

무전해 Ni-P막의 P 함량 변화에 따른 Sn과의 반응 메커니즘 연구 (Study on the reaction mechanism between Sn and electroless Ni-P with varying P content)

손운철, 유진, 강성권*, D. Y. Shih*, 최원경**

한국과학기술원 재료공학과, *IBM T. J. Watson Research center, USA, **삼성종합기술원

Abstract

무전해 Ni-P와 Sn의 반응 및 Ni-P의 결정화에 대한 P 함량의 영향을 세 가지 다른 조성의 Ni-P (P 4.6, 9, 13 wt.%)를 이용하여 연구하였다. 300°C까지 열처리한 모든 시편에서 Ni₃Sn₄ intermetallic compound (IMC)가 생성되었고 이들 시편을 450°C까지 열처리한 경우 Sn 두께가 0.5μm로 작을 때 Ni₃Sn₄가 모두 Ni₃Sn₂로 변화하였다. nanocrystal인 Ni-4.6P는 Ni (111) texture를 유지하며 결정화되었고 Sn과의 반응시 형성되는 Ni₃Sn₄ IMC 또한 비정질인 Ni-9P, Ni-13P 경우보다 강한 (111) texture를 가짐이 확인되었다. Ni-P 막의 P 함량이 작은 경우 Ni₃Sn₄ IMC는 두껍고 조밀하게 형성되는 반면 P-rich layer 두께는 작아졌다.

1. Introduction

무전해 nickel-phosphorus (Ni-P) 막은 솔더링 특성과 부식저항성이 우수하고 원하는 금속 위에만 선택적으로 증착이 가능하여 미소전자산업에서 플립칩의 under bump metallization (UBM)과 BGA 기판의 금속층으로 널리 사용되어왔다.[1-5]

Ni-P 막의 미세구조는 P 함량에 따라 변화하는데 P 함량이 5.5wt.% 이하인 경우 nanocrystal이고 9wt.% 이상일 때에는 비정질이며 중간 범위에서는 비정질 매트릭스에 작은 결정들이 박혀있는 것으로 알려져 있다.[6-8] 그러나 P 함량 10.1wt.%인 Ni-P 막이 4~5nm의 grain을 가지는 것으로 보아 완전한 비정질로 되는 전이점은 확실치 않은 것으로 판단된다.[9] Ni-P의 결정화 온도 또한 P 함량에 따라 변화한다.; 300~450°C for 1.9~13.6 wt.% P. [9-11]

리플로우 온도에서 Ni-P 막이 eutectic Sn-Pb 솔더와 반응할 때 반응층 아래의 작은 두께가 Ni₃P로 결정화되는데 300°C 이상의 고온에서 일어나는 “self-crystallization”과 비교하여 이것을 “solder reaction-assisted crystallization”이라 부른다.[12] 이 현상은 Ni-Sn IMC 형성과 Kirkendall voids 형성을 동반하며 결정화된 P-rich layer(Ni₃P) 주위로 취성파괴가 일어남이 종종 보고 되어 왔다.[1, 2, 5, 13, 14] 이러한 취성파괴는 예측이 매우 어렵고 작은 규모로 발생하는데 그 정확한 원인은 아직 규명되지 못하고 있다.

무연솔더를 사용하게 되면 Sn 함량과 리플로우 온도가 기존의 Sn-Pb 솔더보다 높아서 Ni-P 계면의 신뢰성 문제가 더욱 심각해질 것으로 예상된다.[4, 15] 그러므로 Ni-P UBM의 신뢰성 문제를 더 잘 이해하기 위해서는 Ni-P의 결정화와 솔더와의 반응 메커니즘에 대한 심층적인 연구가 요구되어진다. 본 연구에서는 Ni-P 막의 P 함량 변화에 따른 결정화 및 솔더

와의 계면반응을 세 가지 다른 P 함량에서 조사하였다.

2. Experimental

25 μ m 두께의 Cu 호일을 아세톤과 0.5M 황산 용액에 처리하여 Cu oxide를 제거한 후 기판으로 사용하였다. Cu 호일은 Pd 용액에 처리한 후 P 함량 4.6, 9, 13wt.% 의 세 가지 다른 조성을 가지는 Ni-P 막을 Technic Inc.의 EN1400, EN9185, EN3600 용액을 사용하여 각각 9 μ m 두께로 증착하였다. 솔더로 사용된 Sn은 Shipley company의 Solderon SC 용액을 사용하여 0.5~5 μ m 두께로 전류밀도 37.5mA/cm²에서 전해도금하였다.

Ni-P 막의 P 함량은 electron probe microanalyzer (EPMA)로 분석하였다. Ni-P의 미세구조는 P 함량에 따라 다르게 나타난다.; nanocrystal for 4.6wt.% P, amorphous with some crystallites for 9wt.% P, amorphous for 13wt.% P. [6-10]

Ni-P와 Sn의 계면반응과 Ni-P의 결정화를 differential scanning calorimetry (DSC)를 이용하여 질소분위기에서 5°C/min의 승온속도로 가열하며 분석하였다. 각각 300°C와 450°C까지 열처리한 시편들을 공기 중에서 실온으로 냉각한 후 반응 후 남아있는 여분의 Sn을 10vol.% HCl 용액에서 에칭하여 제거하였다. 반응 후 단면을 관찰하기 위하여 에폭시에 샘플을 마운팅한 후 0.05 μ m까지 알루미나 파우더를 사용하여 폴리싱한 후 3%HCl-5%HNO₃-92%CH₃OH (in vol.%) 용액으로 표면을 수분간 에칭하였다. X-ray diffraction (XRD)으로 반응 전후 결정구조를 확인하고 scanning electron microscopy (SEM)으로 미세구조를 분석하였다.

3. Results and Discussion

A. DSC를 이용한 열분석

그림 1은 9 μ m 두께의 Ni-9P와 0.5~5 μ m 두께의 Sn과의 반응을 DSC를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 450°C까지 가열하면서 분석한 것이다. Sn과 반응하지 않은 Ni-9P는 340°C 부근에서 metastable한 상이 Ni₃P와 Ni로 변태되는 전형적인 결정화 곡선을 보이고 있다. Sn과 반응하게 되면 190~250°C 범위에서 Ni₃Sn₄가 형성되면서 발열반응이 일어나는데 반응열은 Sn 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 5 μ m Sn 경우처럼 여분의 Sn이 용융할 때 232°C에서 날카로운 흡열반응이 나타났다.[16]

B. XRD을 이용한 상분석

그림 2는 0.5~2 μ m 두께의 Sn과 반응한 Ni-4.6P, Ni-9P, Ni-13P 막의 XRD 패턴을 정리한 것이다. solder reaction-assisted crystallization과 self-crystallization을 구분하기 위해 각각 300°C와 450°C까지 열처리한 두 종류의 샘플을 사용하였다. 300°C까지 열처리한 경우 모든 샘플에서 Ni₃Sn₄ IMC가 형성되었고 Ni-4.6P 위에 형성된 IMC의 X-ray 픽강도가 Ni-9P나 Ni-13P 위에 형성된 것들보다 현저히 큼을 그림 2(a), (b), (c)를 통해 알 수 있다.

Ni-P를 450°C까지 열처리한 경우 Ni₃P와 Ni로 완전히 결정화되었다. 300°C까지 열처리한 경우와 마찬가지로 P 함량이 증가함에 따라 Ni (111) 픽의 강도가 약화됨을 볼 수 있다. Sn과 반응한 시편들에서는 Sn 두께가 0.5 μ m인 경우 Ni₃Sn₂만이 발견되었고, Sn 두께가 1 μ m 이상인 경우 Ni₃Sn₄와 Ni₃Sn₂가 함께 발견되었다. 이로부터 450°C까지 열처리하는 동안 초기에는

Ni₃Sn₄ IMC가 형성되었다가 Ni₃Sn₂로 변화함을 알 수 있다.[17, 18]

그림 2(d), (e), (f)에서 Sn과의 반응 없이 Ni-P가 결정화될 때 Ni (200) 피크 Ni-4.6P의 경우 아주 작게 나타남을 알 수 있는데 이로부터 Ni-P가 nanocrystal인 경우 초기의 (111) texture를 유지하면서 결정화하는 반면 Ni-9P와 Ni-13P처럼 비정질 matrix를 가질 경우는 다양한 면들을 가지는 새로운 texture를 형성하게 됨을 알 수 있다.[9] 또한 Ni-4.6P 위에 형성되는 Ni₃Sn₄ IMC는 강한 (111) texture를 가지며 이는 IMC의 결정구조 형성이 Ni-P 기지의 Ni crystallites의 영향을 받기 때문으로 생각된다.

C. Ni-Sn IMC 형성에 대한 Ni-P 막의 P 함량의 영향

그림 3은 Ni-P/Sn 계면반응 후 남아있는 Sn을 에칭한 후 반응시 형성된 Ni₃Sn₄ IMC를 SEM으로 관찰한 것이다. 300°C까지 열처리한 후 형성된 Ni₃Sn₄ IMC는 모두 각진 기둥모양의 형상을 보이는데 Ni-13P 경우에는 IMC 끝부분이 부러진 것 같은 형상을 하고 있다. 또한 nanocrystal인 Ni-4.6P 위에 IMC가 매우 조밀하게 형성이 되는 것을 볼 수 있는데 이는 XRD로 분석한 것과 일치하는 결과이다.

Sn이 0.5μm인 샘플을 450°C까지 열처리한 경우 각진 덩어리 형태의 Ni₃Sn₂ IMC가 그림 3(c)와 같이 형성되었다. 일반적으로 Ni₃Sn₂는 Ni₃Sn₄ 아래에 형성되어 표면 관찰이 어려웠으나[14, 17] 본 연구에서는 Sn 두께를 작게 함으로써 Ni-P 위에 형성된 Ni₃Sn₄가 Ni₃Sn₂로 모두 변화하였다.

그림 4는 Sn 두께가 2μm인 샘플을 300°C까지 열처리하여 반응시킨 후 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. Ni₃Sn₄ IMC와 P-rich layer의 측정 두께를 그림 4(c)에 함께 나타내었다. Ni₃Sn₄ IMC의 성장은 P 함량보다는 Sn 두께에 더 많은 영향을 받는 반면, P-rich layer의 성장은 Ni-P 막의 P 함량에 더 영향을 받는 것으로 보인다. 예를 들면 Ni-4.6P 샘플의 경우 이미 XRD 실험을 통해 확인한 바와 같이 IMC 성장이 가장 크고 P-rich layer 두께가 가장 작다. P 함량이 작은 샘플에서 IMC 성장이 큰 이유는 nanocrystal Ni-P 상에 핵생성 사이트가 많고 Ni-P 입계와 얇은 P-rich layer를 통해 확산이 빠르기 때문으로 생각된다. 또한 기존에 보고된 바와 같이 약간의 void가 P-rich layer에서 발견되었다.[13]

4. Conclusions

무전해 Ni-P와 Sn의 반응 메커니즘을 저온의 solder reaction-assisted crystallization과 고온의 self-crystallization으로 분리하여 조사하였다. Ni-P의 P 함량을 변화시키면서 계면반응을 DSC와 XRD를 이용하여 조사한 결과 300°C까지 열처리한 모든 시편에서 Ni₃Sn₄가 형성되었고 Sn 두께가 0.5μm로 작은 경우 450°C까지 열처리하는 동안 모두 Ni₃Sn₂로 변화하였다. P 함량이 작은 Ni-P와 Sn이 반응할 경우, 강한 (111) texture를 가지는 Ni₃Sn₄ IMC가 두껍고 조밀하게 형성되며 P-rich layer의 두께는 작았다. 계면반응을 제어하여 패키지의 신뢰성을 높이기 위해서는 Ni-P 막의 P 함량을 적절하게 조절하는 것이 중요하다고 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 한국과학재단 전자패키지재료 연구센터(CEPM)의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

1. S. Wiegele, P. Thompson, R. Lee and E. Ramsland, Proceedings of IEEE Electronic Component and Technology Conference, 1998, p. 861.
2. Z. Mei, M. Kaufmann, A. Eslambolchi and P. Johnson, Proceedings of IEEE Electronic Component and Technology Conference, 1998, p. 952.
3. J. K. Lin, A. D. Silva, D. Frear, Y. Guo, J. W. Jang, L. Li, D. Mitchell, B. Yeung and C. Zhang, Proceedings of IEEE Electronic Component and Technology Conference, 2001, p. 455.
4. M. O. Alam, Y. C. Chan and K. C. Hung, Proceedings of IEEE Electronic Component and Technology Conference, 2002, p. 1650.
5. D. Goyal, T. Lane, P. Kinzie, C. Panichas, K. M. Chong and O. Villalobos, Proceedings of IEEE Electronic Component and Technology Conference, 2002, p. 732.
6. Kreye, H., Mller, F., Lang, K., Isheim, D. and Hentschel, T., *Z. Metallkd.* **86**, 184 (1995).
7. Kreye, H., Mller, H.-H. and Petzel, T., *Galvanotechnik* **77**, 561 (1986).
8. Dietz, G. and Schneider, H. D., *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 2169 (1990).
9. S. H. Park and D. N. Lee, *J. Mater. Sci.* **23**, 1643 (1988).
10. K. H. Hur, J. H. Jeong and D. N. Lee, *J. Mater. Sci.* **25**, 2573 (1990).
11. Th. Hentschel, D. Isheim, R. Kirchheim, F. Mller and H. Kreye, *Acta Mater.* **48**, 933 (2000).
12. J. W. Jang, P. G. Kim, K.N. Tu, D. R. Frear and P. Thompson, *J. Appl. Phys.* **85**, 8456 (1999).
13. K. C. Hung, Y. C. Chan, C. W. Tang and H. C. Ong, *J. Mater. Res.* **15**, 2534 (2000).
14. P. L. Liu, Z. Xu and J. K. Shang, *Metall. Mater. Trans. A* **31A**, 2857 (2000).
15. K. Zeng, K. N. Tu, *Materials Science and Engineering* **R38**, 55 (2002).
16. Y. C. Sohn, Jin Yu, S. K. Kang, W. K. Choi and D. Y. Shih, *J. Mater. Res.* **18**, 4 (2003).
17. S. K. Kang and V. Ramachandran, *Scripta Metallurgica* **14**, 421 (1980).
18. C. Y. Lee and K. L. Lin, *Thin Solid Films* **249**, 201 (1994).

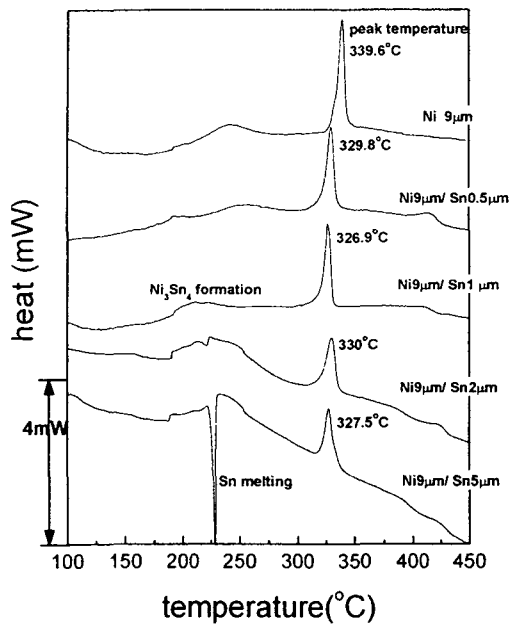


그림 1. 5°C/min으로 450°C까지 열처리하여 0.5~5μm Sn과 반응시킨 9μm Ni-9P 막의 DSC 곡선.

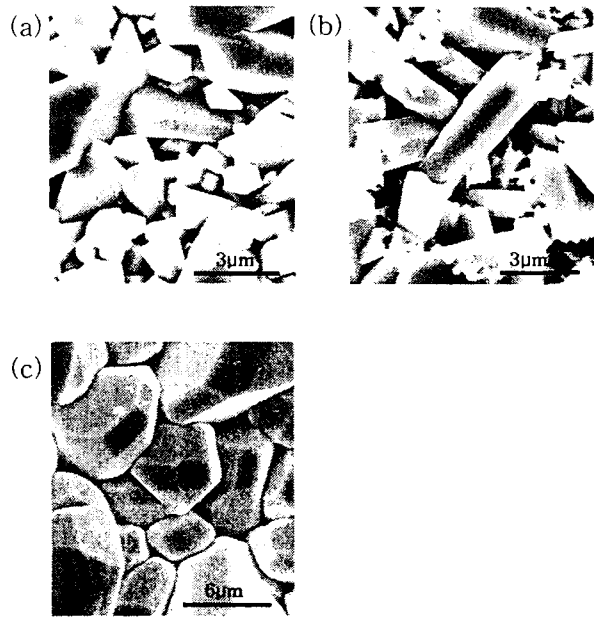


그림 3. Ni-P/Sn 계면에 형성된 Ni-Sn IMCs.
 (a) Ni-4.6P와 2μm Sn과의 반응시 형성된 Ni₃Sn₄
 (b) Ni-13P와 2μm Sn과의 반응시 형성된 Ni₃Sn₄
 (c) Ni-13P와 0.5μm Sn과의 반응시 형성된 Ni₃Sn₂

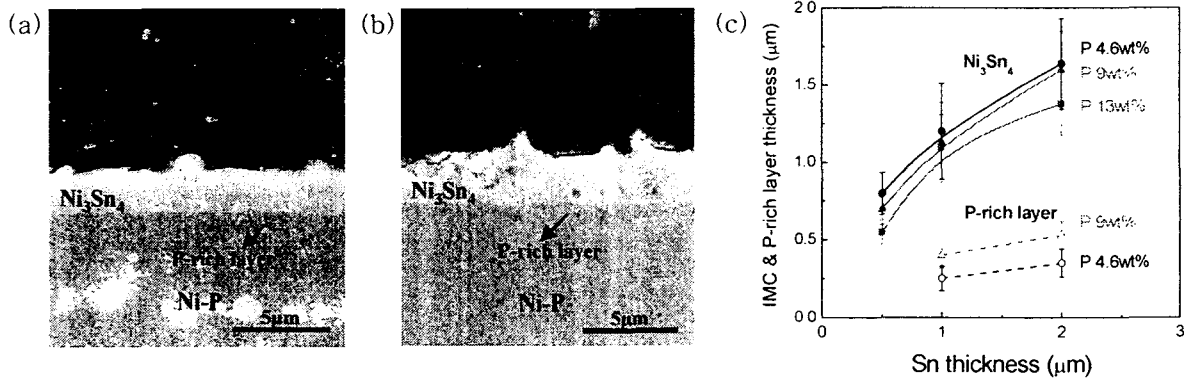


그림 4. 5°C/min으로 300°C까지 열처리하여 2μm Sn과 반응시킨 Ni-P 막의 단면 SEM 사진.

(a) 2μm Sn과 반응한 Ni-4.6P (b) 2μm Sn과 반응한 Ni-9P
 (c) Sn 두께에 따른 Ni₃Sn₄ IMC와 P-rich layer의 평균두께

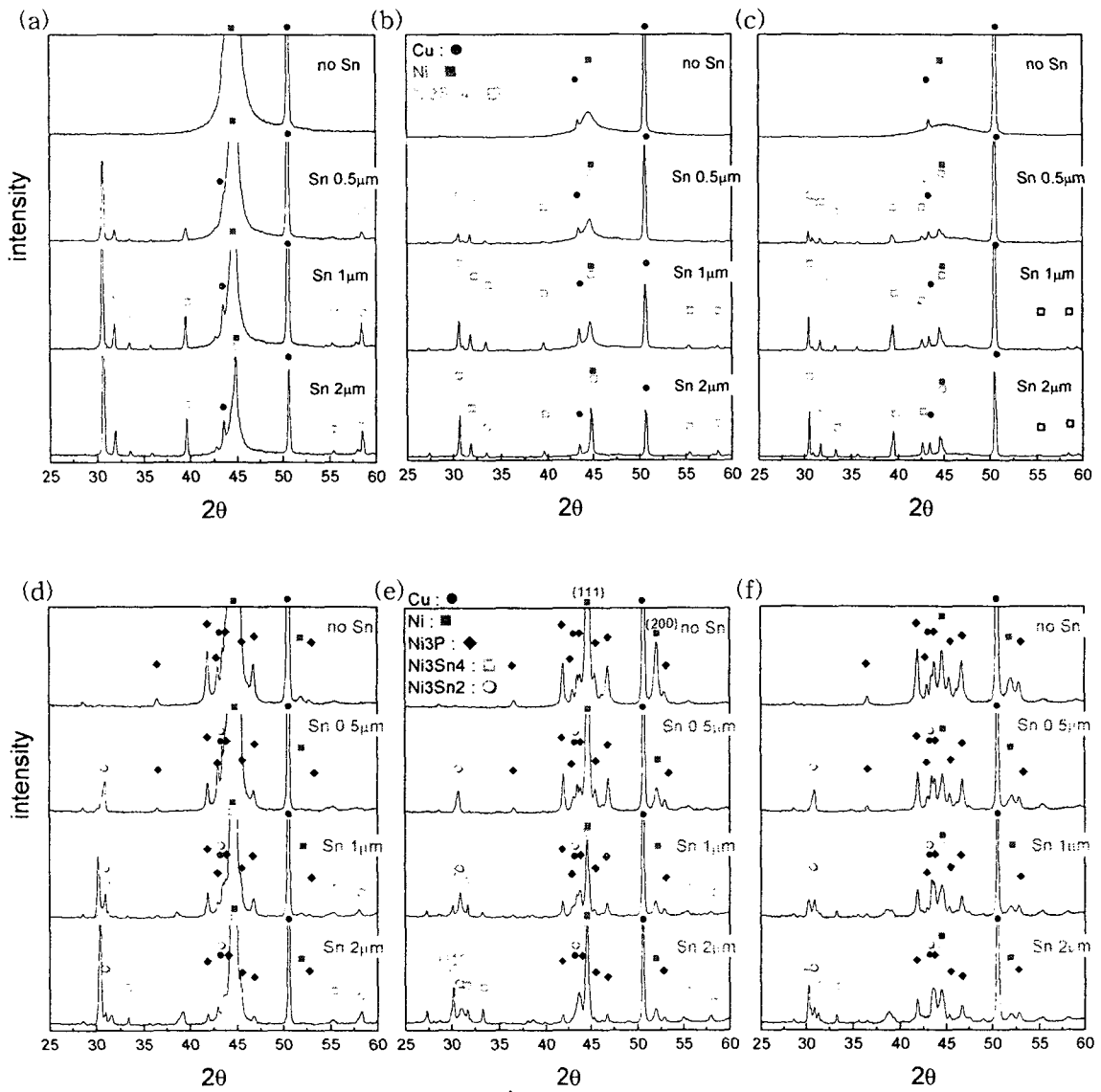


그림 2. 0.5~2 μ m Sn과 9 μ m Ni-P 반응 후의 XRD 패턴.
 300°C까지 열처리한 후의 (a) Ni-4.6P, (b) Ni-9P, (c) Ni-13P
 450°C까지 열처리한 후의 (d) Ni-4.6P, (e) Ni-9P, (f) Ni-13P