

용융 금속 TSV 충전을 위한 저열팽창계수 SiC 복합 충전 솔더의 개발

고영기^{*,**} · 고용호^{*,***} · 방정환^{*} · 이창우^{*,†}

^{*}한국생산기술연구원 마이크로조이닝센터

^{**}도호쿠대학교 공학연구과 재료시스템전공

^{***}한국과학기술원 기계공학과

Development of SiC Composite Solder with Low CTE as Filling Material for Molten Metal TSV Filling

Young-Ki Ko^{*,**}, Yong-Ho Ko^{*,***}, Jung-Hwan Bang^{*} and Chang-Woo Lee^{*,†}

^{*}Micro-Joining Center, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Incheon 406-840, Korea

^{**}Dept. of of Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

^{***}Dept. of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon 305-701, Korea

[†]Corresponding author : cwlee@kitech.re.kr

(Received June 9, 2014 ; Revised June 21, 2014 ; Accepted June 25, 2014)

Abstract

Among through silicon via (TSV) technologies, for replacing Cu filling method, the method of molten solder filling has been proposed to reduce filling cost and filling time. However, because Sn alloy which has a high coefficient of thermal expansion (CTE) than Cu, CTE mismatch between Si and molten solder induced higher thermal stress than Cu filling method. This thermal stress can deteriorate reliability of TSV by forming defects like void, crack and so on. Therefore, we fabricated SiC composite filling material which had a low CTE for reducing thermal stress in TSV. To add SiC nano particles to molten solder, ball-typed SiC clusters, which were formed with Sn powders and SiC nano particles by ball mill process, put into molten Sn and then, nano particle-dispersed SiC composite filling material was produced. In the case of 1 wt.% of SiC particle, the CTE showed a lowest value which was a 14.8ppm/°C and this value was lower than CTE of Cu. Up to 1 wt.% of SiC particle, Young's modulus increased as wt.% of SiC particle increased. And also, we observed cross-sectioned TSV which was filled with 1 wt.% of SiC particle and we confirmed a possibility of SiC composite material as a TSV filling material.

Key Words : Through Silicon Via(TSV), Coefficient of Thermal expansion(CTE) mismatch, SiC composite solder

1. 서 론

Through Silicon Via(TSV) 기술은 전자기기에서 요구되어지는 소형화, 다기능화, 고성능화 구현을 가능하게 하는 방법으로서 부각되고 있다^{1,2)}. 그러나 복잡

한 제조 공정과 그에 따른 기술적 이슈, 높은 공정 비용, 신뢰성 검증은 TSV 기술의 상용화를 저해하고 있는 요소이자 해결해야 할 과제들이다. 특히, TSV 기술의 상용화에 가장 큰 저해 요인은 높은 공정 비용으로서 비아 충전 공정의 비용이 전체 공정 비용의 30~40%이상의 높은 공정 비용을 차지하고 있다³⁾. 이것은

기존의 구리 전해도금 방식에 의한 비아 충전시 긴 공정 시간에 따른 것이다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위하여 용융 금속 충전 방법이 소개되었다⁴⁻⁶⁾. 용융 금속 충전 방법은 용융된 금속을 가압 또는 진공에 의해 비아내에 충전하는 방법으로 기존의 구리 전해도금 충전 방법과 비교하여 비아내 기공 형성 없이 빠른 고속 충전이 가능하여 공정 비용을 크게 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 용융 금속 충전 방법에 주로 사용되어지는 충전 소재는 저융점을 갖는 Sn 합금계로서 이들의 열팽창계수 (Coefficient of Thermal expansion, CTE)는 기존의 구리(약 16.5ppm/°C)와 비교하여 상대적으로 높은 약 22 ~ 24ppm/°C의 열팽창계수를 가지고 있다⁷⁾. 이러한 높은 열팽창계수는 실리콘과의 열팽창계수 차이를 증가시켜 TSV내 열 응력이 증가하게 되고 이러한 열 응력에 의해 TSV pop-up, crack, void 및 소자의 성능저하를 일으킬 수 있다⁸⁾. 따라서 실리콘과 충전 물질의 열팽창계수 차이를 줄여야 하며 TSV 충전 소재로서 Sn 합금이 사용되고 또한 신뢰성 향상을 위해서는 열팽창계수를 낮추어야 한다. 따라서 본 연구에서는 SiC 나노입자의 첨가에 의해 열팽창계수가 낮은 복합 솔더 충전 재료를 개발하였다. SiC는 AlN⁹⁾, Al₂O₃¹⁰⁾, ZrO₂¹⁰⁾등과 비교하여 전기저항이 낮고 독성이 없으며 밀도는 3.2g/cm³, 강도는 440MPa로 기계적 성질이 우수하다. 특히 약 3.7ppm/°C의 낮은 열팽창계수는 복합 솔더로 제조시 솔더의 열팽창계수를 낮추기 위한 물질로서 적합하다^{11,12)}. 일반적으로 나노 복합 솔더의 제조는 분말의 압축 / 소결, 혼합 솔더 페이스트(paste)등의 방법을 사용한다¹³⁾. 하지만 이 방법들은 실린더 또는 막대(bar) 형태의 복합 솔더가 만들어지고 플럭스(flux)를 사용하기 때문에 용융 금속 TSV 충전 방법에 적용하기는 어렵다. 또한 Shen¹³⁾, Yamada¹⁴⁾등에 의하면 용융 솔더 내에 입자를 첨가하여 복합 솔더를 제조하였으나 용융 솔더내 나노 입자의 분산을 위하여 복잡한 공정과 장비가 필요하였다. 따라서 본 연구에서는 기존의 용융 금속 충전 기술에 적용 가능하면서 간단하게 복합 솔더 제조가 가능한 새로운 복합 솔더 제조 방법을 개발하였다. 볼밀 공정에 의해 Sn 분말과 SiC 나노 입자를 분쇄 SiC 나노 입자가 내장된 볼(ball) 형태의 클러스터(cluster)를 제조하고 이 클러스터를 Sn 용탕내에 투입하여 용융 금속 TSV 충전이 가능한 SiC 나노 복합 솔더를 제조하였다. 본 연구에서는 SiC 함량에 따른 복합 솔더의 미세조직과 탄성계수, 열팽창계수 를 분석하고 이러한 SiC 복합 솔더를 진공/가압충전 방법에 의하여 TSV내 충전을 실시

하여 제조 된 SiC 복합 솔더의 공정 적용성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 Fabrication of solder cluster embedded SiC

본 연구에서는 SiC 나노 입자가 내장된 솔더 클러스터를 제조하였다. Sn-SiC 클러스터는 볼밀 공정에 의해 제조되었다. Fig. 1은 Sn-SiC 복합 클러스터 제조를 위한 볼밀 공정의 모식도를 보여준다. 볼밀 용기 내부에 채워진 스테인리스 볼과 분말들과의 충격 에너지는 직접적인 열을 가하지 않더라도 솔더 분말을 서로 결합시키며 이 결합되는 과정에서 SiC를 내부에 포함하게 된다. 실험에 사용된 볼밀 용기는 알루미늄 포트(pot)로서 내부 직경이 100mm이다. 볼밀 용기내에 직경 3mm의 스테인리스 볼과 미리 계산된 98wt%- Sn 분말과 2wt%-SiC 나노 입자를 넣었다. Sn 분말의 직경은 1~10um, SiC 나노 입자의 직경은 55~80nm 크기이다. 볼밀 용기의 회전 속도는 100rpm이었다. 그리고 볼밀 시간은 6시간 이었다.

Fig. 2는 볼밀 공정 후 제조된 Sn-SiC 클러스터의 단면 SEM 이미지와 EDS 분석 결과이다. 미세한 입자들은 서로 뭉치게 되어 크기가 커진 클러스터를 형성하였다. 형성된 클러스터의 크기는 약 200~400um로 볼(ball) 형태를 나타내었다. EDS 관찰 결과 클러스터 내 조성이 Sn과 SiC가 관찰되었으며 Sn내 SiC 나노 입자는 분산 잘 되었음을 관찰하였다.

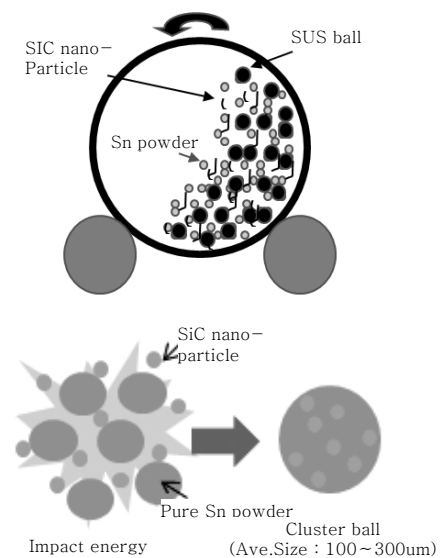


Fig. 1 Schematics of fabrication process of SiC-embedded solder cluster

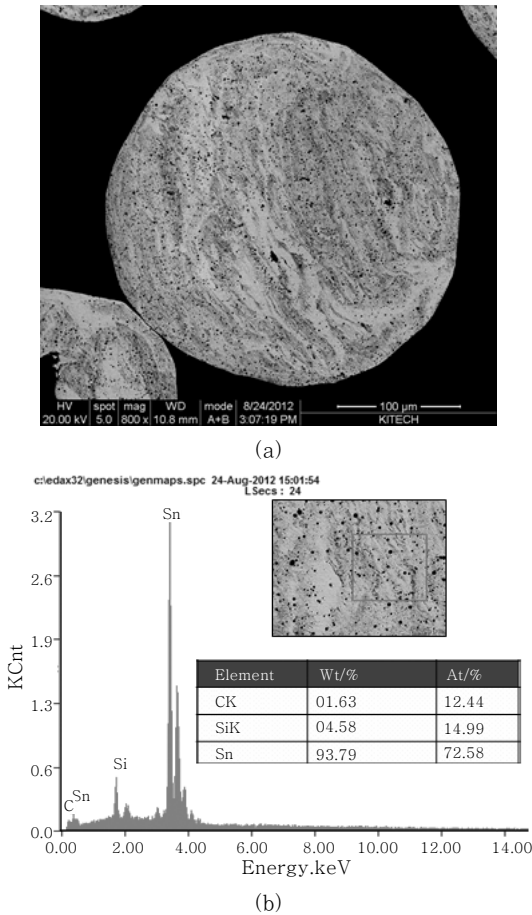


Fig. 2 (a) The cross-section SEM image, (b) composition of SiC-embedded solder cluster

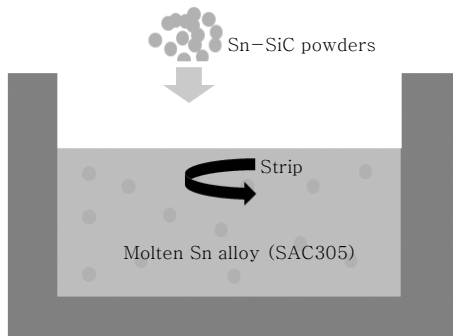


Fig. 3 Schematics of mixing process of melt Sn alloy and SiC-embedded solder cluster

2.2 Mixing molten Sn alloy and solder cluster embedded SiC

Fig. 3은 Sn 합금 용탕내 Sn-SiC 클러스터의 혼합 공정의 모식도이다. Sn 합금 용탕의 조성은 Sn-3.0Ag-0.5Cu(SAC305)이며 Sn 합금 용탕의 온도는 300℃이다. Sn 합금 용탕내 SiC-Sn 클러스터의 혼합량은 SiC의 비율이 각각 0.5, 0.75, 1.0 그리고 1.25wt%

로 미리 정밀하게 계산되어 Sn 합금 용탕에 혼합되었다. 그리고 용융 솔더내 SiC의 분산과 Sn-SiC 클러스터의 용해를 위해서 약 60stroke/min의 속도로 교반을 실시하였다. Sn-SiC 클러스터는 Sn 합금 용탕내에서 용해되었으며 SiC 나노 입자는 용탕내에서 분리되지 않았다. 따라서 이 용융 복합 솔더는 진공/솔더 가압 충전 방식에 적용이 가능하다.

2.3 Analysis of fabricated SiC composite solder

SiC 복합 솔더의 SiC 함량에 따른 특성을 분석하였다. SiC 복합 솔더의 미세조직과 성분은 FE-SEM (Field emission - scanning electron microscope)과 EDS (Energy-dispersive spectroscopy)을 사용하여 분석하였다. Sn과 SiC의 계면 반응에 의한 상변화 관찰을 위하여 XRD(X-Ray Diffraction)를 사용하여 분석하였다. 또한 열팽창계수는 TMA(Thermal Mechanical Analysis)를 사용하여 분석하였다. 시편의 크기는 5mm × 5mm × 3 mm(h)이며 온도는 25~200℃, 승온 속도는 10℃/min로 분석하였다. 복합 솔더의 영률(Young's modulus)은 나노인덴터(nanoindenter)에 의해서 분석되었다. 실험 조건은 상온에서 1nm/s의 속도로 2um 깊이까지 분석하였다.

3. 실험 결과

Fig. 4는 SiC 함량에 따른 SiC 나노 복합 솔더의 미세조직을 관찰한 SEM 이미지이다. Fig. 4에서 보여지듯이 SiC 함량이 증가하면서 미세조직내 SiC 분포는 증가하였다. 1.0wt% SiC까지 Sn-SiC 클러스터는 Sn 용탕내에서 교반이 잘 이루어져 Sn-SiC 클러스터의 형태가 관찰되지 않았으나 SiC 함량이 증가하면서 Fig.4(c)의 1.25wt% SiC에서는 Sn-SiC 클러스터가 완벽하게 교반되지 않고 초기 형태를 유지한 것으로 관찰되었다. 또한 이 때 미세조직내에서 미세 기공이 관찰되었다. 1wt.%의 경우 Sn-SiC 클러스터는 98g-2g, 용탕 100g이었으나 1.25wt.%의 경우에는 Sn-SiC 클러스터 98g-2g, 용탕 82g으로 구성되어 있었다. 따라서 상대적으로 SiC 함량이 증가하면 Sn-SiC 클러스터의 양이 용매 역할을 하는 Sn 합금 용탕의 양보다 많아지면서 교반이 어려워지며 상대적으로 적은 Sn 합금 용탕이 Sn-SiC 클러스터 사이에 완벽히 젖지 않아 발생된 것으로 판단된다.

Fig. 5는 1.0wt% SiC를 포함하는 SiC 복합 솔더의 고배율 SEM 이미지와 EDS 분석 결과이다. SEM

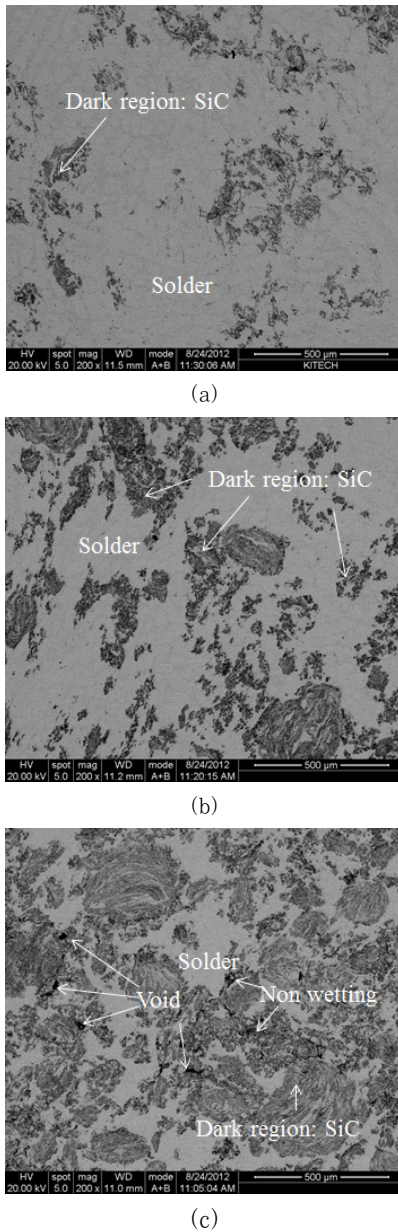


Fig. 4 Scanning electron microscopy of SiC/Sn alloy composites with different amounts of SiC. (a) 0.5wt% SiC; (b) 1.0wt% SiC and (c) 1.25wt% SiC

이미지에서 보여지는 검은 부분은 EDS 결과 SiC로 관찰되었다. 이 SiC는 Sn matrix내 약 50~200nm 크기의 구 형태로 고르게 분포되어 있는 것을 관찰하였다. 이것은 초기 Sn-SiC 클러스터의 미세조직과 큰 차이가 없었다.

Fig. 6은 1.0wt% SiC를 포함하는 SiC 복합 솔더와 SiC가 첨가되지 않은 SAC305의 XRD 분석 결과이다. Fig. 6(a)은 SAC305의 XRD 결과로서 β -Sn의 기지상에 Ag_3Sn , Cu_6Sn_5 상이 관찰되었다. SiC 나노 입자가 첨가된 Fig. 6(b)에서는 SAC305의 상들

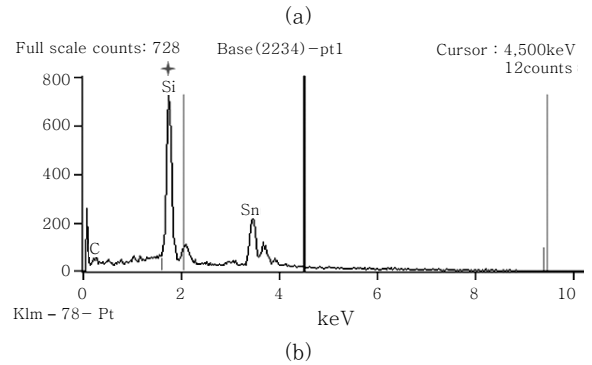
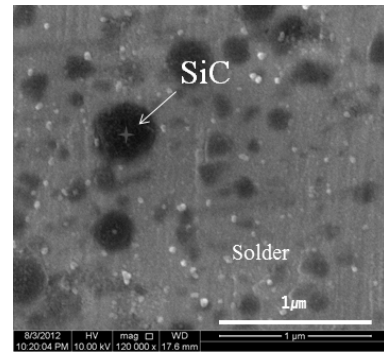


Fig. 5 (a) High magnification image of 1.0wt% SiC/Sn alloy composite, (b) analysis of SiC composition by EDS

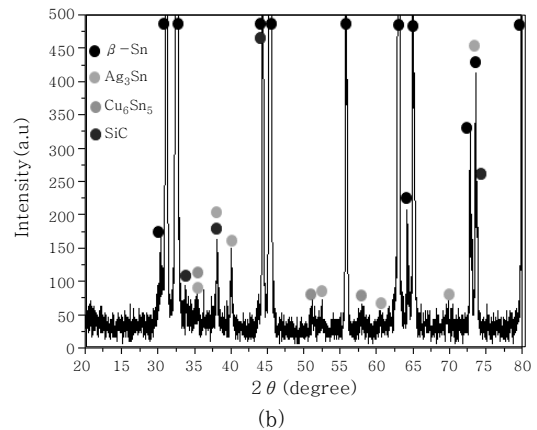
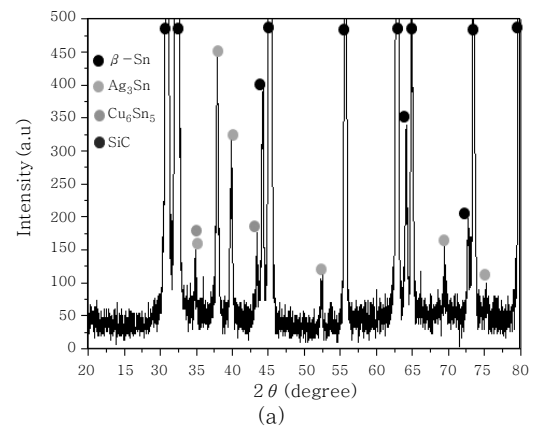


Fig. 6 X-ray diffraction spectra Sn alloy and Sn alloy-1.0wt% SiC composites. (a) Sn alloy; (b) Sn alloy-1.0wt% SiC composite

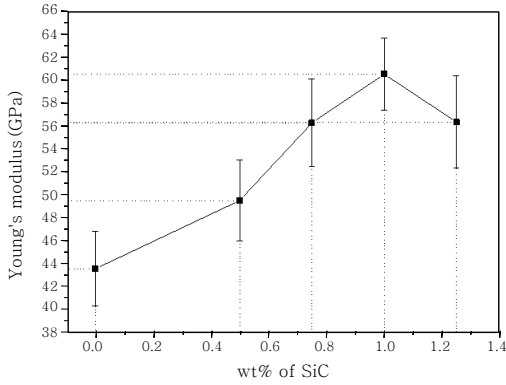


Fig. 7 Change of Young's modulus by SiC content

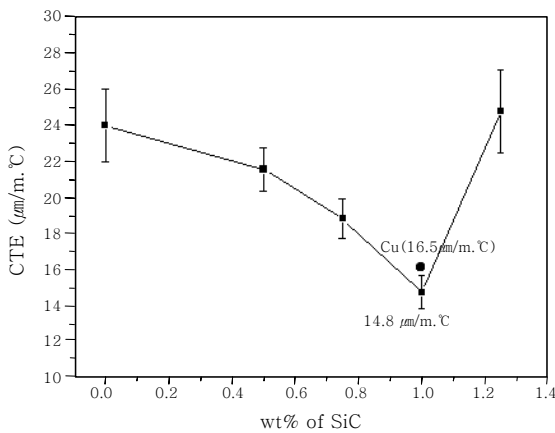


Fig. 8 Change of CTE by SiC content

외에 SiC상의 peak가 관찰되었으며 이 SiC는 Sn 합금 용탕내에서 혼합되는 과정에서 다른 원소들과 반응하지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 7은 열응력에 영향을 미치는 요소 중 하나인 영률(Young's modulus)을 각 SiC 함량에 따라 측정된 결과이다. SiC가 첨가되지 않았을 때 영률은 약 44GPa로 측정되었다. SiC 함량이 1wt%까지 증가하면서 영률이 증가하였지만 1wt%이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. SiC 함량이 1wt%에서 영률은 약 61GPa로 측정되어 비록 SiC를 첨가하지 않았을 때보다 증가하였지만 구리의 영률인 110~126GPa와 비교하여 약 1/2의 낮은 수치로서 그에 따른 열응력은 낮을 것으로 판단된다. 또한 1wt%이상에서 영률이 다시 감소하는 것은 미세조직에서 관찰되어진 미세 기공에 의해 정확한 영률 측정이 어려워 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 8은 SiC 함량에 따른 열팽창계수 측정 결과를 보여준다. SiC 함량이 1wt%까지 증가하면서 열팽창계수는 낮아졌다. SiC 1wt%에서 열팽창계수는 약 14.8ppm/°C

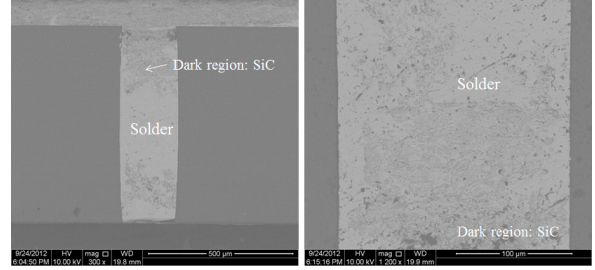


Fig. 9 SiC composite solder filled in TSV

을 나타내었다. 이 수치는 기존의 Cu와 비교하여 더욱 낮은 결과이다. 하지만 1.25wt SiC에서는 열팽창계수가 다시 증가하였는데 이것은 Sn matrix에 SiC가 완벽하게 젖지 못해 SiC의 효과가 미미하여 Sn 합금의 열팽창계수가 측정된 것으로 판단된다. 제조된 1wt%-SiC 복합 솔더는 구리와 비교하여 낮은 영률과 열팽창계수를 나타내어 비아 충전 시 열응력을 낮추고 신뢰성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 9는 제조된 1wt%-SiC 복합 솔더를 진공/가압 충전 방식에 의해 TSV내에 충전한 이미지이다. 본 연구에서 개발된 SiC 복합 솔더의 TSV내 충전 가능성을 확인하였고 이는 열팽창계수의 차이를 줄여 TSV의 신뢰성 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

이 연구는 용융 솔더 충전 공정에 적용이 가능하면서 낮은 열팽창계수를 가져 신뢰성 향상을 도모할 수 있는 복합 충전 소재의 개발을 목적으로 수행되었다. 용융 솔더 충전 공정에의 적용과 동시에 낮은 열팽창계수 구현을 위하여 SiC 나노 입자는 Sn과의 클러스터 형태로 먼저 제조하여 용탕에 첨가되었다. SiC 함량이 1wt%에서 가장 낮은 열팽창계수를 나타내었고 이 때의 열팽창계수는 14.8ppm/°C로서 구리의 열팽창계수보다 낮았다. SiC 함량이 1wt%이상이면 Sn-SiC 클러스터의 부피가 증가하여 Sn 용탕과 완벽하게 젖지 않아 미세 기공이 형성되었고 이 경우 열팽창계수의 변화가 나타나지 않았다. 1wt% SiC 복합 솔더는 용융 금속 충전 방법에 의해 충전을 실시하여 공정 적용성을 확인하였고 향후 Sn 기반의 TSV의 신뢰성을 향상시킬 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부가 지원하는 국가연구개발사업인 "융합연구사업"에 의해 수행되었다.

Reference

1. "3-D TSV Interconnects", yole development, August 2008
2. "3D IC & TSV Technology", yole development, July 2011
3. E. Mounier, "Market Drivers for 3D Integration", SEMICON, West 2007, July 2007
4. A. Tsukada et. al., "Study on TSV with New Filling Method and Alloy for Advanced 3D-SiP", Proceeding of Electronic Components and Technology Conference 2011, 1981-1986
5. Y. K. Jee et. al., "Zinc and Tin-Zinc Via-Filling for the Formation of Through-Silicon Vias in a System-in-Package", Journal of Electronic Materials, **38-5** (2009), 685-690
6. Y. K. Ko et. al., "High Speed TSV Filling Technology by using Molten Solder and Fabrication of Composite Solder as Filler Material", Journal of KWJS, **30-3** (2012), 120-125 (in Korean)
7. E. D. Gaspera et.al., "Copper-Based Conductive Composites with Tailored Thermal Expansion", ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 10966-10974
8. T. Jiang et al, "Measurement and analysis of thermal stresses in 3D integrated structures containing through-silicon-vias", Microelectronics Reliability **53** (2013), 53-62
9. H. Wang et. al. "Influence of yttrium dopant on the synthesis of ultrafine AlN powders by CRN route from a sol-gel low temperature combustion precursor", Advanced Powder Technology **25** (2014), 450-456
10. J. Chae et.al., "The effect of Al₂O₃ passivation layer in pulsed-laser-deposited ZrO₂ films on n- GaAs substrate as a function of post-annealing temperature", Thin Solid Films **558** (2014), 215-220
11. F. Tavangarian et. al., "Synthesis, characterization and formation mechanism of SiC/spinel nanocomposite", Journal of Alloys and Compounds **598** (2014), 106-112
12. A. Chu et. al., "Preparation of SiC nanopowder using low-temperature combustion synthesized precursor", Materials Chemistry and Physics **144** (2014), 560-567
13. J. Shen, et. al. "Research advances in nanocomposite solders", Microelectronics Reliability 49 (2009) 223-234
14. Y. Yamada et. al., "Pb-free high temperature solders for power device packaging", Microelectronics Reliability **46** (2006), 1932-1937