

## Sn-Ag 범프의 조성과 표면 형상에 영향을 미치는 도금 인자들에 관한 연구

김종연<sup>1</sup> · 유진<sup>1</sup> · 배진수<sup>2</sup> · 이재호<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술원 재료공학과 전자패키지 연구센터, <sup>2</sup>홍익대학교 신소재공학과

### The Effect of Electroplating Parameters on the Compositions and Morphologies of Sn-Ag Bumps

J. Y. Kim<sup>1</sup>, J. Yu<sup>1</sup>, J. S. Bae<sup>2</sup> and J. H. Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Center for Electronic Packaging Materials, Department of Materials Science and Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Hongik University

**초 록:** Sn-Ag 전해도금시 도금욕의 Ag 이온의 농도, 전류밀도, 펄스 주기, 첨가제등의 인자들이 솔더의 조성과 표면형상에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. Ag 이온의 농도와 시편에 가해지는 전류밀도를 변화시킴으로써 Sn-Ag 솔더내의 Ag 조성을 조절하는 것이 가능하였고 또한 전류밀도를 증가시키면 솔더의 미세조직의 크기가 감소되는것을 관찰하였다. 펄스 인가 주기와 첨가제의 양등을 변화시키면 솔더내 Ag의 조성이 달라지고 솔더의 표면 거칠기가 감소하면서 표면 형상이 변화됨을 확인하였다. 이러한 과정을 통하여 30  $\mu\text{m}$ 의 미세피치와 15  $\mu\text{m}$ 의 범프 높이를 가지는 공정 Sn-Ag 솔더 범프를 형성하였다. 도금된 솔더의 조성은 EDS와 WDS 분석을 통하여 확인하였고 표면형상은 SEM과 3D surface analyzer를 사용하여 분석하였다.

**Abstract:** With the variation of Ag concentration in bath, current density, duty cycle, additive and agitation for electroplating of Sn-Ag solder, the compositions and the morphologies of solder were studied. It was possible to controll Ag content in Sn-Ag solder by varying Ag concentration in bath and current density. The microstructure size of Sn-Ag solder decreased with increasing current density. Duty cycle of pulse electroplating and quantity of additive affected on Ag content of deposit and surface roughness. In this work eutectic Sn-Ag solder bumps with fine pitch of 30  $\mu\text{m}$  and height of 15  $\mu\text{m}$  was formed successfully. The Ag content of electrodeposited solder was confirmed by EDS and WDS analyses and the surface morphologies was analyzed by SEM and 3D surface analyzer.

**Keywords:** Sn-Ag solder, electroplating, surface morphology, pulse plating, additive

### 1. 서 론

전자패키징에서 플립칩(Flip-chip) 실장을 위해 사용되는 솔더범프(solder bump)의 형성 방법으로 미세 피치(fine pitch)를 구현할 수 있고 신뢰성이 우수하며 가격경쟁력이 있는 전해도금법이 널리 사용되고 있다. 지금까지 전해도금 Sn-Pb 합금이

솔더재료로 사용되어 왔지만 인체에 유해하고 환경을 오염시키는 Pb의 사용규제가 전세계적으로 확산되어 법제화되고 있다<sup>1-2)</sup>. 현재 Sn-Ag 합금은 Sn-Pb를 대체할 만한 가장 적합한 솔더 재료중 하나로 평가되고 있으며 전해도금을 위한 도금욕은 시안화물(cyanide)을 포함하는 것<sup>3-5)</sup>과 포함하지 않는 것<sup>6-12)</sup>이 있다. 시안화물을 포함하는 도금욕

의 경우 본질적으로 매우 유독한 특성을 지니고 있고 작업환경이 오염될 수 있으며 폐수 처리시 특별한 주의가 요구되므로 최근 시안화물을 포함하지 않는 도금욕에 대한 연구와 개발이 많이 이루어지고 있다.

한편, Sn-Ag 합금 도금시 Sn과 Ag의 표준환원 전위(standard reduction potential)는 900mV 이상 차이가 나며 Sn은 2가 또는 4가 이온으로 존재하고 Ag는 1가 이온으로 존재하기 때문에 Sn의 우선적 환원성(preferential reduction)이 강해 합금 도금에 어려움이 있다. 또한 도금욕의 조건과 상태에 따라 합금 도금의 경향이 급격히 변화하기 때문에 도금에 영향을 미치는 인자들에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 본 연구에서는 제조가 비교적 간편하고 시안화물을 포함하지 않는 도금욕을 사용하여 Ag 이온 농도, 전류밀도, 펄스 인가 주기, 첨가제등과 같이 Sn-Ag 합금 도금에 영향을 미치는 인자들에 관하여 연구하여 공정 조성의 Sn-Ag 솔더범프를 형성하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 Sn-Ag 도금욕은 황산주석(tin sulfate)과 질화은(silver nitrate)을 포함하는 황산욕으로 Table 1에 도금조건을 나타내었다. 도금욕에서 기본 첨가제로 포함된 Thiourea( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )는 광택제(brightener)의 역할과 함께 Ag가 침전물로 형성되는 것을 억제하는 기능을 한다. Sn-Ag 합금도금은 Si 웨이퍼 위에 직류 마그네트론 스퍼터링으로 Cr과 Cu가 각각 500Å, 3000Å로 증착한 후  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 의 시편에 실험 조건에 따라 약  $10\ \mu\text{m}$ 의 두께로 도금하였다. 도금욕내의 Ag 이온의 농도는 첨가되는 질화은의 함량을 변화시켜 조절하였고

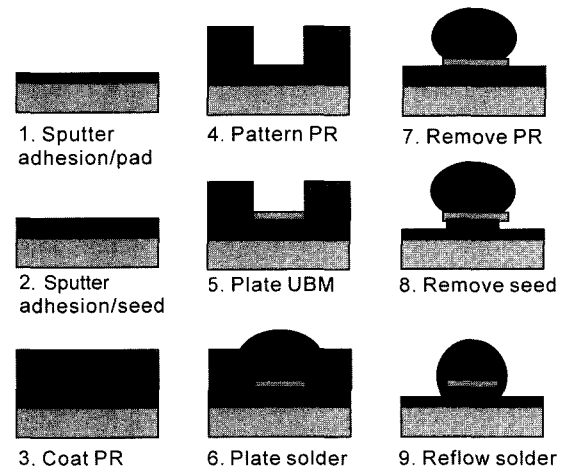
**Table 1.** Electrodeposition bath and conditions of Sn-Ag alloy

Electrolyte	Current density	Temperature	Stirring
Tin sulfate	1~3A/dm <sup>2</sup>	Room temperature	Slow
Silver nitrate			
Sulfuric acid			
Thiourea			

전류밀도는 1~3A/dm<sup>2</sup>의 범위내에서 시편에 가해졌다. 펄스 도금시 100Hz의 주파수에서 인가 주기(duty cycle)를 80%, 60%, 40%로 한 후 도금하였고 첨가제는 상용 계면활성제를 사용하였다. 분극(polarization) 실험은 기준 전극을 포화 칼로멜 전극을 사용하여 폴리싱된 Cu 기판위에 0.5mV/sec의 전위주사속도로 시행되었다. 도금장비는 DC(direct current)와 PC(pulse current) 도금이 가능한 Perkim Elmer사의 VMP Multi-potentiostat를 사용하였고 도금된 시편의 표면형상은 SEM을 이용하여 관찰하였으며 조성은 EDS(Energy-Dispersive X-ray Spectrometer)와 WDS(Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometer)를 사용하여 분석하였다. 솔더 범프 공정은 Fig. 1과 같은 과정으로 하였고 UBM용 Ni은 전기도금법을 이용하여 도금하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Sn-Ag 도금욕에서 Ag 이온의 농도를 0.001M, 0.003M, 0.005M로 하여 1A/dm<sup>2</sup>, 2A/dm<sup>2</sup>, 3A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 도금된 시편의 표면 SEM 사진이다. 전류밀도가 증가함에 따라 음극 과전압이 증가하므로 핵생성이 용이해져 미세조직(microstructure)의 크기가 감소되고 표면 거칠기(surface roughness)가 줄어들을 알 수 있다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 도금된 시편의 조성은 EDS와 WDS를 사용하여 분석하였는데 비슷한 결과가



**Fig. 1.** Solder bumping sequence.

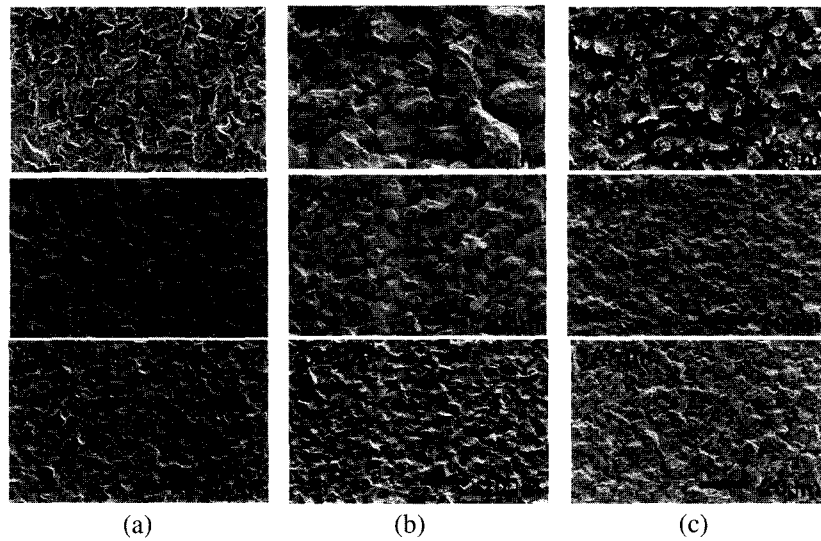


Fig. 2. Surface morphologies of electroplated Sn-Ag solder on 1~3A/dm<sup>2</sup> (a) 0.001M, (b) 0.003M, (c) 0.005M.

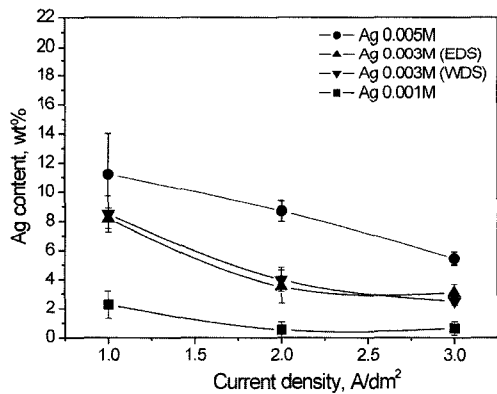


Fig. 3. Content of deposits analyzed by EDS and WDS.

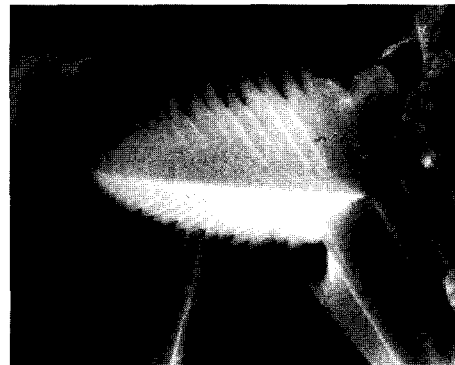


Fig. 4. Ag dendrite generated on 1A/dm<sup>2</sup> in bath with 0.005 M Ag ion.

나왔으며 전류밀도가 높아질수록 Ag의 조성이 감소되었다. 규칙 합금 도금계(regular alloy plating system)에서 전류밀도가 증가하면 음극 전위가 더 음의 방향(less noble)으로 이동하게 되고 덜 귀한 금속(less noble metal)의 전류밀도-전위 곡선과 근접하게 되므로 도금층에서 덜 귀한 금속의 조성이 증가하게 된다. 또한 간단한 확산 이론에 따르면 주어진 전류밀도에서 더 귀한 금속(more noble metal)의 증착률(rate of deposition)이 덜 귀한 금속의 증착률보다 한계값에 더 가깝기 때문에 전류밀도가 증가하면 덜 귀한 금속의 증착률이 증가하게 된다<sup>13)</sup>. Ag 이온의 농도가 0.005M인 도금욕에서

1A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 도금된 시편에서는 Fig. 4와 같은 Ag 수지상(dendrite)이 발생하였다. H. Lekdheiser 등은 도금욕내에서 Ag의 농도가 Sn에 비하여 너무 낮을 경우 두께가 15 μm 이상이 되면 도금이 Ag의 한계 전류 밀도 근처에서 발생되고 전체 표면에 균일한 성장률을 유지하는데 어려움이 있기 때문에 수지상이 성장하고 덜 밀집된(non-compact) 조직이 발생하는 경향이 있다고 하였다<sup>4)</sup>. 도금층의 성분을 분석하기 위하여 Ag 농도가 0.003 M인 도금욕에서 도금된 시편의 전류밀도에 따른 XRD 분석을 하였다. Fig. 5은 전류밀도에 따른 XRD 패턴 변화를 나타낸 그림이다. 도금층은 Sn

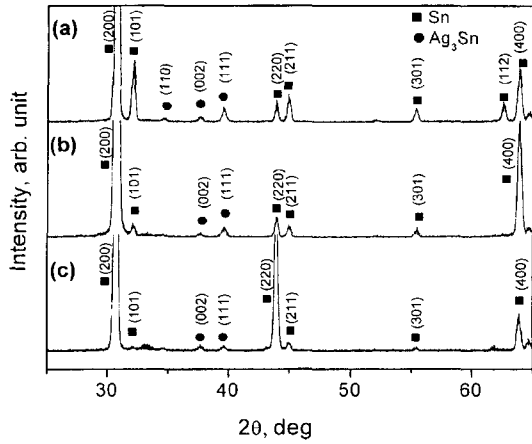


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of deposits of bath with 0.003M Ag ion (a) 1A/dm<sup>2</sup>, (b) 2A/dm<sup>2</sup>, (c) 3A/dm<sup>2</sup>.

과 Ag<sub>3</sub>Sn 금속간 화합물(intermetallic compound)로 구성되어 있고 전류밀도가 증가시 Ag<sub>3</sub>Sn 피크(peak)의 강도(Intensity)가 감소하고 있는데 이는 Ag<sub>3</sub>Sn의 양이 줄어든 것으로 생각되면 전류밀도가 클수록 도금층의 Ag 조성이 감소하는 것을 보이는 EDS, WDS결과와 일치한다.

Fig. 6은 펄스(pulse) 도금의 효과를 살펴보기 위하여 0.003M의 Ag 이온 농도를 가지는 도금욕에서 100Hz의 주파수로 인가 주기를 80%, 60%, 40%

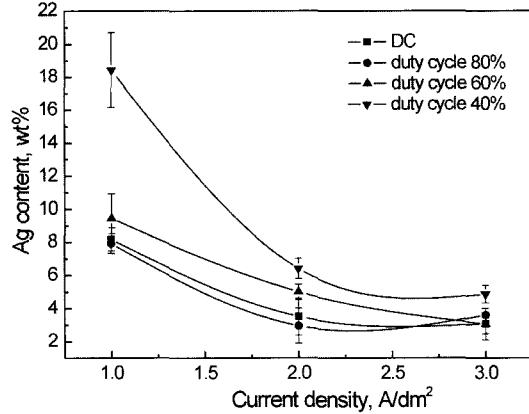


Fig. 7. Content of pulse plated deposits.

로 하여 도금된 시편의 표면 SEM 사진이며 조성 분석결과는 Fig. 7에서 나타내었다. 일반적으로 직류전류에 비하여 펄스전류를 사용할 경우 향상되는 특성은 한계 전류 밀도(limiting current density)를 높임으로써 결정립을 미세화하고 균일하고 평활한 도금층을 형성하는 것이다<sup>14)</sup>. 본 실험에서는 직류도금에 비해 평활성은 약간 향상되었으나 미세조직의 크기는 비슷하였고 주어진 전류밀도에서 인가 주기가 감소될수록 Ag의 조성은 증가하였다. 또한 1A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 펄스를 가할 경우 Ag 수지상이 형성되었는데 인가 주기가 감

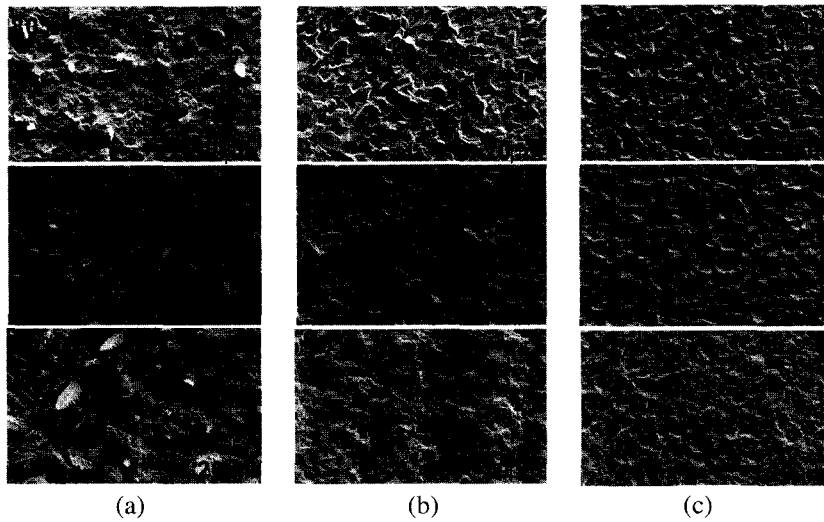


Fig. 6. Surface morphologies of pulse plated Sn-Ag solder in bath with 0.003M Ag ion (a) 1A/dm<sup>2</sup>, (b) 2A/dm<sup>2</sup>, (c) 3A/dm<sup>2</sup>.

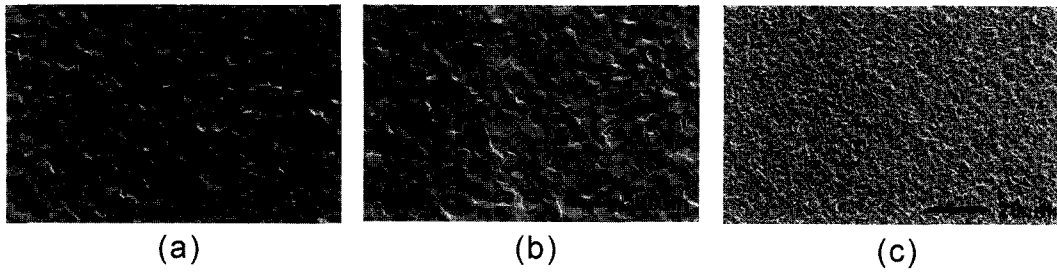


Fig. 8. Surface morphologies of electroplated Sn-Ag solder in bath containing surface active additive (a) 1A/dm<sup>2</sup>, (b) 2A/dm<sup>2</sup>, (c) 3A/dm<sup>2</sup>.

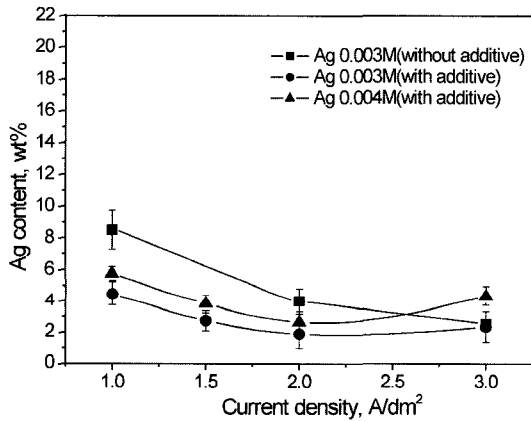


Fig. 9. WDS analysis of electroplated Sn-Ag solder in bath containing surface active additive.

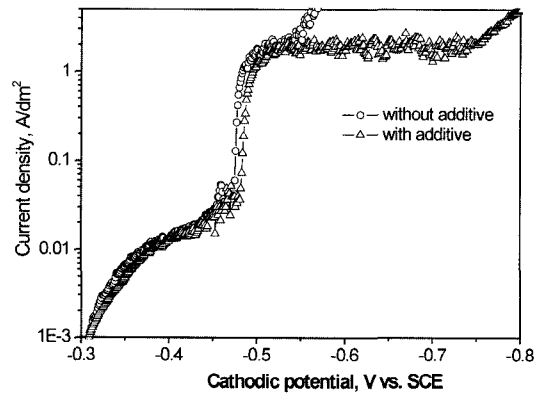


Fig. 10. Cathodic polarization curve of bath without additive, with additive.

소할수록 수지상의 크기가 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 8과 Fig. 9은 도금욕에 상용 계면 활성제 (surface active additive)를 첨가해서 1~3A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 직류 도금된 시편의 SEM 사진과 WDS 결과인데 평활성은 다소 향상되었고 Ag의 조성은 첨가제가 없을 경우에 비해 전체적으로 약간 감소되었지만 3A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 다시 증가하고 있다. 또한 1, 2A/dm<sup>2</sup>에서는 미세조직의 변화가 거의 없지만 3A/dm<sup>2</sup>에서는 첨가제 없이 도금된 표면에 비하여 미세조직의 크기가 급격히 감소되었다. 이는 Fig. 10의 음극 분극곡선(cathodic polarization curve)을 보면 첨가제가 포함된 도금욕의 경우 전체적으로 전착전위가 음(-)의 방향으로 이동하였고 3A/dm<sup>2</sup>에서는 상당히 크게 이동하여 음극 과전압(cathodic overpotential)이 급격히 증가하였기 때문이다. 핵이 안정되게 성장하기 위한

임계 핵 반경은 음극 과전압의 역수에 비례하고 핵생성속도는 음극 과전압에 지수적으로 비례하므로 도금조직의 형상이 미세화된다.

Fig. 11은 0.003M의 Ag 농도를 가지는 도금욕에서 2A/dm<sup>2</sup>로 도금된 시편들의 표면 형상과 제곱평균(root mean square) 값을 3D surface profiler를 사용하여 측정하였는데 표면 거칠기(surface roughness)는 직류도금, 펄스도금, 첨가제를 포함해 직류도금된 시편순으로 점점 줄어들고 있음을 알 수 있다.

솔더범핑은 표면 거칠기가 줄이기 위해 첨가제를 포함되고 공정 조성을 형성할 수 있는 Ag 이온의 농도가 0.004M인 도금욕에서 시행하였다. Fig. 12는 (a)는 패드 크기 15 μm, 피치 30 μm, 높이 10 μm로 패터된 포토레지스트(Photo-resist)에 1.5 μm의 두께로 전해도금된 Ni UBM을 나타내고 (b)는 그 위에 Sn-Ag 솔더를 전해도금하여 250°C의 온도에서 리플로(reflow)를 통하여 형성된 15 μm의

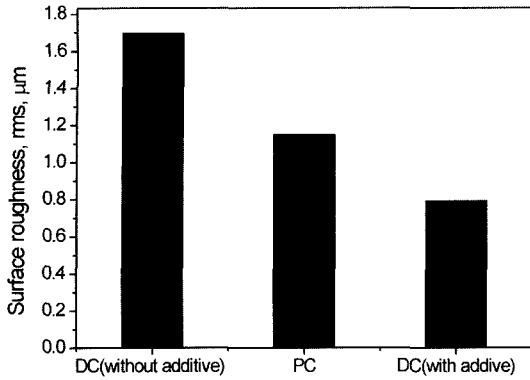
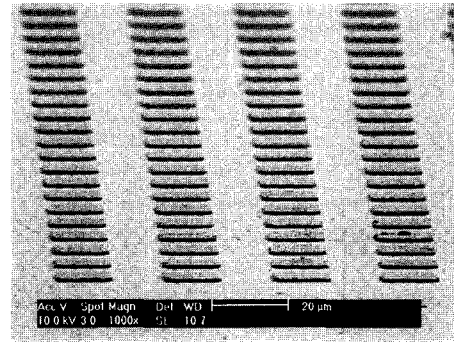


Fig. 11. 3D surface morphologies and root mean square of deposits on 2A/dm<sup>2</sup>.

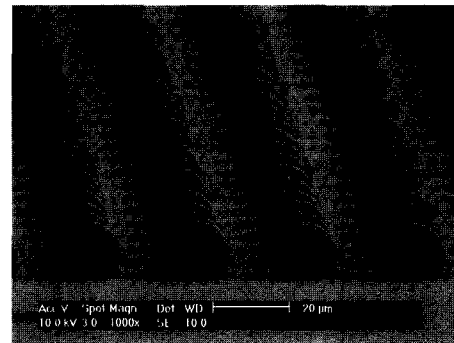
높이의 극미세 솔더범프를 나타낸다. 공정 조성을 가지는 Sn-Ag 솔더범프를 형성하기 위하여 1.5A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 18분간 도금하였고 범프의 높이는 비교적 균일하였다. 리플로된 솔더범프내의 Ag와 Sn의 분포를 확인하기 위하여 EDS Mapping 분석을 하였고 Fig. 13에서 보이는 것과 같이 Ag는 범프내에 비교적 균일하게 분포되어 있지만 부분적으로 Ag<sub>3</sub>Sn 금속간 화합물을 형성하였다.

4. 결 론

1) 전해도금된 Sn-Ag 도금층내 Ag의 조성은 도금욕의 Ag 이온의 농도가 커질수록 증가하였고 1~3A/dm<sup>2</sup>의 범위에서 전류밀도를 증가하면 감소 되었으면 도금조식은 전류밀도가 증가할수록 작아지는 경향을 보였다.



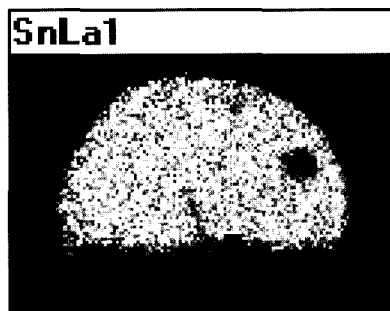
(a)



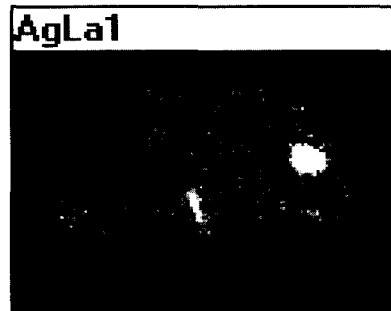
(b)

Fig. 12. Electroplated UBM and solder bumps (a) Ni UBM, (b) Sn-Ag solder bumps reflowed at 250°C.

2) Ag 이온의 농도가 0.003M인 도금욕에서 펄스 도금시 100Hz의 주파수에서 인가주기를 80, 60, 40%로 하여 1, 2, 3A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 도금하였는데 전체적으로 직류도금에 비하여 표면 거칠기는 약간 감소하였지만 인가주기가 감소할수



(a)



(b)

Fig. 13. Result of EDS mapping of Sn-Ag Solder bump (a) Sn, (b) Ag.

록 Ag의 조성은 증가하였으며  $1A/dm^2$ 에서 수지상이 발생하였다.

3) 계면 활성제가 포함된 도금표면의 거칠기는 첨가제가 없이 도금된 표면이나 펄스도금된 표면에 비하여 향상되었으며  $1\sim 3A/dm^2$ 의 전류밀도 범위에서 조성 변화 정도가 줄어들었고 공정 Sn-Ag 합금을 형성하는 것이 가능하였다.

4) 계면 활성제를 포함하고 Ag 이온의 농도가  $0.004M$ 인 도금욕에서  $1.5A/dm^2$ 의 전류밀도로 솔더 범핑시  $30\mu m$ 의 미세피치를 가지며  $15\mu m$  높이의 비교적 균일한 공정 Sn-Ag 솔더범프를 형성하였다.

### 감사의 글

본 논문은 한국과학재단 전자패키지재료연구센터(CEPM)의 지원으로 수행하였습니다.

### 참고문헌

1. European Union WEEE Directive, 3rd Draft, May(2000).

2. Japanese Ministry of Health and Welfare Waste Regulation, June(1998).  
 3. E. Menzel, German Patent 718, 252(1942).  
 4. H. Leidheiser, Jr. and A. R. P. Ghuman, J. Electrochem. Soc., 120, 60(1973).  
 5. J. Cl. Puipe and W. Fluehman, Plating and Surface Finishing, Jan. pp. 46(1983).  
 6. S. Arai, Microjoining and Assembly Tech. in Electronics 3rd Symposium Fab. pp. 6-7(1997).  
 7. T. Kondo et al., Plating and Surface Finishing, Feb. pp. 51(1998).  
 8. S. Arai et al., U.S. Patent 5, 902, 472, May 11(1999).  
 9. Oshima et al., U.S. Patent 5, 911, 866, Jun. 15(1999).  
 10. S. Arai, U.S. Patent 5, 948, 235, Sep. 7(1999).  
 11. Yanada et al., U.S. Patent 6, 099, 713, Aug. 8(2000).  
 12. Toban et al. U.S. Patent 6, 210, 556, Apr. 3(2001).  
 13. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, vol. I, Academic Press, New York(1963).  
 14. C. C. Wan et al., Plating pp. 559(1974).