																																																																	
Average Number	4.98851																																																																																																	
Standard Deviation	14.7409																																																																																																	
Area	102.313																																																																																																	
Diameter [microns]	Area Fraction																																																																																																	
6.07129	0.08519																																																																																																	
16.4318	0.072112																																																																																																	
26.7924	0.0964666																																																																																																	
37.1529	0.0082623																																																																																																	
47.5135	0.081266																																																																																																	
57.874	0.0291703																																																																																																	
68.2346	0.10729																																																																																																	
78.5951	0.043317																																																																																																	
88.9556	0																																																																																																	
99.3162	0																																																																																																	
109.677	0																																																																																																	
120.037	0																																																																																																	
130.398	0																																																																																																	
140.758	0.149388																																																																																																	
151.119	0																																																																																																	
161.479	0																																																																																																	
171.84	0																																																																																																	
182.201	0																																																																																																	
192.561	0																																																																																																	
202.922	0.327538																																																																																																	
Average Number	3.95428																																																																																																	
Standard Deviation	9.82317																																																																																																	
Area	110.026																																																																																																	

표 11

[0114]

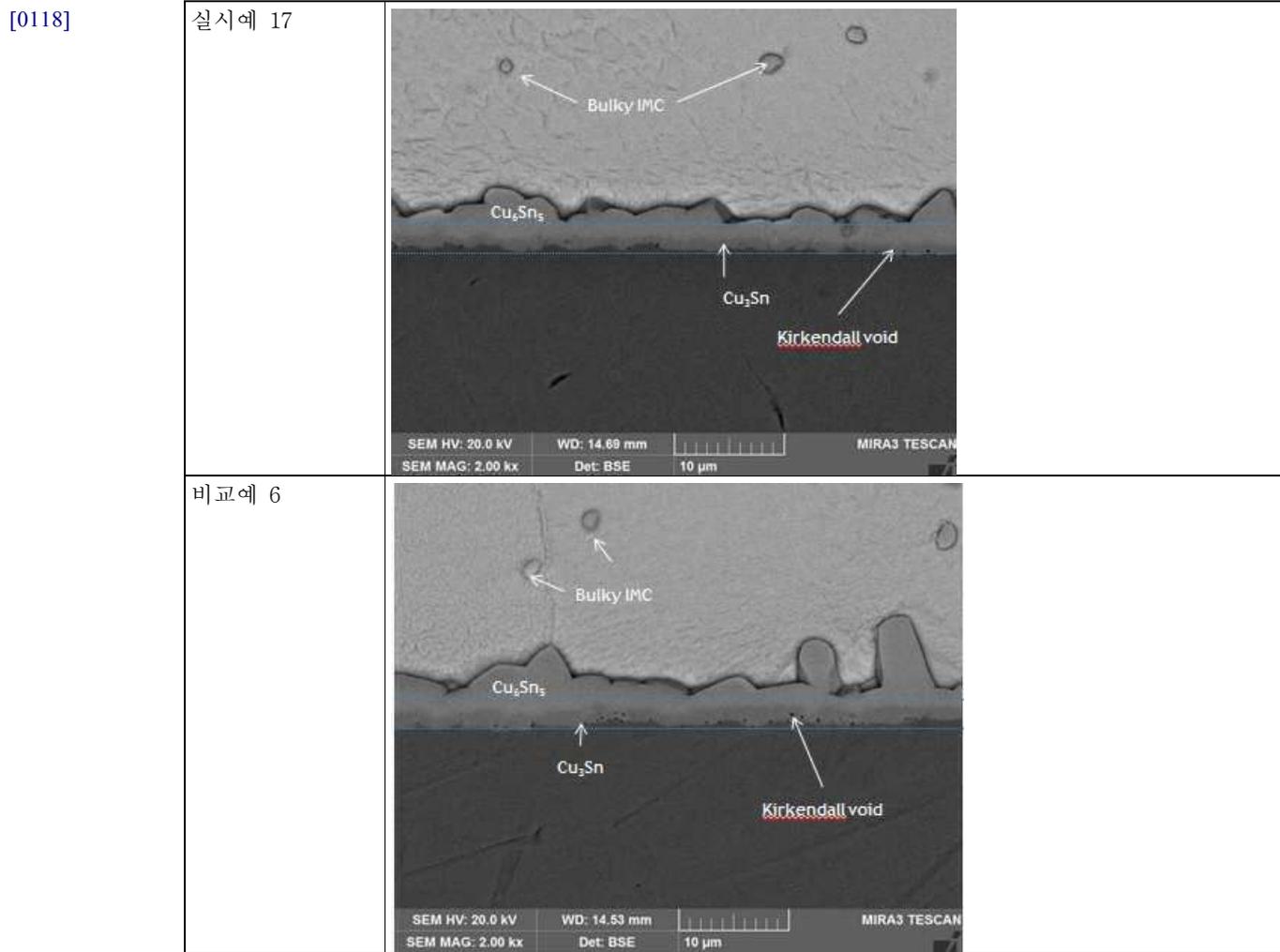
비교예 6	EOL 상태	<HTS 150°C-500hrs.>																																																																																																
IPF map																																																																																																		
Grain Size 그래프																																																																																																		
Grain Size 표	Chart: Grain Size (diameter)	Chart: Grain Size (diameter)																																																																																																
	Edge grains included in analysis	Edge grains included in analysis																																																																																																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Diameter [microns]</th> <th>Area Fraction</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>4.24878</td><td>0.0163</td></tr> <tr><td>10.9643</td><td>0.0270175</td></tr> <tr><td>17.6798</td><td>0.014588</td></tr> <tr><td>24.3954</td><td>0.0123516</td></tr> <tr><td>31.1109</td><td>0.0136492</td></tr> <tr><td>37.8264</td><td>0.0142911</td></tr> <tr><td>44.5419</td><td>0.0197557</td></tr> <tr><td>51.2575</td><td>0.0203906</td></tr> <tr><td>57.973</td><td>0</td></tr> <tr><td>64.6885</td><td>0</td></tr> <tr><td>71.4041</td><td>0.087537</td></tr> <tr><td>78.1196</td><td>0.0493163</td></tr> <tr><td>84.8351</td><td>0.0609012</td></tr> <tr><td>91.5506</td><td>0.0772255</td></tr> <tr><td>98.2662</td><td>0</td></tr> <tr><td>104.982</td><td>0.28423</td></tr> <tr><td>111.697</td><td>0</td></tr> <tr><td>118.413</td><td>0</td></tr> <tr><td>125.128</td><td>0.142679</td></tr> <tr><td>131.844</td><td>0.15977</td></tr> <tr><td>Average Number</td><td>7.32864</td></tr> <tr><td>Standard Deviation</td><td>18.5301</td></tr> <tr><td>Area</td><td>95.5413</td></tr> </tbody> </table>	Diameter [microns]	Area Fraction	4.24878	0.0163	10.9643	0.0270175	17.6798	0.014588	24.3954	0.0123516	31.1109	0.0136492	37.8264	0.0142911	44.5419	0.0197557	51.2575	0.0203906	57.973	0	64.6885	0	71.4041	0.087537	78.1196	0.0493163	84.8351	0.0609012	91.5506	0.0772255	98.2662	0	104.982	0.28423	111.697	0	118.413	0	125.128	0.142679	131.844	0.15977	Average Number	7.32864	Standard Deviation	18.5301	Area	95.5413	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Diameter [microns]</th> <th>Area Fraction</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>6.72429</td><td>0.103511</td></tr> <tr><td>18.3908</td><td>0.0572432</td></tr> <tr><td>30.0574</td><td>0.0263147</td></tr> <tr><td>41.7239</td><td>0.0262646</td></tr> <tr><td>53.3904</td><td>0</td></tr> <tr><td>65.057</td><td>0</td></tr> <tr><td>76.7235</td><td>0</td></tr> <tr><td>88.39</td><td>0.0943533</td></tr> <tr><td>100.057</td><td>0</td></tr> <tr><td>111.723</td><td>0</td></tr> <tr><td>123.39</td><td>0</td></tr> <tr><td>135.056</td><td>0</td></tr> <tr><td>146.723</td><td>0</td></tr> <tr><td>158.389</td><td>0</td></tr> <tr><td>170.056</td><td>0</td></tr> <tr><td>181.722</td><td>0</td></tr> <tr><td>193.389</td><td>0</td></tr> <tr><td>205.055</td><td>0</td></tr> <tr><td>216.722</td><td>0</td></tr> <tr><td>228.388</td><td>0.692313</td></tr> <tr><td>Average Number</td><td>2.55862</td></tr> <tr><td>Standard Deviation</td><td>8.08419</td></tr> <tr><td>Area</td><td>173.99</td></tr> </tbody> </table>	Diameter [microns]	Area Fraction	6.72429	0.103511	18.3908	0.0572432	30.0574	0.0263147	41.7239	0.0262646	53.3904	0	65.057	0	76.7235	0	88.39	0.0943533	100.057	0	111.723	0	123.39	0	135.056	0	146.723	0	158.389	0	170.056	0	181.722	0	193.389	0	205.055	0	216.722	0	228.388	0.692313	Average Number	2.55862	Standard Deviation	8.08419	Area	173.99
Diameter [microns]	Area Fraction																																																																																																	
4.24878	0.0163																																																																																																	
10.9643	0.0270175																																																																																																	
17.6798	0.014588																																																																																																	
24.3954	0.0123516																																																																																																	
31.1109	0.0136492																																																																																																	
37.8264	0.0142911																																																																																																	
44.5419	0.0197557																																																																																																	
51.2575	0.0203906																																																																																																	
57.973	0																																																																																																	
64.6885	0																																																																																																	
71.4041	0.087537																																																																																																	
78.1196	0.0493163																																																																																																	
84.8351	0.0609012																																																																																																	
91.5506	0.0772255																																																																																																	
98.2662	0																																																																																																	
104.982	0.28423																																																																																																	
111.697	0																																																																																																	
118.413	0																																																																																																	
125.128	0.142679																																																																																																	
131.844	0.15977																																																																																																	
Average Number	7.32864																																																																																																	
Standard Deviation	18.5301																																																																																																	
Area	95.5413																																																																																																	
Diameter [microns]	Area Fraction																																																																																																	
6.72429	0.103511																																																																																																	
18.3908	0.0572432																																																																																																	
30.0574	0.0263147																																																																																																	
41.7239	0.0262646																																																																																																	
53.3904	0																																																																																																	
65.057	0																																																																																																	
76.7235	0																																																																																																	
88.39	0.0943533																																																																																																	
100.057	0																																																																																																	
111.723	0																																																																																																	
123.39	0																																																																																																	
135.056	0																																																																																																	
146.723	0																																																																																																	
158.389	0																																																																																																	
170.056	0																																																																																																	
181.722	0																																																																																																	
193.389	0																																																																																																	
205.055	0																																																																																																	
216.722	0																																																																																																	
228.388	0.692313																																																																																																	
Average Number	2.55862																																																																																																	
Standard Deviation	8.08419																																																																																																	
Area	173.99																																																																																																	

[0115] 이에 따르면 불전단강도 및 경도값은 실시예와 비교예들이 유사하여 양자가 유사한 연성을 가지면서도, 결정성장이나 EM 라이프 타임에서는 실시예들이 우수한 것으로 평가되었다. 이는 낮은 유전율을 갖는 유전물질이 적용되는 플립칩에 warpage crack을 최소화 하기 위해서는 연성이 큰 솔더의 사용이 적합하며, electro-migration의 취약점을 보완하기 위해서는 본 발명에서와 같이 In, La등과 같은 금속의 일정량 첨가시 뚜렷한 개선의 효과를 지님을 의미한다.

[0116] 또한 결정성장은 열처리(HTS150°C-500hrs.) 후에도 결정크기(grain size)성장률이 15% 이하(예컨대, 8 내지 12%)로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0117] 또한 하기 표 12에서 본 발명의 실시예 17과 비교예 6에 따른 경우에서 보는 바와 같이 열처리(HTS150°C-500hrs.) 후에는 금속간화합물(Cu₃Sn) 및 키켄달(Kirkendall void)를 감소시키는 효과가 있다.

표 12



[0119] 솔더볼의 평가 2

[0120] Sn-Ge를 나중에 넣는 실시예들과 동시에 넣는 비교예들을 비교하기 위해 젖음성, 황색도, EM 라이프 타임을 측정하여 표 9로 정리하였다.

표 13

[0121]

	젖음성	황색도	EM lifetime (hrs.)
실시예 17	0.6	2.6	600
실시예 18	0.8	2.7	580
실시예 19	0.9	2.8	570
실시예 20	0.9	2.8	560

비교예 6	2	6.2	200
비교예 7	1.8	6.4	250
비교예 8	2.6	6.6	300
비교예 9	2.8	6.5	300
비교예 10	3	6.8	300

[0122] 이 때, 황색도란 솔더볼의 표면의 변색을 정량적으로 측정된 값을 의미하며, 직경이 10mm인 홀 안에 솔더볼을 넣고, 측정기로 3회 측정하여 평균값을 기본값으로 정한다. 이때 황색도의 판단기준은 하기 표 10과 같이 총 5 단계로 나눌 수 있다. 솔더볼은 황색도를 3.5이하로 관리하는 것이 바람직하다.

표 14

[0123]

분류(Classification)	황색도(Yellowness)	판단기준(Judgment)
1	0~2.0	육안으로 식별불가(Impossible distinguishable by visually)
2	2.~4.0	육안으로 거의 식별불가(Almost impossible distinguishable by visually)
3	4.1~8.0	숙련기술자가 색의 차이를 식별(The skilled worker can identify to difference of color)
4	8.1~12	눈에 차이가 뚜렷(Conspicuous)
5	12.1~	색상차이 현저(There is much difference color)

[0124] 이에 따르면 실시예와 같이 나중에 Ge를 더 포함시키는 경우 젖음성 및 EM수명은 물론, 황색도를 3.5이하로 관리하기에 유리하다는 것을 확인할 수 있다. 지금까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴 보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1

