

무전해 Ni(P)과 무연솔더와의 반응 중 금속간화합물의 spalling 현상에 관한 연구

손윤철^{a,*} · 유진^a · 강성권^b · D. Y. Shih^b · 이택영^c

^a한국과학기술원 신소재공학과

^bIBM T. J. Watson Research Center, NY, USA

^c한밭대학교 재료공학과

Spalling of Intermetallic Compound during the Reaction between Electroless Ni(P) and Lead-free Solders

Yoon-Chul Sohn^{a,*}, Jin Yu^a, S. K. Kang^b, D. Y. Shih^b and Taek-Yeong Lee^c

^aDept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

^bIBM T. J. Watson Research Center, NY 10598, USA

^cDept. of Materials Engineering, Hanbat National University, Deajeon 305-764, Korea

초 록: 무전해 Ni(P)는 솔더링 특성과 부식저항성이 우수하고 표면 거칠기가 적으며 원하는 금속 상에 선택적으로 도금이 가능하여 전자패키지에서 반도체칩과 기판의 표면 금속층으로 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 솔더와의 반응 중 금속간 화합물의 spalling과 솔더 조인트에서의 취성파괴 문제가 성공적인 적용의 걸림돌이 되어 왔다. 본 연구에서는 각각 조성이 다른 세가지 Ni(P)막 (4.6, 9, and 13 wt.% P)을 사용하여 솔더와의 반응시 무전해 Ni(P)막의 미세구조 및 상 변화와 금속간화합물의 spalling 거동을 면밀히 조사하였다. Ni₃Sn₄ 화합물 아래로 침투한 Sn과 P-rich layer (Ni₃P)와의 반응에 의해 Ni₃SnP 층이 형성되며 Ni₃SnP 층이 성장함에 따라 Ni₃Sn₄가 spalling됨이 관찰되었다. Spalling 후에는 Ni(P)막이 용융된 솔더와 직접 접촉하게 되어 Ni(P)막의 결정화가 가속화되고 Ni₃P 상이 Ni₂P 상으로 변태되었다. 또한 이러한 결정화 과정 중 Ni(P)막의 부피가 감소됨에 따라서 인장응력이 발생하여 막 내부에 크랙이 발생하였다.

Abstract: Electroless Ni(P) has been widely used for under bump metallization (UBM) of flip chip and surface finish layer in microelectronic packaging because of its excellent solderability, corrosion resistance, uniformity, selective deposition without photo-lithography, and also good diffusion barrier. However, the brittle fracture at solder joints and the spalling of intermetallic compound (IMC) associated with electroless Ni(P) are critical issues for its successful applications. In the present study, the mechanism of IMC spalling and microstructure change of the Ni(P) film were investigated with varying P content in the Ni(P) film (4.6, 9, and 13 wt.% P). A reaction between Sn penetrated through the channels among Ni₃Sn₄ IMCs and the P-rich layer (Ni₃P) of the Ni(P) film formed a Ni₃SnP layer. Thickening of the Ni₃SnP layer led to Ni₃Sn₄ spalling. After Ni₃Sn₄ spalling, the Ni(P) film directly contacted the molten solder and the Ni₃P phase further transformed into a Ni₂P phase. During the crystallization process, some cracks formed in the Ni(P) film to release tensile stress accumulated from volume shrinkage of the film.

Key words: Electroless plating, IMC Spalling, Crystallization

*Corresponding author
E-mail: sonyc@kaist.ac.kr

1. 서 론

전자산업의 플립칩 기술에서 솔더 범프는 IC chip과 기판을 전기적으로 연결하고 발생하는 열을 분산시키는 중요한 연결 고리이다.¹⁾ 패키징 산업에서 기판재료로는 주로 PCB (Print Circuit Board) 또는 LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic) 등을 사용한다.^{2,3)} 솔더 조인트는 칩이나 기판 위의 under bump metallization (UBM)과 솔더와의 반응을 통하여 형성된 계면 금속간 화합물에 의하여 유지된다.^{4,5)} Pb를 포함하는 솔더가 전자산업에서 광범위하게 사용되어 왔으나 최근 환경적인 이유에서 또는 소비자들의 요구에 의해 무연솔더를 사용하려는 움직임이 커지고 있다. 대부분의 무연솔더는 Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.7Cu, Sn-0.7Cu (모든 조성은 wt.%로 표기함)와 같이 Sn에 소량의 다른 원소들을 함유해서 제조한다. 무연솔더는 Sn 함량이 많고 융점이 높아 기지 금속층과의 반응성이 더욱 크다.⁶⁻¹²⁾ 이전의 연구들은 주로 무연솔더와 박막 금속층과의 반응 중 금속간화합물의 spalling 현상에 대하여 보고하였다. Spalling 현상은 솔더의 dewetting을 야기시키고 솔더조인트의 접착력을 저하시켜 기계적 신뢰성에 영향을 주는 중요한 문제이다.^{13,14)}

Cu-Sn 금속간화합물의 spalling 현상이 eutectic SnPb 솔더와 Ti/Cu, Cr/Cu/Au, phased-in Cr-Cu/Cu/Au 등과 같은 Cu-based 금속층과의 반응시 발견되어 왔다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 이 경우, Cu 박막이 모두 소모된 후 금속간화합물이 계면에서 분리되어 용융된 솔더 내부로 이동하였다.^{15,16)} Phased-in Cr-Cu는 95Pb5Sn 솔더와 반응시 Cu_3Sn 의 spalling을 효과적으로 방지하였으나 eutectic SnPb 솔더와의 반응시에 형성되는 Cu_6Sn_5 화합물의 spalling을 막아주지는 못하였다.¹⁷⁾ Cr/Cu 금속층과 eutectic SnPb과의 반응 후 인장 및 전단 실험을 실시한 결과 금속간화합물의 spalling 현상으로 인하여 파괴강도가 반응시간이 길어짐에 따라 감소하였다.¹³⁾ Ni-based 금속층과 솔더와의 반응시에도 동일한 현상이 발견되었다.¹⁴⁾ Al/Ni(V)/Cu 박막 금속층을 eutectic SnPb 솔더와 반응시키면 생성된 Cu_6Sn_5 화합물이 Ni(V) 층 위에 안정하게 잘 붙어 있지만 무연솔더인 Sn-3.5Ag-1.0Cu와 반응시에는 Ni(V)이 점차 소모되면서 (Cu,Ni)₆Sn₅ 화합물이 spalling됨이 보고되었다.⁷⁾

또한 기판 쪽의 Ni 금속층은 칩 쪽의 Ni(V) 위에 형성된 금속간화합물의 소모를 가속화시키는 것으로 보고되었다.⁸⁾

최근, 무전해 Ni(P) 금속층은 비용이 적게 들고 공정이 간편하여 주목을받고 왔으며 무연솔더와의 계면반응이 연구되어 왔다.^{9,10)} 무전해 Ni(P)은 Sn-0.7Cu, Sn-3.8Ag-0.7Cu와 같이 Cu를 함유하는 솔더와 반응할 경우 금속간화합물이 안정적으로 성장하지만 Sn-3.5Ag, Sn-2Ag-2Bi 등의 솔더와 반응시에는 바늘 모양의 금속간화합물이 쉽게 spalling되는 것이 관찰되었다.⁹⁾ 후막 금속층으로부터의 spalling 현상은 오직 무전해 Ni(P)에서만 관찰되며 박막 금속층으로부터 일어나는 spalling과 차이점이 있다. 박막금속층의 경우 반응층이 모두 소모되어야 spalling이 일어나지만 무전해 Ni(P)막은 다 소모되기 전에 금속간화합물의 spalling이 일어나며 그 원인이 아직 밝혀지지 않았다. 또한 무전해 Ni(P)의 경우 spalling이 기계적 신뢰성에 어떠한 영향을 미치는지 알려진 바가 없기에 대한 체계적인 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

25 μ m 두께의 Cu 호일과 Cr/Cu (30 nm/4 μ m)를 스퍼터 증착한 Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 구리표면을 acetone으로 세척하고 구리산화막을 0.5M 황산 용액으로 제거한 후 Pd 용액으로 표면 처리를 하고 무전해 Ni(P)을 도금하였다. 세가지 다른 조성의 Ni(P)을 Technic EN 1400, EN 9185 and EN 3600 용액 (from Technic Inc, Cranston, RI)을 사용하여 Cu 호일 위에는 9 μ m, Si/Cr/Cu 위에는 5 μ m 두께로 각각 증착하였다. 무전해 Ni(P)막의 P 함량은 electron probe microanalyzer (EPMA) 방법으로 분석하였다. Ni(P)의 미세구조는 P 함량에 따라 다르며 4.6 wt.% P는 나노결정이고 9 wt.% P는 소량의 결정립이 박혀 있는 비정질, 13 wt.% P는 완전한 비정질로 알려져 있다.¹⁹⁻²³⁾

무연솔더로는 Sn과 eutectic Sn-3.5Ag를 사용하였다. Sn은 Solderon SC solution (from Shipley company, Marlborough, MA)을 사용하여 무전해 Ni(P) 위에 전류밀도 37.5 mA/cm²에서 전해도금하였고 Sn-3.5Ag는 UTB TS-140 solution (from Unicon Ishihara company, Japan)을 사용하여 전류밀도 24

mA/cm² 에서 전해도금하였다. Sn-3.5Ag 솔더 페이스트 (from Heraeus Ltd.)와 130 μm 두께로 롤링하여 만든 Sn3.5Ag 호일 또한 비교실험을 위해 사용하였다. 모든 시편은 250°C, 질소 분위기에서 0.5~30분 리플로우하여 계면반응과 금속간화합물의 spalling 현상을 관찰하였다. Sn3.5Ag 호일은 시편과 같은 크기로 잘라서 수용성 플럭스 (WS613 from Alpha Metals)를 표면에 도포한 후 시편 위에 놓고 리플로우하여 반응시켰고 전해도금한 솔더는 플럭스없이 리플로우하였다.

Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX)를 장착한 scanning electron microscopy (SEM)과 transmission electron microscopy (TEM)을 사용하여 미세구조 관찰과 조성분석을 실시하였다. TEM 시편은 반응 후 남아있는 솔더를 완전히 에칭한 후 dicing, mechanical thinning, dimpling, ion milling의 절차를 거쳐 준비하였고 TEM 분석은 JEOL JEM-3010 전자현미경을 사용하여 300kV에서 실시하였다. Cross-section 시편은 에폭시에 마운팅하여 폴리싱한 후 3%HCl-5%HNO₃-92%CH₃OH(in vol. %) 용액으로 솔더를 수분간 에칭하여 제작하였다. 본 연구에서 Ni(P) 막은 P 무게 비율에 따라 Ni(4.6P), Ni(9P), Ni(13P)로 각각 표기하였다.

3. 실험결과

3.1 금속간 화합물 spalling에 미치는 솔더 증착방법의 영향

Fig. 1은 Ni(9P)와 Sn3.5Ag 페이스트 (120 μm thick), 전해도금 Sn3.5Ag (120 μm thick), Sn3.5Ag 호일 (130 μm thick)을 250°C에서 10분간 반응시

킨 후의 SEM 사진이다. Fig. 1(a)에서와 같이 솔더 페이스트를 사용한 경우 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 대부분 spalling된 반면 전해도금한 솔더에서는 Fig. 1(b)에서와 같이 안정하게 붙어 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 1(c)의 Sn3.5Ag 호일의 경우 금속간화합물이 부분적으로 spalling되었다. 전해도금한 Sn3.5Ag의 경우 30분 리플로우한 후 부분적으로 spalling이 관찰되었다. 그러므로 Ni₃Sn₄ 금속간화합물의 spalling 속도는 솔더 페이스트를 사용한 경우 전해도금한 솔더의 경우보다 매우 빠름을 알 수 있다.

이러한 spalling 속도의 차이는 반응계면에서의 차이점을 이해함으로써 알 수 있다. 전해도금한 솔더는 리플로우 전 이미 무전해 Ni(P)과 화학결합을 형성하고 있는 반면 솔더 페이스트는 리플로우 과정을 거친 후 결합을 형성하게 된다. 또한 솔더 페이스트는 메탈 파우더와 플럭스가 랜덤하게 섞여 있으므로 반응 초기에 무전해 Ni(P) 표면은 플럭스와 접촉하게 될 것이다.

3.2 금속간 화합물 spalling에 미치는 P 함량의 영향

Fig. 2는 솔더 증착방법(Sn3.5Ag 페이스트, 전해도금 Sn, Sn3.5Ag 호일)과 무전해 Ni(P)의 P 함량(4.6, 9, 13 wt.%), 리플로우 시간(1분, 10분)에 따른 계면반응의 변화를 나타낸 것이다. Sn3.5Ag 페이스트의 경우 1분 리플로우 후 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 Ni(4.6P) 위에 bonding되어 있는 반면 Ni(13P) 위에서는 대부분 spalling 되어 있는 것을 볼 수 있다(Fig. 2(a)~(c)). 이로부터 금속간화합물의 spalling이 P 함량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 한편 전해도금한 Sn의 경우, 금속간화합물이 P 함량에 관계없이 10분 리플로우한 후까지 잘

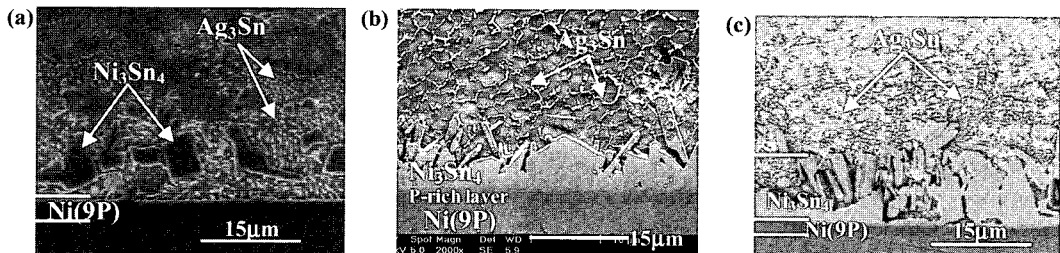


Fig. 1. Cross-sectional SEM micrographs after 10min reaction between Ni(9P) films and Sn3.5Ag at 250°C; (a) 9 μm thick Ni(9P)/120 μm thick Sn3.5Ag paste, (b) 9 μm thick Ni(9P)/120 μm thick electroplated Sn3.5Ag, and (c) 5 μm thick Ni(9P)/130 μm thick Sn3.5Ag foil.

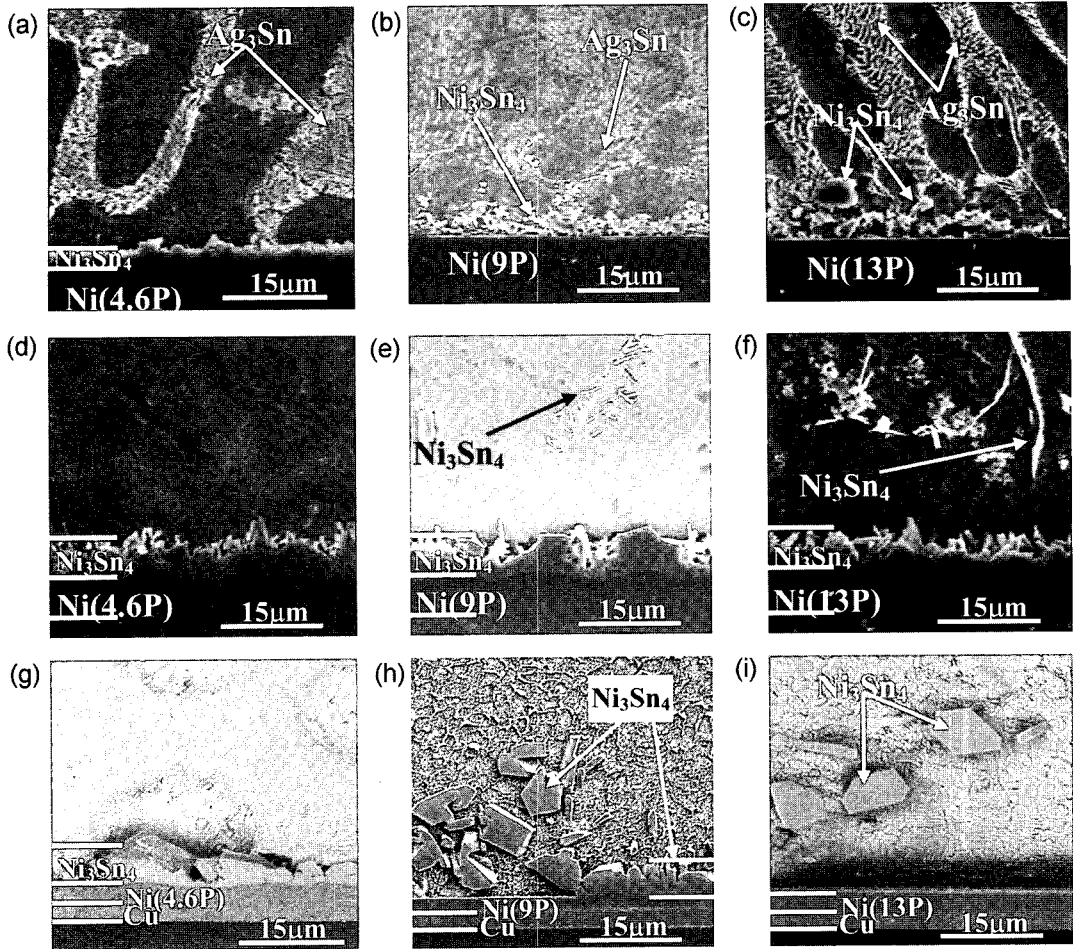


Fig. 2. Cross-sectional SEM micrographs of (a) Ni(4.6P), (b) Ni(9P) and (c) Ni(13P) (9 μm) reacted with Sn3.5Ag paste (120 μm) at 250°C, 1 min, (d) Ni(4.6P), (e) Ni(9P) and (f) Ni(13P) (9 μm) reacted with electroplated Sn (120 μm) at 250°C, 10 min, and (g) Ni(4.6P), (h) Ni(9P) and (i) Ni(13P) (5 μm) reacted with Sn3.5Ag foil(130 μm) at 250°C, 10 min.(all in same magnification)

붙어 있음을 Fig. 2(d), (e), (f)에서 볼 수 있다. Sn 3.5Ag 호일의 경우에는 솔더 페이스트에서와 마찬가지로 P 함량이 증가함에 따라 spalling이 증가하는 경향을 보였다. 금속간화합물의 형태와 spalling 양상을 Table 1에 요약하였다. Ag는 계면반응에 관여하지 않고 솔더내부에 Ag_3Sn 금속간화합물을 형성하는 것으로 보고된 바 있고 본 연구에서도 Sn과 Sn3.5Ag 솔더는 계면반응에 있어서 큰 차이를 보이지 않았다.^{9,10)}

금속간화합물의 spalling은 P 함량 뿐만 아니라 반응시간에 의존한다. Sn3.5Ag 페이스트와 반응시 1분 후 Fig. 2(a)에서 spalling이 일어나지 않지

만 10분 반응 후 Fig. 1(a)에서처럼 대부분의 금속간화합물이 spalling된다. Sn3.5Ag 호일의 경우 spalling이 반응시간보다는 P 함량에 더 크게 의존하는 경향을 보였다. 예를 들면, Ni(9P)와 반응할 경우 반응시간 30분까지도 spalling이 시편 전체 지역으로 확산되지 않았다.

3.3 금속간 화합물 spalling에 미치는 솔더부피의 영향

Fig. 3(a), (b), (c)는 두가지 다른 두께(120, 200 μm)의 전해도금 Sn과 Ni(9P) 막과의 반응 후 계면의 SEM 사진인데, 금속간화합물의 형태와 spalling 현상이 솔더부피의 영향을 받을 수 있다.

Table 1. Morphologies and spalling behaviors of Ni₃Sn₄ intermetallic compounds.

P content in Ni(P)	solder	deposition method	thickness (μm)	reflow (min)	IMC morphologies	spalling
4.6 wt.%	Sn3.5Ag	paste	120	1	needle	none
				2	Not Determined	partially
				10	N. D.	mostly
		preform	130	0.5	needle	none
				10	chunk>needle	none
				30	chunk>needle	none
	Sn	plating	120	1	needle	none
				2	needle>chunk	none
				10	chunk>needle	none
9 wt.%	Sn3.5Ag	paste	120	1	needle	partially
				2	N. D.	mostly
				10	N. D.	mostly
		preform	130	0.5	needle	partially
				10	chunk>needle	partially
				30	chunk>needle	partially
		plating	120	2	needle>chunk	none
				10	chunk>needle	none
				10	chunk>needle	none
	Sn	plating	120	1	needle	none
				2	needle>chunk	none
				10	chunk>needle	none
13 wt.%	Sn3.5Ag	paste	120	1	N. D.	mostly
				10	N. D.	mostly
		preform	130	0.5	N. D.	mostly
				10	N. D.	mostly
	Sn	plating	120	2	needle	none
				10	needle	none

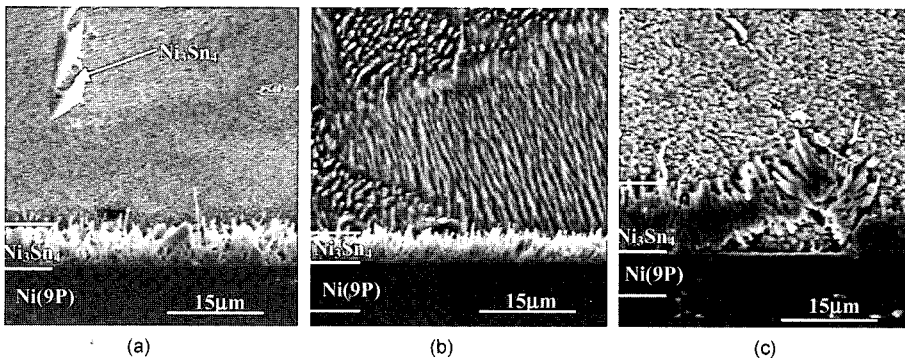


Fig. 3. Cross-sectional SEM micrographs of (a) 9 μm thick Ni(9P) layer reacted with 120 μm thick electroplated Sn after 2 min reflow, (b) 9 μm thick Ni(9P) layer reacted with 200 μm thick electroplated Sn after 2 min reflow and (c) after 10 min reflow at 250°C.

120 μm 두께의 솔더 경우 Fig. 2(e)에서 10분 반응 후까지 spalling이 일어나지 않는 반면, 200 μm 솔더 경우에는 Fig. 3(c)에서 10분 후 spalling이 관찰

되었다. 또한 120 μm 두께의 솔더에서는 10분 리플로우하는 동안 금속간화합물의 형상이 바늘모양에서 덩어리모양으로 변하는 반면 200 μm 두께

의 솔더에서는 금속간화합물이 반응시간에 따라 성장하지만 그 형상은 크게 변화하지 않았다.

4. 결과고찰

4.1 Ni_3Sn_4 금속간화합물의 spalling과 무전해 Ni(P)의 결정화와의 연관성

Fig. 4(a)는 무전해 Ni(9P)과 Sn3.5Ag 호일과의

10분 반응 후 계면의 SEM 사진이다. Ni_3Sn_4 금속간화합물은 부분적으로 spalling되었다. Spalling이 일어난 부분과 금속간화합물이 안정하게 붙어있는 부분의 Ni(9P) 막의 미세구조가 다름을 알 수 있다. 금속간 화합물이 spalling된 지역과 그렇지 않은 지역의 확대된 SEM 사진을 각각 Fig. 4(b), (c)에 나타내었다. Spalling이 일어나지 않은 지역의 Ni(9P)막은 EDAX 분석시 P 함량이 25 at.%인

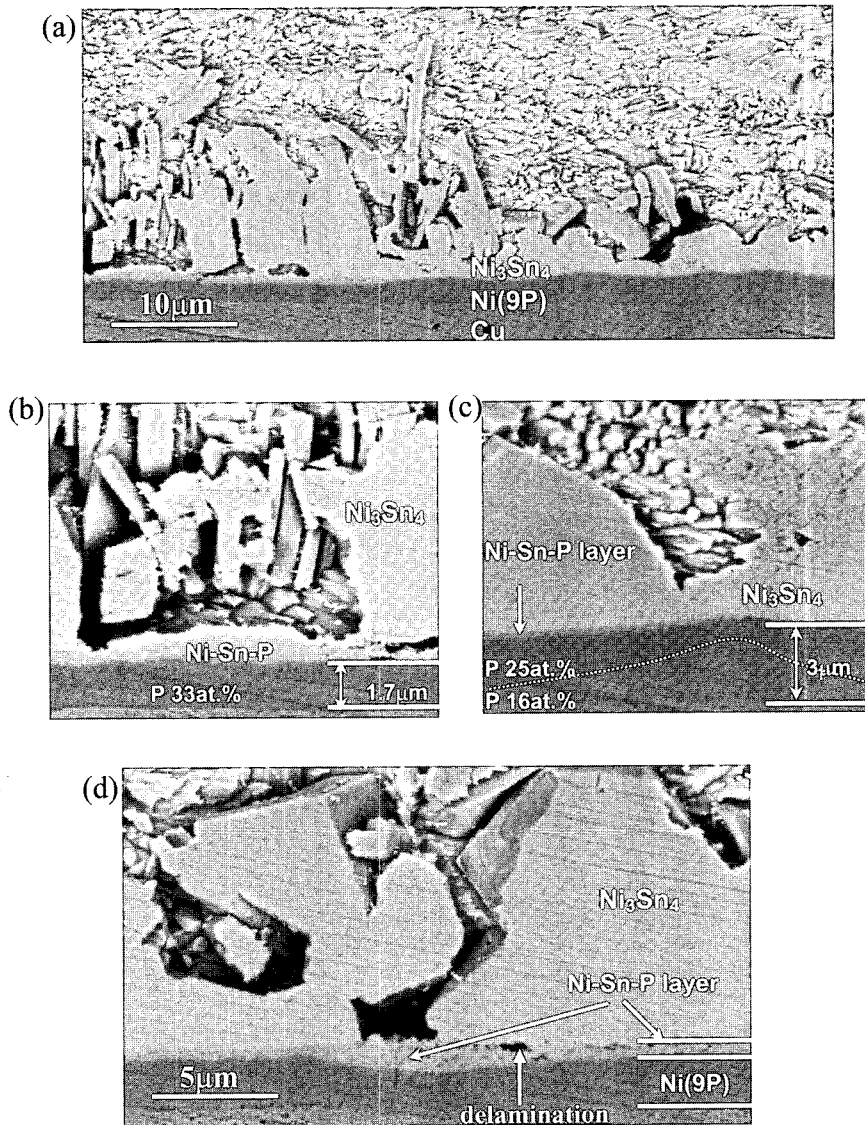


Fig. 4. Cross-sectional SEM micrographs of (a) 5 μm thick Ni(9P) layer reacted with 130 μm thick Sn3.5Ag foil after 10min reflow, (b) magnified view of IMC spalled area, (c) magnified view of IMC stable area, and (d) 5 μm thick Ni(9P) layer reacted with 130 μm thick Sn3.5Ag foil after 30min reflow at 250°C.

위 부분과 16 at.% (9 wt.%)인 아랫부분으로 나뉘어진다. 무전해 Ni(P)과 솔더와의 반응시 Ni-(Cu)-Sn 금속간화합물을 형성하기 위해 Ni 원자들이 솔더 쪽으로 확산해 가면 Ni(P) 막 위부분의 P 함량이 높아지고 Ni₃P 상이 형성됨이 보고된 바 있다.²⁴⁻²⁶ 반면, spalling이 일어난 지역에서는 무전해 Ni(P) 막의 P 함량이 ~33 at.%로 아주 높고 그 위에 Ni-Sn-P 층이 두껍게 형성되었다. 이 부분의 무전해 Ni(P)막 두께는 약 1.7 μm로 spalling이 일어나지 않은 부분에서의 3 μm보다 아주 얇다. Ni₃Sn₄ 금속간화합물의 spalling은 무전해 Ni(P)막의 결정화를 가속시켰다. 10분 반응 후 spalling이 없으면 무전해 Ni(P)막의 반 이상이 반응하지 않고 비정질로 남아 있는 반면 spalling이 일어나게 되면 무전해 Ni(P)막은 완전히 결정화되며 Ni₃P 상은 Ni₂P로 한번 더 상변태를 겪게 된다.

나노결정립으로 이루어진 Ni-Sn-P 층이 금속간화합물과 결정화된 Ni₃P층 사이에 존재함이 보고되었으나^{27,28} Ni-Sn-P 층이 금속간화합물 spalling에 어떠한 영향을 미치는지 아직 조사된 바가 없다. 본 연구를 통하여 Ni₃Sn₄ 금속간화합물 층의 아래로 Sn이 파괴 들면서 Ni-Sn-P 층이 성장하게 되면 Ni₃Sn₄ spalling이 일어남을 알 수 있다. Fig. 4(d)는 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 Ni-Sn-P 층으로부터 떨어져 나가는 것을 보여주고 있다. 그러므로 안정적인 Ni-(Cu)-Sn 금속간화합물 층을 형성하여 Ni-Sn-P 층의 성장을 억제하는 것이 spalling을 방지하기 위해 중요하다.

리플로우 과정 중 금속간화합물들 사이에 응용된 솔더가 쉽게 파괴될 수 있는 공간(채널)들이 존재하며 이러한 채널들은 기지금속층의 원자들이 솔더 내부로 확산하는 통로로서의 역할을 하게 된다.³⁰ Ni-Sn-P 층이 성장하기 위해서는 Sn이 채널들 사이를 통과하여 Ni₃Sn₄ 금속간화합물의 아래부분으로 이동해야 한다. 이러한 Sn의 침투는 덩어리 모양의 금속간화합물들 사이에서 보다 바늘모양의 화합물들 사이에서 더 많은 채널들이 존재하므로 용이하다. 무전해 Ni(P)과 Cu를 함유하는 솔더와 반응하게 되면 초기부터 바늘모양이 아닌 layer-type 금속간화합물을 형성하므로 Sn-0.7Cu, Sn-3.8Ag-0.7Cu 솔더가 왜 spalling으로부터 더 안전한지 이해할 수 있다.⁹

무전해 Ni(9P)과 Sn3.5Ag 반응 중 형성되는 상

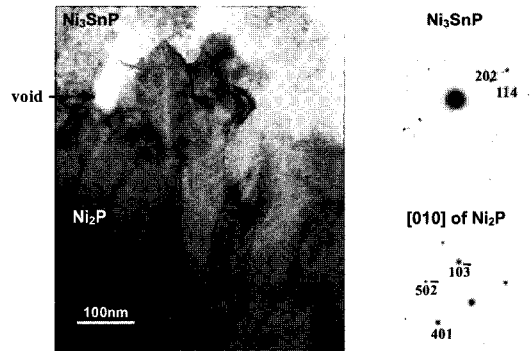


Fig. 5. Cross-sectional TEM image of 5 μm thick Ni(9P) layer which Ni₃Sn₄ IMC spalled off after 30min reaction with 130 μm thick Sn3.5Ag foil at 250°C.

과 미세구조를 조사하기 위해 cross-sectional TEM을 수행하였다. 30분 반응 동안 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 spalling되고 난 후 Ni(9P) 층은 Fig. 5에서와 같이 Ni₃SnP/Ni₂P 상으로 상변태 되었다. Ni₃SnP 층은 주로 20~100 nm 지름의 둥근 결정립들로 이루어져 있고 Ni₂P 층은 커다란 기둥 모양의 결정립들로 이루어져 있다. 무전해 Ni(P)이 상변태될 때 Ni₃Sn₄ 금속간화합물 아래에 처음으로 형성되는 상은 Ni₃P이므로 24-26 Ni₂P는 비정질의 Ni(P)가 아닌 Ni₃P가 변태된 상일 것으로 추정된다. Ni(13P)와 Sn3.5Ag의 반응 연구에서도 동일한 Ni₃SnP/Ni₂P 구조가 형성됨을 확인하였다.²⁹ 또한 최근 TEM 분석을 통해 spalling되지 않은 Ni₃Sn₄ 금속간화합물 아래의 Ni-Sn-P 층 또한 Ni₃SnP 상으로 확인되었다.²⁸

4.2 바늘모양 금속간화합물의 spalling

무전해 Ni(P) 상에 Ni₃Sn₄ 금속간화합물은 Fig. 3(a), (b)에서와 같이 초기에 바늘모양으로 형성되며 반응시간이 길어지면서 그 형상이 Fig. 2(d), (e), (g)에서와 같이 점차 덩어리 모양으로 변화하게 된다. 바늘모양의 금속간화합물은 Fig. 4(a)와 (b)에서 보는 것처럼 spalling이 잘 일어나는 경향이 있다.

금속간화합물의 모양을 육각기둥으로 단순화하면 Ni₃Sn₄ 층과 Ni-Sn-P 층 사이 계면의 면적을 바늘모양과 덩어리모양의 화합물에 대해서 각각 계산할 수 있다. 예를 들어, Fig. 3(a)의 바늘모양 금속간화합물의 폭의 길이는 약 0.7 μm이고 Fig. 2(e)

의 덩어리 모양 금속간화합물의 폭은 $9\ \mu\text{m}$ 이다. 두 금속간화합물의 계면면적의 비는 약 165가 된다. 그러므로 금속간화합물들 사이의 약간의 채널 면적을 고려하더라도 하나의 큰 덩어리 모양 금속간화합물이 100개 이상의 바늘모양 화합물을 대체할 수 있다. 솔더와 Cu 금속층과의 반응에서 보고된 것처럼³⁰⁾ 바늘모양 금속간화합물들 사이에 존재하는 많은 채널들은 용융된 솔더가 Ni_3Sn_4 화합물 아래로 파고들어 spalling을 야기시키는 통로를 제공한다.

바늘모양 금속간화합물들이 덩어리 모양으로 변화하는 것은 금속간화합물과 솔더간의 계면을 효과적으로 줄일 수 있으므로 열역학적으로 유리한 과정이다. 운동역학적으로 용융된 솔더는 금속간화합물들 사이의 채널들을 통하여 빠르게 Ni_3Sn_4 와 Ni_3P 층 사이로 파고들어 Ni-Sn-P 층을 성장시키고 Ni_3Sn_4 를 spalling시키려고 한다. 그러므로 반응이 진행되는 동안 금속간화합물의 조대화화 Sn의 침투에 위한 Ni-Sn-P 층의 성장이 서로 경쟁을 하게 된다. 조대화가 빠르면 금속간화합물들 사이의 채널들이 감소되고 Ni-Sn-P 층의 성장이 지연되어 spalling이 일어나지 않게 되고 Sn의 침투가 빠르면 Ni-Sn-P 층이 성장하여 spalling이 일어나게 될 것이다. Fig. 2(e)의 덩어리 모양 금속간화합물을 spalling시키기 위한 침투거리는 Fig. 3(a)의 바늘모양 화합물 경우보다 10배 이상 길다. 금속간화합물이 조대화하게 되면 채널들이 차지하는 면적이 100배 이상 급격하게 줄어들고 결과적으로 spalling이 일어나기 위해 더 오랜 시간이 필요하게 된다.

5. 결 론

무전해 Ni(P)과 Sn(3.5Ag) 솔더와의 반응 중 Ni_3Sn_4 금속간화합물의 spalling 경향을 Ni(P) 막의 P 함량, 솔더 증착 방법, 반응 시간을 변수로 하여 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 무전해 Ni(P) 표면으로부터 Ni_3Sn_4 금속간화합물이 spalling하는 경향은 P 함량, 반응시간, 솔더부피가 증가함에 따라서 증가하였다.

2) 금속간화합물의 spalling을 결정짓는데 솔더 증착방법이 중요하였다. 같은 열처리 조건에서 솔더 페이스트를 사용한 경우 전해도금 솔더보다 금

속간화합물이 spalling하는 경향이 높았다.

3) 바늘모양의 금속간화합물들은 그 사이에 많은 채널을 통하여 용융된 솔더가 침투하므로 덩어리 형태의 금속간화합물보다 spalling이 더 잘 일어났다.

4) 무전해 Ni(P) 막으로부터의 spalling 현상은 솔더와의 반응 중 Ni(P)의 결정화와 밀접한 관련이 있었다. Ni_3Sn_4 금속간화합물과 결정화된 Ni_3P 층 사이에 Ni-Sn-P 층이 성장함에 따라서 Ni_3Sn_4 spalling이 발생하였다. Spalling 후에는 Ni(P) 막의 결정화가 가속화되고 Ni_3P 가 Ni_2P 상으로 변태되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하의 전자패키지재료 연구센터(Center for Electronic Packaging Materials)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Rao R. Tummala, Eugene J. Rymaszewski and Alan G. Klopfenstein, *Microelectronics Packaging Handbook*, 2nd ed. (Chapman & Hall, 1997), Part2, Ch8.
2. M. Baker-Pole: Printed circuits-Origin and Development, Part2, *Circuit World* 10(3), 8 (1984).
3. Y. Shimada, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizowa, M. Nitta and T. Watari, "Low firing temperature multi-layer glass-ceramic substrate", *IEEE Trans-CHMT* 6(4), 382 (1983).
4. S. K. Kang and V. Ramachandran, "Growth Kinetics of Intermetallic Phases at the Liquid Sn and Solid Ni Interface", *Scripta Met.* 14(4), 421 (1980).
5. G. A. Walker and P. W. Dehaven and C. C. Goldsmith, (Proc 34th Electronic Components and Technology Conf, pp. 125 (1984).
6. S. K. Kang, R. S. Rai and S. Purushothaman, "Interfacial reactions during soldering with lead-tin eutectic and lead (Pb)-free, tin-rich solders", *J. Electron. Mater.* 25(7), 1113 (1996).
7. M. Li, F. Zhang, W. T. Chen, K. Zeng, K. N. Tu, H. Balkan and P. Elenius, "Interfacial microstructure evolution between eutectic SnAgCu solder and Al/Ni (V)/Cu thin films", *J. Mater. Res.* 17(7), 1612 (2002).
8. F. Zhang, M. Li, C. C. Chum and K. N. Tu, "Influence of substrate metallization on diffusion and reaction at the under-bump metallization/solder interface in flip-chip packages", *J. Mater. Res.* 17(11), 2757

- (2002).
9. J. W. Jang, D. R. Frear, T. Y. Lee and K. N. Tu, "Morphology of interfacial reaction between lead-free solders and electroless Ni-P under bump metallization", *J. Appl. Phys.* 88(11), 6359 (2000).
 10. S. K. Kang, D. Y. Shih, K. Fogel, P. Lauro, M. J. Yim, G. Advocate, M. Griffin, C. Goldsmith, D. W. Henderson, T. Gosselin, D. King, J. Konrad, A. Sarkhel and K. J. Puttlitz, "Interfacial reaction studies on lead (Pb)-free solder alloys", (Proc 51th Electronic Components and Technology Conf, 2001), pp. 448.
 11. G. Ghosh, "Dissolution and Interfacial Reactions of Thin-film Ti/Ni/Ag Metallizations in Solder Joints", *Acta mater.* 49, 2609 (2001).
 12. M. O. Alam, Y. C. Chan and K. N. Tu, "Effect of reaction time and P content on mechanical strength of the interface formed between eutectic Sn-Ag solder and Au/electroless Ni(P)/Cu bond pad", *J. Appl. Phys.* 94(6), 4108 (2003).
 13. C. Y. Liu, Chih Chen, A. K. Mal and K. N. Tu, "Direct correlation between mechanical failure and metallurgical reaction in flip chip solder joints", *J. Appl. Phys.* 85(7), 3882 (1999).
 14. P. G. Kim, J. W. Jang, T. Y. Lee and K. N. Tu, "Interfacial reaction and wetting behavior in eutectic SnPb solder on Ni/Ti thin films and Ni foils", *J. Appl. Phys.* 86(12), 6746 (1999).
 15. H. K. Kim, K. N. Tu and P. A. Totta, "Ripening-assisted asymmetric spalling of Cu-Sn compound spheroids in solder joints on Si wafers", *Appl. Phys. Lett.* 68(16), 2204 (1996).
 16. Ann A. Liu, H. K. Kim, K. N. Tu and P. A. Totta, "Spalling of Cu₆Sn₅ spheroids in the soldering reaction of eutectic SnPb on Cr/Cu/Au thin films", *J. Appl. Phys.* 80(5), 2774 (1996).
 17. G. Z. Pan, Ann A. Liu, H. K. Kim, K. N. Tu and P. A. Totta, "Microstructure of phased-in Cr-Cu/Cu/Au bump-limiting metallization and its soldering behavior with high Pb content and eutectic PbSn solders", *Appl. Phys. Lett.* 71(20), 2946 (1997).
 18. C. Y. Liu, K. N. Tu, T. T. Sheng, C. H. Tung, D. R. Frear and P. Elenius, "Electron microscopy study of interfacial reaction between eutectic SnPb and Cu/Ni (V)/Al thin film metallization", *J. Appl. Phys.* 87(2), 750 (2000).
 19. Kreye, H., Müller, F., Lang, K., Isheim, D. and Hentschel, T., *Z. Metallkd.* 86, 184 (1995).
 20. Kreye, H., Müller, H.-H. and Petzel, T., *Galvanotechnik* 77, 561 (1986).
 21. Dietz, G. and Schneider, H. D., *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 2169 (1990).
 22. S. H. Park and D. N. Lee, "A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits", *J. Mater. Sci.* 23, 1643 (1988).
 23. K. H. Hur, J. H. Jeong and D. N. Lee, "Microstructure and crystallization of electroless Ni-P deposits", *J. Mater. Sci.* 25, 2573 (1990).
 24. J. W. Jang, P. G. Kim, K. N. Tu, D. R. Frear and P. Thompson, "Solder reaction-assisted crystallization of electroless Ni-P under bump metallization in low cost flip chip technology", *J. Appl. Phys.* 85(12), 8456 (1999).
 25. Y. C. Sohn, Jin Yu, S. K. Kang, W. K. Choi and D. Y. Shih, "Study of the reaction mechanism between electroless Ni-P and Sn and its effect on the crystallization of Ni-P", *J. Mater. Res.* 18(1), 4 (2003).
 26. Y. C. Sohn, Jin Yu, S. K. Kang, W. K. Choi and D. Y. Shih, "Effect of Phosphorus Content on the Reaction of Electroless Ni-P with Sn and Crystallization of Ni-P", *J. Electron. Mater.*, 33(7), 790 (2004).
 27. K. Zeng, K. N. Tu, "Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology", *Mater. Sci. and Eng R* 38, 55 (2002).
 28. C. W. Hwang, K. Suganuma, M. Kiso and S. Hashimoto, "Interface microstructures between Ni-P alloy plating and Sn-Ag-(Cu) lead-free solders", *J. Mater. Res.* 18(11), 2540 (2003).
 29. Y. C. Sohn, Jin Yu and T. Y. Lee, unpublished work.
 30. K. N. Tu and K. Zeng, "Tin-lead (SnPb) solder reaction in flip chip technology", *Mater. Sci. and Eng R* 34, 1 (2001).