

전영두, 백경욱
한국과학기술원 재료공학과
(E-mail; doo@cais.kaist.ac.kr)

Studies on Ni-Sn Intermetallic Compound and P-rich Ni Layer at the Electroless Nickel (NiP)-Solder Interface and Their Effects on Flip Chip Solder Joint Reliability

Young-Doo Jeon and Kyung-Wook Paik

Department of Materials Science and Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology
373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon, 305-701, Korea

1. 서론

최근 무전해 니켈 도금 공정은 미세 전자 패키징에의 응용이 나타나면서 크게 각광 받고 있다.¹⁻⁴ 무전해 니켈은 플립칩 공정중 저가형 Under Bump Metallurgy (UBM)의 증착과 범프 형성이 가능하다는 큰 장점이 있는 반면, 그 신뢰성이나 solder와의 반응에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있다. 차아인산 나트륨을 환원제로 이용하는 무전해 니켈의 경우에는 내부의 인 (Phosphorus)으로 인해 UBM으로 응용시, solder와의 interaction으로 금속간 화합물과 P rich Ni 층이 생성된다고 보고되고 있다.^{5, 8} 금속간 화합물 상의 성장은 그 brittle한 성질 때문에 solder joint의 신뢰성에 큰 영향을 끼친다고 알려져 있다.^{1, 2, 4} 특히, 무전해 니켈의 경우에는 P rich Ni 층이라는 추가적인 층이 생성되기 때문에 이러한 층들이 신뢰성에 미치는 영향을 파악하는 것이 중요하다. 본 논문에서는 96.5 Sn-3.5Ag solder와 62.5 Sn-37.5Pb solder에 무전해 니켈 UBM을 적용하였을 때, 계면에서 나타나는 반응들을 분석하고, 이들이 신뢰성에 미치는 영향을 조사하였다. 계면에서 나타나는 금속간 화합물과 P rich Ni 층에 대한 조성분석을 통해 어떠한 상들로 구성되어 있는지를 확인하며 금속간 화합물 와 P rich Ni 층의 성장 거동을 살펴보았다. 또한, Ball shear test를 통해 이러한 상들의 성장이 solder joint의 신뢰성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

Si 기판에 1 μm 의 Al을 sputtering 방법으로 증착한 뒤, lithography를 공정을 거쳐 pitch가 400 μm 이며, pad size가 100 μm ×100 μm 인 test chip을 제작하였다. 무전해 니켈 도금전 cleaning 공정과 double zincate 공정을 통해 Al 표면을 Zn로 치환하였다. 무전해 니켈 용액은 차아인산 나트륨 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)을 환원제로 사용하였으며, Complexing agent로는 Lactic acid ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$)와 Sodium acetate (CH_3COONa)를, Stabilizer로는 Thiorea (H_2NCSNH_2)를 사용하였다. 도금조는 90 ± 0.5 °C가 유지되는 중탕조를 사용하였다. 후에 치환 금 도금을 통해 표면의 니켈 산화를 막고 초기 solderability를 높여주었다. 도금된 무전해 니켈은 인이 약 8.8 at% (5 wt%) 포함되어 있으며 두께는 5 μm 이고, 금의 두께는 0.2 μm 이다. Solder로 사용된 재료는 eutectic 96.5 Sn-3.5 Ag 와 eutectic 62.5 Sn-37.5 Pb이 사용되었다. Screen printing의 방법으로 solder bump를 형성한 후, flux 활성화를 위해 150 °C에서 1분간 처리 후, 각각 250 °C와 210 °C에서 reflow 시간을 달리하여 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 단면을 mounting과 polishing 과정을 거쳐 SEM의

back-scattered electron image를 통해 금속간 화합물과 P rich Ni 층의 두께를 확인하였다. 32 μm 의 길이를 scan하여 각 층의 면적을 측정된 뒤 길이로 환산하였다. 조성 분석은 EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) Analysis of the Solder-Electroless Ni Interface

그림 1의 Solder와 무전해 니켈의 계면을 살펴보면 금속간 화합물 상이라고 여겨지는 층 이외에도 검게 보이는 층이 존재한다. EDX 분석시 금속간 화합물 상 (II층)은 Ni과 Sn의 비가 3:4로 나타나며 검은 층 (III층)은 P의 양이 20 ~ 25at%이며 Sn이 2 ~ 8 at%로 구성된 니켈 층, 무전해 니켈 부분 (IV층)은 P가 8.8 at%가 포함되어 있는 니켈 층인 것을 확인할 수 있다. 대부분의 연구에서 무전해 니켈과 Sn과의 반응에서 나타나는 금속간 화합물 상으로는 Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 으로 알려져 있으며, 가장 안정한 상으로 보고되고 있는 것이 Ni_3Sn_4 상이다.⁵⁻¹⁰ 그림 1에서 나타난 금속간 화합물은 EDX 결과로 볼 때 대부분이 Ni_3Sn_4 상으로 되어 있음을 알 수 있다. 금속간 화합물과 무전해 니켈층 사이에 나타나는 검은 층 (III층)은 니켈의 소모로 인한 P가 계면에 축적되어 나타나는 P rich Ni 층으로 보고되고 있다.^{5, 8} EDX로 나타난 P rich layer에서 Sn을 제외한 Ni과 P만의 조성은 3:1로 Ni_3P 상의 stoichiometry에 가깝다. 또한, EDX 분석을 통해 P rich Ni 층을 경계로 무전해 Ni층 아래로는 Sn이 전혀 확산되지 않음을 확인하였다. 이와 같은 결과로 볼 때, P rich Ni 층은 Ni_3P 상과 Sn이 포함되어 있는 상으로 여겨지며, Sn은 P rich Ni 층까지 쉽게 확산된다.

위에서 언급된 Ni_3Sn_4 금속간 화합물과 P rich Ni 층 이외에도 무전해 Ni UBM 구조에서 특징적으로 나타나는 것이 Kirkendall void이다. P rich Ni 층의 바로 위 부분의 Ni_3Sn_4 상 내에서 이러한 Kirkendall void들을 쉽게 관찰할 수 있다. Eutectic Sn-Pb solder보다 eutectic Sn-Ag solder에서, reflow 시간이 길수록 Kirkendall void가 더 쉽게 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 Kirkendall void들은 Sn의 확산속도가 Ni 또는 P의 확산속도에 비해 매우 빠르기 때문에 Ni_3Sn_4 금속간 화합물 지역에 나타나는 것이다. Reflow 시간과 Kirkendall void의 상관관계는 P rich Ni 층이 성장할수록 확산되는 Sn의 양으로 설명할 수 있다. P rich Ni 층의 두께가 증가하면 확산되는 Sn의 양도 많아지기 때문에 reflow 온도가 높고 reflow 시간이 길수록 P rich Ni 층의 두께가 증가하며, P rich Ni 층의 두께에 비례하는 Kirkendall void가 나타나고 있음을 알 수 있다. Ni_3Sn_4 층에 생기는 Kirkendall void들은 solder joint의 brittle한 파괴의 원인이 될 수 있으므로 P rich Ni 층의 성장을 억제하는 것이 solder joint의 신뢰성에 좋은 영향을 미치리라 생각된다. 또한, P rich Ni 층이 성장하여 Al pad까지 성장하게 되면 Sn 또한 Al 층에 도달하기 때문에 P rich Ni 층이 과도하게 성장하는 것은 바람직하지 않다.

2) Growth of the Intermetallic Compound and the P rich Ni Layer

Eutectic Sn-Pb solder와 eutectic Sn-Ag solder bump를 형성한 뒤, 각각 210 $^{\circ}\text{C}$ 와 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분에서 256분까지 reflow하여 성장하는 금속간 화합물과 P rich Ni층의 두께를 측정하고, 이를 시간에 따른 두께로서 나타내었다. (그림 3) Solder의 종류에 관계없이 Ni_3Sn_4 금속간 화합물은 수 m 단위의 두께로 나타나며, P rich Ni 층은 수천 A 단위의 두께로 나타난다. 금속간 화합물의 성장에 의해 소모되는 무전해 니켈은 초기 5 μm 두께로 도금하였을 때, 장시간의 reflow에도 소모되지 않는 것을 확인하였다. 다소 두꺼운 금속간 화합물의 성장에 비해 소모되는 무전해 니켈 층의 두께는 크지 않은 것으로 볼 때 무전해 니켈의 확산 방지층으로서의 역할이 우수함을 알 수 있다. 각 solder에 있어 8분의 reflow 시간까지 금속간 화합물과 P rich Ni 층의 성장두께를 조사해 보았다. Eutectic Sn-Pb solder의 경우, 초기 1분에서 금속간 화합물과 P rich Ni 층은 각각 1.02 μm ,

1800 Å이 측정 되었으며, 8분 후에는 1.47 μm , 2380 Å으로 측정되었다. Eutectic Sn-Ag solder의 경우는 eutectic Sn-Pb solder의 경우보다 훨씬 성장이 빠르게 나타나며, 초기 1분에서 금속간 화합물과 P rich Ni 층은 각각 1.38 μm , 2030 Å으로 측정되며, 8분 후에는 3.73 μm , 5010 Å으로 측정되었다. 또한, reflow 1분 이후의 성장속도는 초기 1분 간의 성장에 비해 크게 줄어드는 것을 알 수 있다. Eutectic Sn-Pb solder의 경우 약 1.5 μm 두께의 금속간 화합물 층이 성장한 뒤 성장 속도가 둔화되었으며, eutectic Sn-Ag solder의 경우 약 3.5 μm 두께의 금속간 화합물이 성장한 뒤 성장 속도가 둔화되었다. Eutectic Sn-Ag solder에서의 성장이 eutectic Sn-Pb solder 보다 크게 증가하는 이유는 Sn의 함유량이 높기 때문이기도 하지만 무엇보다 reflow 온도가 eutectic Sn-Pb solder 보다 40 °C가 높기 때문에 solder와의 계면반응이 빠르기 때문이다. 즉, reflow 온도가 금속간 화합물과 P rich Ni 층의 성장에 영향을 미치는 가장 큰 변수이므로 금속간 화합물과 P rich Ni 층의 성장 거동은 확산에 의한 지배될 것이라 예상할 수 있다.

금속간 화합물의 성장 기구로 제시되고 있는 이론들은 시간의 1/2승과 두께의 그래프가 정비례 관계를 갖는 diffusion controlled growth, 또는 초기의 빠른 반응과 후의 diffusion controlled growth가 따르는 two-step diffusion controlled growth mechanism, 성장의 plateau region을 갖는 3 step growth mechanism등이 발표되었다.^{6, 7, 9, 10} 그림 3에서 나타난 금속간 화합물과 P rich Ni층의 성장은 초기 1분까지의 성장이 매우 빠르고 그 후에는 성장속도가 변하여 낮은 기울기의 직선관계를 갖는 것을 알 수 있다. 따라서, reflow 초기를 제외하고는 diffusion controlled growth mechanism을 잘 따른다고 할 수 있다. 이러한 성장거동을 설명하는 이론으로 초기의 빠른 성장과 그 이후 diffusion controlled growth를 따르는 two-step diffusion controlled growth mechanism에 가까운 것을 알 수 있다.⁶ 위 성장 모델로부터 계면에서 생성되는 금속간 화합물과 P rich Ni층의 두께를 예측할 수 있다. P rich Ni 층 내에 나타나는 Sn 성분과 금속간 화합물내의 Kirkendall void는 Sn이 계면에서 가장 빠른 확산 원소임을 말해준다. 따라서, Sn에 비해 확산이 느린 Ni 이나 P의 확산이 금속간 화합물과 P rich Ni 층의 성장속도를 결정하는 limiting step이 될 것이다.

3) Fracture Mode Investigation

그림 1의 solder bump 구조물을 ball shear test 장비를 사용하여 shear 값과 파괴모드를 조사하였다. Solder의 종류에 관계없이 shear force의 값은 80~100 MPa의 범위에서 나타났으며, reflow 시간에 따른 shear force 값의 특별한 경향은 찾을 수 없다. 이러한 결과는 모든 shear에 있어서 초기의 shear가 일어나는 파괴면이 부드러운 solder 내부에서 발생하기 때문에 측정되는 shear force는 solder의 종류와 reflow시간에 따른 경향이 나타나지 않는다.

하지만, shear test 후의 단면을 살펴보면 reflow 시간에 따라 변화하는 파괴모드의 변화를 관찰할 수 있다. 그림 4는 eutectic Sn-Ag solder의 경우, ball shear test 후에 나타나는 파괴면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 초기의 파괴는 모두 solder 내부에서 발생하였으며, reflow 시간이 4분, 20분으로 증가함에 따라 Ni₃Sn₄의 금속간 화합물 부분에서 brittle한 파괴가 일어나는 경향이 커지고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 Ni₃Sn₄ 금속간 화합물의 brittle한 특성과 금속간 화합물 내에 발생하는 Kirkendall void를 원인으로 생각할 수 있다. Reflow 시간이 더해감에 따라 무전해 니켈과 솔더의 계면에서 금속간 화합물의 성장과 P rich Ni층의 성장이 증가하게 된다. 이것은 brittle한 특성을 갖는 금속간 화합물에서 파괴가 발생할 확률이 증가하는 것을 뜻한다. 또한, P rich Ni층의 성장은 Kirkendall void의 발생과 비례하므로 금속간 화합물 지역에서 쉽게 파괴가 발생할 수 있다.

4. 결론

무전해 니켈과 solder의 계면에서는 솔더 reflow시 Ni_3Sn_4 금속간 화합물과 P rich Ni층이 관찰되었으며, P rich Ni층은 대부분 Ni_3P 상으로 이루어져 있으며, 약간의 Sn이 포함되어 있다. P rich Ni 층의 바로 위 부분의 Ni_3Sn_4 금속간 화합물 내에서는 무전해 니켈 UBM에서만 특별히 나타나는 Kirkendall void를 관찰하였다. Ni_3Sn_4 에서의 Kirkendall void는 Sn이 P rich Ni층으로의 빠르게 확산하기 때문에 나타나며, P rich Ni층의 두께에 비례하여 증가하는 경향을 보인다. 시간에 따른 금속간 화합물과 P rich Ni층의 양은 초기의 빠른 성장과 후의 diffusion controlled growth를 따르는 것으로 나타났다. Ball shear test를 통해 나타난 파괴 mode는 reflow 시간이 지날수록 금속간 화합물 지역에서 brittle한 파괴가 발생하는 비율이 증가하였다. 이는 reflow 시간에 따라 brittle한 금속간 화합물의 성장과 P rich Ni층의 성장으로 인한 Kirkendall void의 증가 때문으로 생각된다.

5. 참고문헌

- ¹ R. R. Tummala, E. J. Rymaszski, A. G. Klopfenstein, *Microelectronics Packaging Handbook - part 2*, Chapman & Hall, Chap. 8, (1997)
- ² E. Zakel, H. Reichl, *Flip Chip Technology* edited by J. Lau, McGraw-Hill, 415-490, (1996)
- ³ G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating Fundamentals & Applications*, American Electroplaters & Surface Finishers Society, Chap. 1 and Chap. 4, (1990)
- ⁴ E. Jung, P. Kasulke, R. Giebler, J. Kloeser, L. Dietrich, A. Ostmann, E. Zakel, H. Reichl, *The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, 20, 4, (1997)
- ⁵ J. W. Jang, P. G. Kim, K. N. Tu, *Journal of Applied Physics*, 85, 12, 8456-8463, (1999)
- ⁶ W. J. Tomlinson, H. G. Rhodes, *Journal of Materials Science*, 22, 1769-1772, (1987)
- ⁷ C. Y. Lee, K. L. Lin, *Thin Solid Films*, 249, (1994), 201-206
- ⁸ Z. Mei, P. Callery, D. Fisher, F. Hua, J. Glazer, *Proc. INTERPACK97, Advances in Electronic Packaging-1997*, 19-2, 1543-1550, ASME (1997)
- ⁹ S. K. Kang, V. Ramachandran, *Scripta Metallurgica*, 14, 421-424, (1980)
- ¹⁰ D. Gur, M. Bamberger, *Acta materialia*, 46, 14, 4917-4923, (1998)
- ¹¹ R. N. Duncan, *Plating & Surface Finishing*, 83, 11, 65-69, (Nov. 1996)

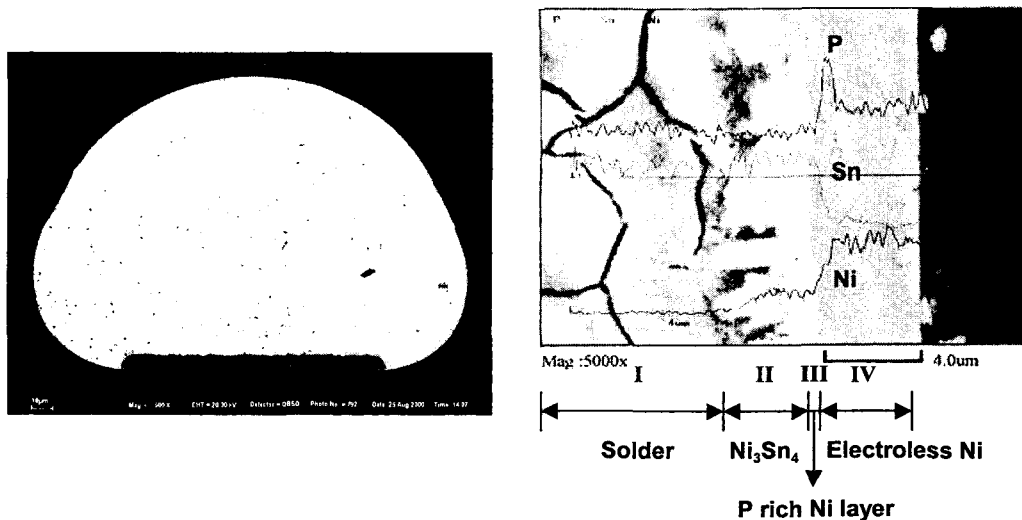


그림 1. The typical interaction between solder and electroless Ni UBM

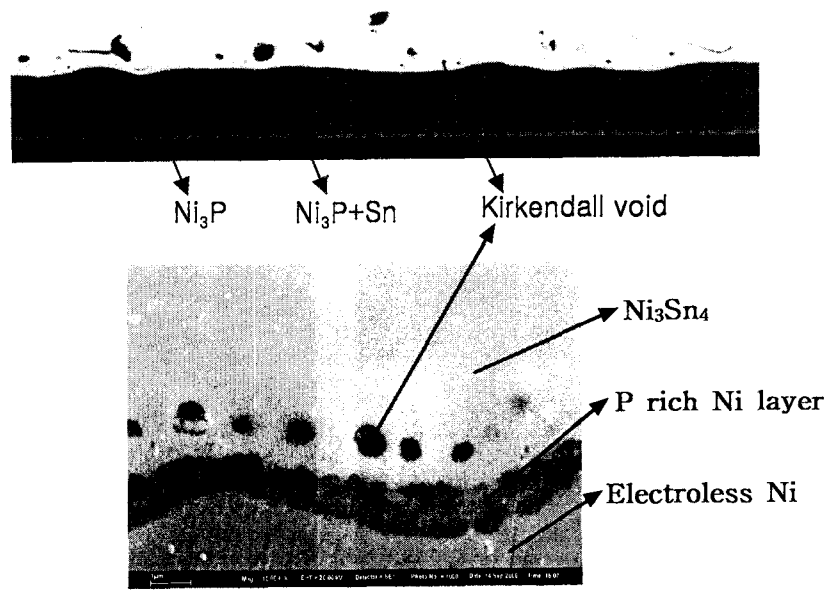


그림 2. P rich Ni layer and Kirkendall void at the electroless Ni and solder interface

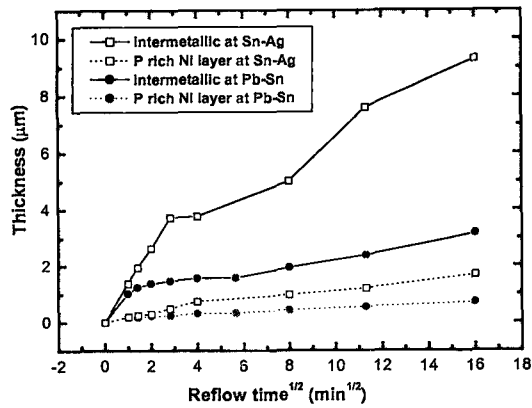
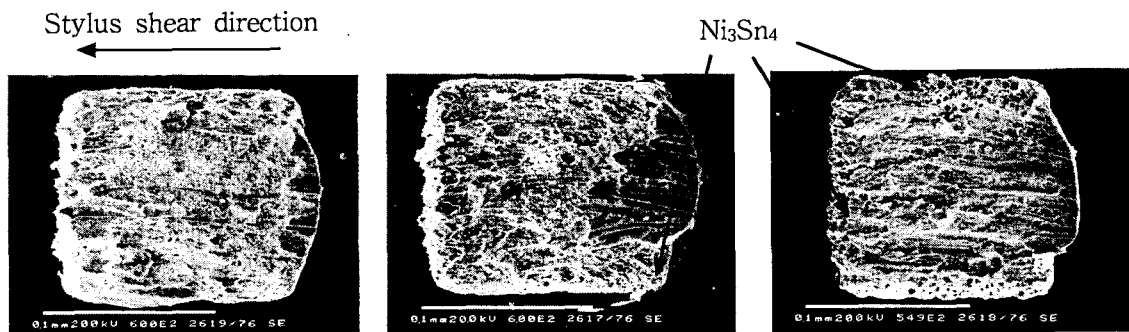


그림 3. Growth of intermetallic compound and P rich Ni layer as a function of reflow time^{1/2}



(a) 1 분

(b) 4 분

(c) 20 분

그림 4. Solder bump fracture mode as a function of reflow time at 250 °C