

# Sn(또는 SnAg)/Ni(P)와 Sn/Cu 다층박막의 열사이클 동안 발생하는 잔류응력과 미세구조의 변화

## (Residual Stresses and Microstructural Changes During Thermal Cycling of Sn(or SnAg)/Ni(P) and Sn/Cu Multilayers)

송재용, 유 진

한국과학기술원 재료공학과 전자패키지재료 연구센터

### Abstract

Sn(또는 SnAg)/Ni(P)와 Sn/Cu 계의 열사이클동안 형성되는 금속간화합물에 의해 유기되는 응력의 변화를 in-situ로 관찰하였다. Sn(또는 SnAg)/Ni(11.7P) 박막은 계면반응으로 인해 Ni<sub>3</sub>P와 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 상이 형성되고 이때 인장응력이 발생하였으며, 한편, Sn(또는 SnAg)/Ni(3P) 박막의 계면반응에 의해서는 동일한 Ni<sub>3</sub>P와 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 상이 형성됨에도 불구하고 압축응력이 발생하였다. SnAg를 사용할 때 형성되는 Ag<sub>3</sub>Sn이 응력에 미치는 영향은 거의 없었다. Sn/Cu 박막의 경우는 계면반응 초기에는 인장응력이 발생하였고 어느 정도 이상 반응이 진전됨에 따라 압축응력이 발생하였고 최종적으로 Cu<sub>3</sub>Sn 상이 형성되었다. 초기의 인장응력은 계면에서 원자들의 intermixing에 의한 것이고 압축응력은 Sn 방향으로 일방향 성장하는 금속간화합물 형성에 기인한다.

### 1. Introduction

마이크로전자패키지에서 Sn계 솔더는 Cu, Ni, Ni(V), Ni(P) UBM과 함께 접속재료(interconnect material)로 널리 사용되어 오고 있다. Cu UBM은 수십 년간 사용되어 오고 있으며, 특히 Ni(P) UBM은 잘 알려진 바와 같이 선택적 증착, 좋은 젖음성, 좋은 확산방지막으로서 장점이 있어 저가의 플립칩 공정에 널리 사용되고 있다. 또한 최근에는 환경오염에 대한 규제에 의해 무연솔더에 대한 연구와 사용이 확산되고 있는 추세이다. 현재까지 솔더와 UBM 대한 연구는 Cu<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>P 등과 같은 금속간화합물 형성에 대한 속도론과 이들이 솔더조인트의 신뢰성에 미치는 영향에 초점이 되어왔다. 왜냐하면 금속간화합물은 솔더조인트에서 접속을 위해 필요한 반면 그 자체가 취성파괴(brittle fracture)의 원인이 되기 때문이다. 하지만, 솔더조인트에서 발생하는 응력에 대한 실험적 측정에 대한 연구는 상대적으로 미흡한 상태이다. 본 연구에서는 솔더와 Ni(P) 및 Cu UBM의 계면반응시 형성되는 금속간화합물에 의해 유기되는 응력을 측정하기 위해 다층박막을 사용하여 계면반응에 의한 금속간화합물 형성과 응력발생의 상관관계를 연구하였다.

### 2. Experimental

(100) Si웨이퍼(8 x 25 mm)위에 사용된 다층박막시편의 두께는 두 가지로 다음과 같다.; Sn(or SnAg)/Ni(P)/Al/Si(0.5, 1.8, 0.7, 400 μm)와 Sn/Cu/Si(0.5, 1, 400 μm). 무전해 Ni(P) 박막은

두가지 P 함량을 갖도록 제조하였다. P 함량이 3 wt%(~5 at%)인 경우 도금된 상태에서 나노결정 구조를 갖고 P 함량이 11.7 wt%(~20 at%)이면 도금된 상태에서 비정질 구조를 갖는다. Sn 도금은 일반적으로 알려진 도금용액( $\text{SnSO}_4(30 \text{ g}/\ell)$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(105 \text{ ml}/\ell)$ , and an additive( $15 \text{ ml}/\ell$ ))을 사용하였다. 그리고 Sn-3.5Ag 박막의 도금은 DIPSOL TS-3000을 이용하여 도금 증착하였다.

열사이클 실험은 250 °C까지 5 K/min 속도로 승온한 후 진공에서 냉각시켰고, 등온열처리 실험은 130, 180 °C에서 수행하였다. 열사이클 및 등온열처리동안 샘플의 곡률변화를 in-situ로 측정하여 다층박막에 형성되는 응력의 변화를 계산하였다. 사용된 곡률측정장비의 분해능은 약 1 MPa 이며 열사이클 후에 XRD, SEM, TEM 등을 이용하여 미세구조의 변화를 관찰하였다. 박막에 형성되는 응력은 잘 알려진 다음과 같은 Stoney 식을 사용하였다.

$$F/w = \sigma_f h_f = \frac{M_s h_s^2}{6} K \quad (1)$$

여기서  $F/w$  는 단위 너비 당 걸리는 힘(N/m) 이고  $\sigma_f$ 는 박막에 걸리는 응력,  $M_s$ 는 기지 실리콘의 biaxial modulus,  $K$ 는 곡률 변화,  $h_f$ 와  $h_s$ 는 박막과 기지의 두께이다.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Sn/Ni(P) 다층박막

Sn/Ni(P) 박막의 열사이클 및 등온 열처리 후의 XRD 회절은 동일하게  $\text{Ni}_3\text{P}$ 와  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 의 금속간화합물이 생성되었음을 보여주는데 반응후의 계면 미세구조를 관찰하기 위한 TEM 이미지를 Fig.1에 나타내었다. Fig.1(a)와 (b)는 각각 Sn/Ni(11.7P)와 Sn/Ni(3P) 박막을 250 °C까지 열사이클후의 계면구조를 보여준다. Fig.1(a)의 1, 2, 3 층은 각각 반응하지 않은 Ni(11.7P)층 그리고  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  층에 해당하고 마찬가지로 Fig.1(b)의 3, 4, 5층도 반응하지 않은 Ni(3P),  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  로 이루어 졌음을 알 수 있다.  $\text{Ni}_3\text{P}$ 의 형성은 Sn과 Ni(P)의 계면반응에 의해  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 가 형성되면서 P-rich 상의 형성되고 이것이 다시  $\text{Ni}_3\text{P}$ 로 결정화되는 것으로 잘 알려져 있다[1]. 이때 생성되는  $\text{Ni}_3\text{P}$ 의 두께는 Ni(11.7P)의 경우 약 0.31  $\mu\text{m}$ 이고 Ni(3P)의 경우 약 31 nm인데 이것은 Ni(11.7P)가 더 많은 P 함량을 지니고 있기 때문이다.

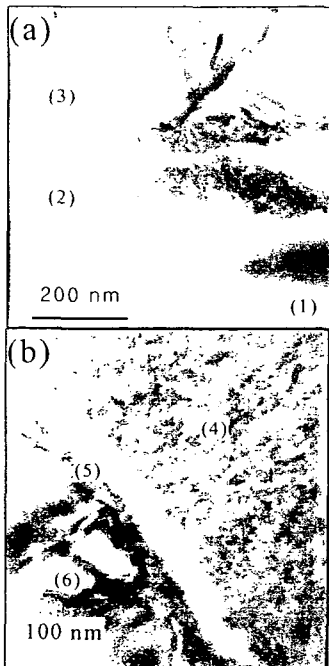


Fig.1 Cross-sectional TEM images of (a) Sn/Ni(11.7P) and (b) Sn/Ni(3P) films after thermal cycling up to 250 °C

Fig.2의 a-a'곡선은 250 °C까지 열사이클동안 응력과 온도의 관계를 나타내며 b-b'곡선은 180 °C에서 isothermal aging 시의 응력변화를 보여준다. Fig.2(a)의 a-a'의 경우 상온에서 온도의 증가에 따라 실리콘 기지와 박막의 열팽창계수의 차이에 의해 박막은 거시적으로 압축응력이 발달한다. 약 150 °C정도에서 압축응력형성 속도가 감소하다가 약 200 °C이상부터는 오히려 인장응력이 발달하였다. 이러한 인장응력의 발달은 Sn과 Ni(11.7P)의 계면에서  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  및  $\text{Ni}_3\text{P}$  형성에 기인한다. 인장응력의 형성을 Fig.2(a)의 b-b'으로부터 보다 명확히 알 수 있다. 즉 열응력의 영향없이 고상에서

Fig.2의 a-a'곡선은 250 °C까지 열사이클동안 응력과 온도의 관계를 나타내며 b-b'곡선은 180 °C에서 isothermal aging 시의 응력변화를 보여준다. Fig.2(a)의 a-a'의 경우 상온에서 온도의 증가에 따라 실리콘 기지와 박막의 열팽창계수의 차이에 의해 박막은 거시적으로 압축응력이 발달한다. 약 150 °C정도에서 압축응력형성 속도가 감소하다가 약 200 °C이상부터는 오히려 인장응력이 발달하였다. 이러한 인장응력의 발달은 Sn과 Ni(11.7P)의 계면에서  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  및  $\text{Ni}_3\text{P}$  형성에 기인한다. 인장응력의 형성을 Fig.2(a)의 b-b'으로부터 보다 명확히 알 수 있다. 즉 열응력의 영향없이 고상에서

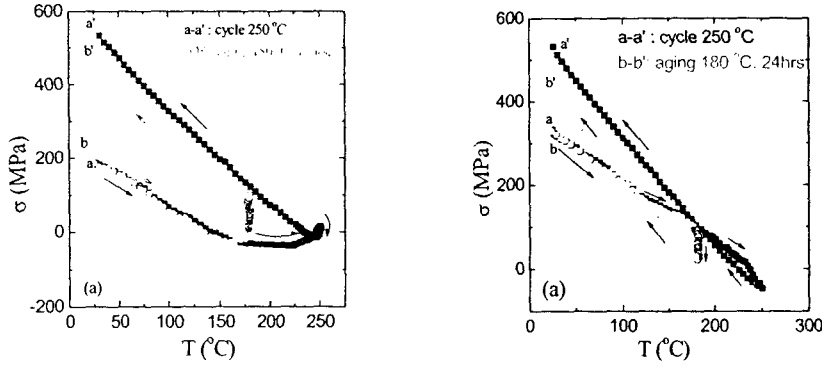


Fig.2 Stress temperature relations of (a)Sn/Ni(11.7P) and (b)Sn/Ni(3P) films during thermal cycling and isothermal aging

isothermal aging시에 인장응력이 발달하고 있음을 알 수 있다. 한편 Sn/Ni(3P) 박막의 경우는 온도 증가에 따라 인장응력의 발달은 보이지 않지만 반응 후에  $Ni_3Sn_4$  와  $Ni_3P$ 가 동일하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 180 °C의 isothermal aging시의 응력의 변화인 Fig.2(b)의 b-b'으로부터 Sn/Ni(3P) 박막의 계면반응에 의해서는 압축응력이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 상반된 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 고상반응에 의한  $Ni_3Sn_4$  와  $Ni_3P$ 가 동시에 형성될 때  $Ni_3Sn_4$ 의 형성에 의해서는 압축응력이 발생하고  $Ni_3P$ 의 형성은 인장응력을 유발시키는 것이다. 다시 말하면 동일한  $Ni_3Sn_4$  와  $Ni_3P$ 상이 형성되더라도  $Ni_3P$ 상의 두께가 비교적 두꺼운( $0.31 \mu m$ ) Sn/Ni(11.7P) 박막의 경우는 거시적으로 인장응력이 나타나고  $Ni_3P$  상의 두께가 매우 얇은(약  $31 nm$ ) Sn/Ni(3P) 박막의 경우에는 인장응력발생 효과가 미미하여 거시적으로는 압축응력형성으로 나타나는 것이다.

### 3.2 Sn-3.5Ag/Ni(P) 다층박막

SnAg/Ni(11.7P) 및 SnAg/Ni(3P) 박막을 250 °C까지 열사이클한 후의 계면구조를 Fig.3에 보였다. 반응 후의 계면은 동일하게 Ni(P)(1, 5),  $Ni_3P$ (2, 6),  $Ni_3Sn_4$ (3, 7)의 세 층으로 이루어져 있음을 알 수 있는데 이때 형성된  $Ni_3P$  층의 두께는 SnAg/Ni(11.7P)의 경우 약  $0.25 \mu m$ , SnAg/Ni(3P)의 경우 약  $37 nm$ 로 Sn/Ni(P)의 결과와 유사하다. Sn-3.5Ag와 Ni(P) 층과의 반응에 의해  $Ni_3Sn_4$ 와  $Ni_3P$ 가 동시에 형성되는 과정은 Sn/Ni(P)의 반응과 동일하지만 Sn/Ni(P)의 결과와 다른 것은 Ag 또한 Sn과의 반응에 의해  $Ag_3Sn$ 을 형성하는데 이때의 위치가  $Ni_3Sn_4$  층위에 연

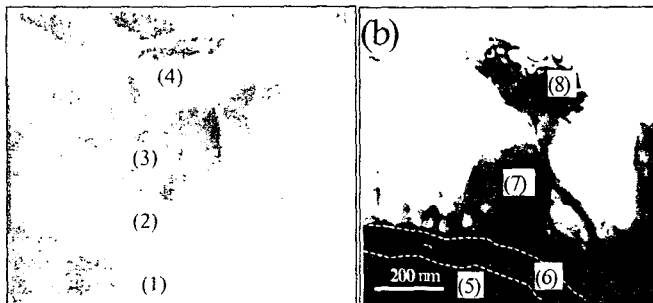


Fig.3 Cross sectional TEM images of (a) SnAg/Ni(11.7P) and (b) SnAg/Ni(3P) films after thermal cycling up to 250 °C

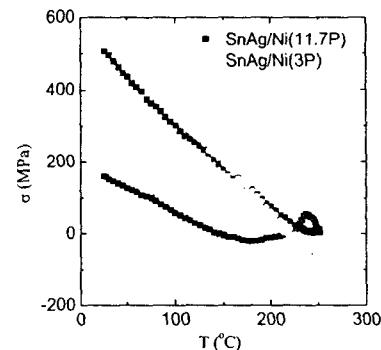


Fig.4 Stress-temperature relations of (a)SnAg/Ni(11.7P) and (b)SnAg/Ni(3P) films during thermal cycling

속된 층을 형성하지 못하고 island 형태로 분포하며 존재한다는 것이다.

Fig.4는 SnAg/Ni(P) 박막을 250 °C까지 열사이클할 때 발생하는 응력과 온도와의 관계를 보여준다. 온도에 따른 응력의 변화는 Sn/Ni(P)박막의 경우와 거의 대동소이함을 알 수 있다. Ag<sub>3</sub>Sn의 형성에도 불구하고 응력의 변화가 유사한 것은 다음과 같은 관계로 설명할 수 있다.

기지위에 정방형으로 패턴된 박막의 응력과 기지의 곡률과의 관계는 다음과 같은 식(2)로 나타낼 수 있다.[2]

$$\sigma_f h_f = \frac{M_s h_s^2}{6A} K \quad (2)$$

여기서 A는 패턴된 박막이 기지위에서 차지하는 면적비율이다.

즉, Ag<sub>3</sub>Sn 상을 균일하게 분포한 discrete 한 층으로 가정하고 약 500 MPa의 응력이 걸린 상태라고 가정하고 K값을 계산하면 약 0.004 m<sup>-1</sup>를 얻을 수 있는데 이것은 거의 측정오차 수준에 있는 값이다.(이때 A=0.15, 즉 측정에 의해 2 μm 마다 0.3 μm 크기의 Ag<sub>3</sub>Sn이 존재함) 따라서 비록 Ag<sub>3</sub>Sn 상에 응력이 작용하더라도 기지 곡률의 변화에는 거의 영향을 미치지 못하므로 Fig.2와 Fig.4의 응력-온도관계가 유사하게 나타나는 것이다.

### 3.3 Sn/Cu 다층박막

Sn과 Cu의 열사이클이나 등은 열처리후에 모두 Cu<sub>3</sub>Sn이 형성되었음을 XRD 결과로부터 알 수 있었다. Fig.5(a)와 (b)는 각각 Sn(60nm)/Cu와 Sn(0.5μm)/Cu 박막을 등온열처리 후의 계면 구조를 보이는 TEM 이미지이다. Fig.5(a)에서는 약 95 nm의 Cu<sub>3</sub>Sn 층이 형성되었음을 알 수 있고, Fig.5(b)는 Cu<sub>3</sub>Sn과 Cu사이의 계면구조를 보이는데 그 계면에 Kirkendall void가 형성되었음을 알 수 있다. 즉, 60 nm 정도의 Sn이 고상변태를 하는 동안에는 일방향 확산의 정도가 Kirkendall void를 형성할 정도로 크지 않으나 더 두꺼운 Sn이 반응할때는 현저한 일방향 확산에 의해 Kirkendall void가 나타남을 알 수 있다. Fig.6(a)는 Sn(0.5 μm)/Cu박막을 250 °C까지 열사이클 할 때의 응력의 변화를 나타내는데 약 120 °C까지는 박막과 기지의 열팽창계수의 차이에 의해

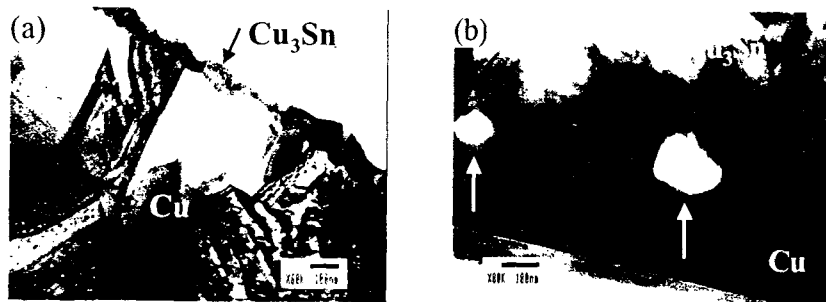


Fig.5 Cross-sectional TEM images of (a) Sn(60nm)/Cu and (b) Sn(0.5μm)/Cu films after isothermal aging at 130 °C for 4 and 60 hours, respectively

선형적으로 압축응력이 발달하다가 그 이후에 약 170 °C까지 더 작은 기울기를 보이며 압축응력이 증가하였다. 약 170 °C이상에서는 다시 급격한 기울기의 증가로 압축응력이 250 °C까지 증가하였고 냉각 시에는 인장응력이 발생함을 알 수 있다. 120 °C와 170 °C사이에서 응력발생의 기울기가 변하는 것은 Fig.6(b)의 열응력의 영향이 없는 isothermal aging 실험으로부터 그 이유를 찾을

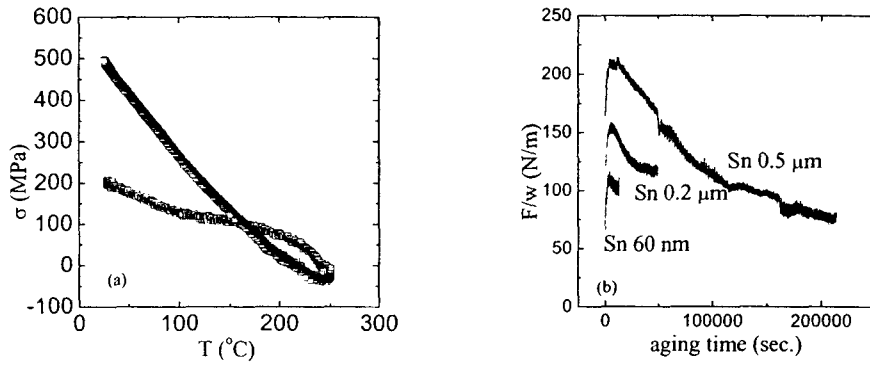


Fig.6 (a) Stress-temperature relations of (a)Sn(0.5 $\mu$ m)/Cu during thermal cycling and (b)F/w-time relations of Sn(0.5 $\mu$ m)/Cu, Sn(0.2 $\mu$ m)/Cu and Sn(60nm)/Cu films during isothermal aging at 130 °C for 4, 14, 60 hours, respectively

수 있다. 즉, Sn 두께에 관계없이 Sn과 Cu의 반응초기에는 모두 인장응력(약 40  $N/m$ )이 발생하는 것을 알 수 있다. 초기 인장응력의 발생 후에는 Sn 두께에 관계없이 압축응력이 발생하였다. 다만 Sn 두께가 증가할수록 나타나는 압축응력의 크기는 8, 40, 130  $N/m$ 로 각각 증가하였다. 계면미세구조의 관찰로부터 반응초기에는 일방향 확산이 아닌 상호 확산에 의해 Cu-Sn 금속간 화합물이 형성되고 어느 일정 두께의 금속간 화합물이 형성된 다음에는 일방향 확산에 의해 금속간 화합물의 성장이 이루어짐을 추측할 수 있는데 이것은 Fig.5에서 볼 수 있는 바와 같이 Sn이 매우 얇은 경우(60 nm)에는 Kirkendall void의 형성이 나타나지 않지만 비교적 두꺼운 경우(0.5  $\mu$ m)에는 Kirkendall void가 나타나는 것으로부터 알 수 있다.

요약하면, Sn/Ni(P) 박막의 계면반응에 의해  $Ni_3Sn_4$ 와  $Ni_3P$  금속간 화합물이 형성될 때 P 함량이 큰 비정질 Ni(11.7P)의 경우는 인장응력이 거시적으로 나타나는 반면 P함량이 작은 나노결정 Ni(3P) 박막의 경우에는 압축응력이 나타남을 분석하였다. 또한, SnAg/Ni(P) 박막에서 Ag의 영향을 고찰하였는데  $Ag_3Sn$ 이 형성되기는 하지만 연속적인 층을 형성하지 못해 기지곡률 변화에는 거의 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. Sn과 Cu의 반응으로 금속간 화합물이 형성될 때는 반응초기에는 상호 확산에 의해 인장응력이 발생하다가 어느 일정량의 금속간 화합물이 형성된 뒤부터는 일방향 확산에 의해 압축응력이 발생함을 알 수 있었다. 실제 응용 면에서 무전해 Ni(P)가 사용되는데 P 함량이 너무 많으면 솔더조인트 형성 후 인장응력이 작용하는  $Ni_3P$  층이 증가하여 취성과파괴가 일어날 가능성이 많으나 P 함량이 너무 작으면 확산방지 막으로서 역할이 감소하며 또한 as-prepared 상태에서 잔류응력이 너무 커지는 단점이 있기 때문에 적당량의 P함량의 무전해 Ni(P)의 사용이 요구된다. 그리고 무연솔더로서 Ag의 첨가는 응력 변화에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. UBM으로서 Cu를 사용하는 경우에는 as-prepared 상태에서도 작은 응력을 나타내고 솔더링 후에 생성되는 Cu-Sn 금속간 화합물에 의한 응력발생도 압축응력의 발생으로 솔더조인트의 응력감소 면에서는 유리하지만 잘 알려진 바와 같이 솔더와의 빠른 반응으로 Cu의 소모가 많은 단점이 있다.

## References

- [1] J.W. Jang, P.G. Kim, K.N. Tu, D.R. Frear and P. Thompson, J. Appl. Phys. 85, 8456 (1999)
- [2] I.-S. Yeo, P.S. Ho and S.G.H. Anderson, J. Appl. Phys., 78, 945 (1995)