

무전해 니켈/금도금 기술 개발에 관한 연구

박수길[†] · 박종은 · 정승준 · 엄재석* · 전세호* · 이주성**

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주)심텍, **한양대학교 공과대학 공업화학과
(1999년 4월 9일 접수 : 1999년 8월 11일 채택)

The Study on Development of Plating Technique on Electroless Ni/Au

Soo-Gil Park[†], Jong-Eun Park, Seung-Jun Jung, Jae-Suk Yum*, Sae-ho Jun* and Ju-Seong Lee**

Department of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University

*Department of Technique Institute, Simm Tech Co., LTD

**Department of Industrial Chemical Engineering, Hanyang University

(Received April 9, 1999 : Accepted August 11, 1999)

초 록

최근 large scale integrated circuits(LSI) 및 printed circuit board(PCB)의 세밀화가 전자기기의 소형화로 인하여 필수 불가결하게 되었다. 전해 도금은 LSI 및 PCB의 전도도 및 부식저항을 향상시키기 위해서 전도성 라인의 말단에 적용되고 있다. 그러나 회로 기판의 소형화 및 고직접화로 인하여 적용되지 못하고 있다. 따라서 최근 무전해 도금은 복잡한 장치와 외부에서 전원을 필요로 하는 작동의 간편함 때문에 매우 각광 받고 있는 방법 중의 하나이다. 본 연구는 무전해 니켈/금도금의 도금 기술 개발을 위해 시험하였다. 무전해 니켈 도금은 85°C의 도금 용에서 PCB기판 위에 침적 시켰고 그 다음 금층은 동일한 방법으로 90°C에서 니켈 층위에 침적 시켰다. Bonderability는 무전해 니켈/금도금의 안정성을 평가하기 위해 gold wire 또는 solder ball 테스트로 실현하였다.

Abstracts : Recently, miniaturization of large scale integrated circuits (LSI) and printed circuit board (PCB) have become essential with the downsizing of electronic devices. Gold electroplating is applied of conductivity wiring or terminals for improvement of conductivity and corrosion resistance. However, electroplating is not applicable since the circuits are becoming finer and denser. Accordingly, electroless plating is recently highly attractive method because of the simplicity of the operation requiring no external source of current and no elaborate equipment. In this work, we tried to develop a plating technique on electroless Ni/Au plating. First, the electroless Ni plating was deposited on the PCB with agitation in the bath at 85°C. Then the Au layer was deposited on the Ni layer surface by same method at 90°C. The bonderability were tested in order to evaluate the stability of the electroless Ni/Au by gold wire or solder ball test.

Key words : Electroless plating, Solder ball

1. 서 론

전자공업의 응용부분이 확대되는 가운데 프린트 배선판은 일 반용으로부터 산업용에 걸쳐 전자기기의 주요 부품으로 광범위하게 사용되고 있다. 이와 같이 프린트 배선판의 중요성이 높아짐에 따라 보다 싸고 신뢰성이 높으며 고밀도의 프린트 배선판을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 현재 가장 많은 연구가 진행중인 분야로서는 전해 도금을 예로 들 수 있다.¹⁻⁴⁾ 하지만 PCB기판의 고밀도화와 고집적화로 인해 전해도금을 점점 하기 어려워지고 있으며 또한, PCB 기판의 안정성의 문제로 인하여 이를 해결 할 수 있는 무전해 도금의 중요성이 증가하고 있다.⁵⁻⁷⁾

무전해 도금은 금속이온을 수용액 상태에서 석출시키는 방법으로 외부로부터 어떠한 전기를 사용하지 않고 자기죽매방법에 의해 목적한 금속을 도금하는 방법을 말한다.⁸⁻¹⁰⁾ 무전해 도금의 장점으로는 첫째, 외부전원의 필요가 없다. 둘째, 전류분포의 문제가 없이 균일한 두께의 도금이 가능하다. 셋째, 한번에 대량의 생산이 가능하다. 넷째, 부도체상의 도금이 가능하다. 다섯째, 특수한 목적의 도금이 가능하다. 단점으로는 금속이온의 공급이 약품에 의존하여 생산비가 높다는 것과 반응 부생성물의 축적으로 액의 노화가 빠르고, 사용액의 재이용이 거의 불가능하다는 것으로 볼 수 있다.

이러한 무전해 도금의 응용 예로는 니켈-P/니켈 도금은 니켈-MH 2차 전지의 전극제¹¹⁻¹⁴⁾ ITO 위에 니켈-P/금도금은 액정디스플레이 패널, 폴리스티렌 구슬에 니켈-P/금도금은 LSI의 실장의 전도재로 사용되며 마지막으로 니켈-P/동 등의 복합도금을 이

[†]E-mail: sgpark@trut.chungbuk.ac.kr

용한 열기 전력차를 이용한 온도 센서 등이 사용되고 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 또한 이동 통신기기 및 관련시스템장비에 들어가는 다층 인쇄 회로기판·반도체 패키지용 기판(BGA) 등 첨단 기종을 중심으로 수요가 크게 늘어 이에 대응하는 안정성을 확보하는 것이 가장 큰 관건이라 하겠다.

이를 위해서 먼저 개발되어야 할 부분은 도금 기술 개발이며 본 연구에서는 무전해 니켈/금에 대한 도금표면의 특성을 SEM으로 니켈과 금도금 표면의 결정구조는 분석은 XRD로 하였으며, Solder ball shear test로 도금의 밀착력을 테스트하였다.

2. 실험

2.1. 무전해 니켈/금 도금

실험에 사용된 전해액으로는 두 가지 시약을 사용하였으며 전처리 공정에서 쓰이는 약품과 도금공정의 도금액에 관한 약품명 또는 용액의 전용 조성을 Table 1에 나타냈다.

PCB 기판의 구리 표면의 산화막, resist 잔사 및 그 외의 오염물질을 제거하기 위해 탈지과정을 거친 다음으로 탈지 과정에서 기판 위에 생긴 계면활성제의 막을 제거하기 위해 당시를 거쳐 구리와 니켈 도금 막과의 밀착성을 높이기 위해 약 1 μm 정도의 구리 표면을 에칭 하는 soft etching 공정을 거친다. 다음으로 soft etching 후 구리 표면에 발생한 smut를 제거하기 위한 산세 과정을 거친다. 다음으로 자기축대 환원에 의한 도금이 이루어지도록 팔라듐 활성화 액의 욕안정성 확보하기 위해 구리 위에 팔라듐 활성화를 촉진하는 pre dip 과정을 거쳐 구리 위에 팔라듐을 치환시키고 무전해 니켈 도금을 위한 촉매공정을 거친다. 다음으로 도금액 중의 니켈 이온을 차아인산염에 의해 금속니켈로 환원시키는 공정인 니켈도금 공정을 수행한 후 니켈 층위에 0.03~0.05 μm의 금막을 형성하는 Gold(I) 공정을 마치고 일차 치환금 층위에 0.5 μm 이상의 bonding용 치환 도금을 하는 Gold(II) 공정으로 진행한다. 실험의 각 단계 사이에는 중류수로 수세의 공정을 거친다.

니켈 농도의 보정은 한 시편을 니켈 도금 후 니켈 도금 액을 5 ml 취하여 이온교환수 약 10 ml를 가한 후 암모니아수 약 10

Table 1. Agents for electroless and make-up

Division	A solution		B solution	
	Chemical agent	Make-up	Chemical agent	Make-up
Degreasing	ACL-009	50 ml/l	ICP Clean HAC	100 ml/l
Soft Etching	Na ₂ S ₂ O ₈ H ₂ SO ₄	125 g/l 10 ml/l	OXANE H ₂ SO ₄	125 g/l 5 ml/l
Pre Dip	MSR-28P	50 ml/l	HCl	100 ml/l
Catalyst	MSR-28A MSR-28B	20 ml/l 120 ml/l	ICP Accera H HCl	40 ml/l 70 ml/l
Nickel	Nimuden NPR-4M NPR-4A NPR-4B NPR-4C NPB-4D	150 ml/l 45 ml/l -1 -2 3 ml/l	ICP Nicoron USD-M -1 -2 -3	100 ml/l 50 ml/l
Gold I	Aurical TKK-51-M20 KAu(CN) ₂ KCN NH ₄ OH	50 ml/l 1.5 g/l 0.05 g/l 0.24 ml/l	IM Gold IB KAu(CN) ₂	1 l/l 3 g/l
Gold II	Aurical TTT-24-M ₂ TTT-24-A5 KAu(CN) ₂	50 ml/l 6 g/l	IM Gold M22J KAu(CN) ₂	1 l/l 6 g/l

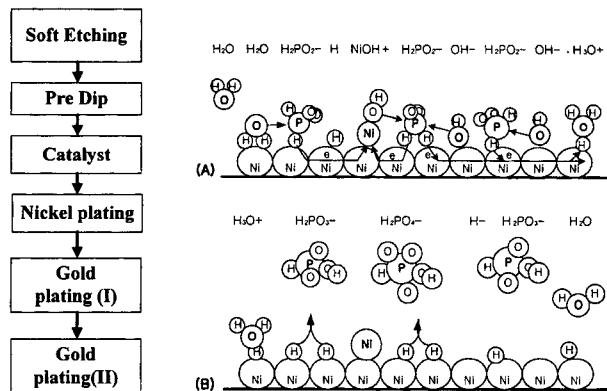
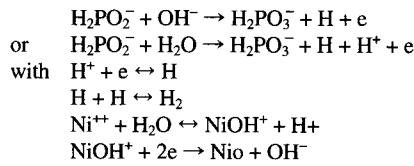


Fig. 1. Process of electroless platings and principles of Ni, Au electroless platings.²⁰⁾



ml를 가한다. MX 지시약 0.2 g를 가하여 0.05 M EDTA 표준액으로 적정한 후 정량적으로 농도를 계산하여 보충 액을 가한다. 또한 pH 조절은 니켈용액 약 5 ml를 취하여 pH meter로 측정하였다. 보정은 pH를 올릴 때는 10% 수산화나트륨 용액으로 조정하였으며 내릴 때는 10 wt% 황산용액으로 조정하였다. Fig. 1에 실험 공정과 무전해 도금의 원리를 나타냈다.

또한 온도, pH 및 시간에 따른 석출 두께의 영향을 조사하였고 이에 대한 solderability의 측정을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도와 석출속도와의 관계

전처리 공정을 거친 A, B 각각의 니켈 도금 액으로 넣어 초기 온도 75°C에서 농도와 pH를 적정수준으로 조정하여 온도를 5°C씩 증가시켜 95°C까지 도금을 행했다. 동일한 방법으로 두께용 금도금 전의 치환형 금도금과 두께용 금을 도금하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 니켈도금에서 B용액이 A용액보다 전체적으로 더 빠른 석출속도를 보인 반면, 90°C에서 약간 감소하였다. 금도금은 니켈도금과는 반대로 A가 더 빠른 석출속도를 나타내었다. 이는 A 도금액에 첨가된 첨가제에 의한 영향으로 생각된다. 또한 A 도금액의 조성이 니켈 석출시의 팔라듐 촉매가 상대적으로 적게 포함된 반면 금도금을 할 수 있는 치환제의 양이 많기 때문이라고 생각된다. 온도면에서는 니켈도금은 B가 금도금은 A가 각각 더 좋은 결과를 나타냈다.

3.2. pH와 석출속도와의 관계

두 번째로 니켈용액의 pH가 도금에 어떠한 영향을 끼치는가를 알아보기 위해 앞 실험과 동일한 방법으로 pH를 4.4에서 출발하여 4.8까지 니켈과 두께용 금도금을 하였다. pH 측정은 니켈 용액에서만 조정하였다. 그 이유는 환원제로 사용된 치아인산나트륨이 니켈 이온과 반응하여 인과 수소가스를 발생시키므로 수소가스의 발생으로 인한 용액의 pH 변화를 막기 위해서이다. 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다.¹⁸⁾

니켈도금에서 B가 큰 변화 폭이 나타난 것을 보아 불안정하며 사용된 팔라듐의 활성이 용액의 pH에 크게 좌우되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 금도금에서는 치환제의 활성이 pH에 큰 영

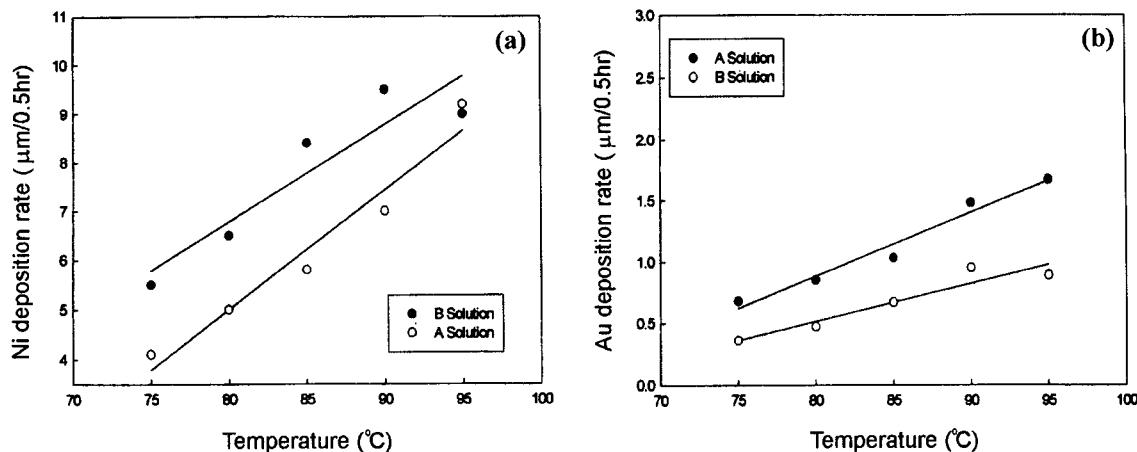


Fig. 2. Effect of deposition rate with temperature; (a) Ni electroless and (b) Au electroless.

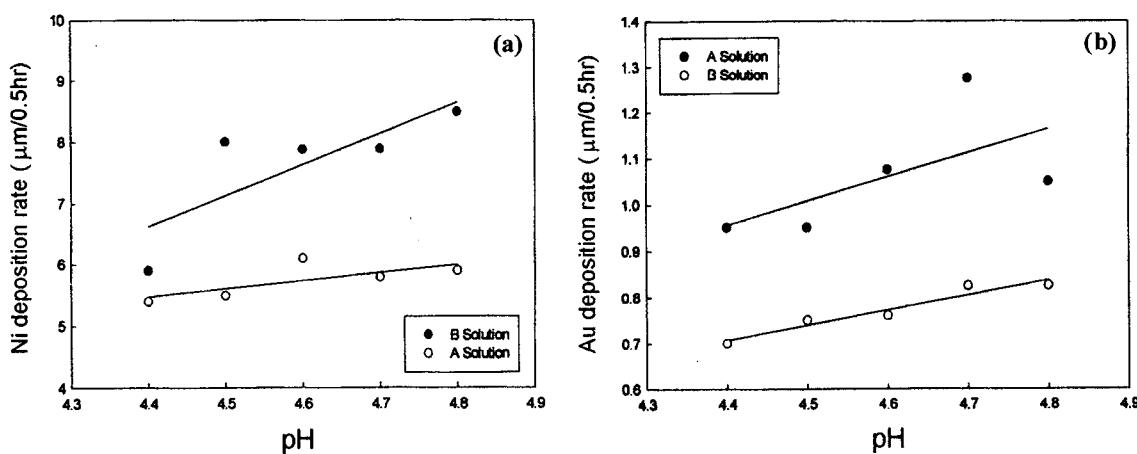


Fig. 3. Effect of deposition rate with pH; (a) Ni electroless and (b) Au electroless.

향을 받지 않는 것을 알 수 있었다. 반면 A는 니켈 도금이 다소 변화 폭이 적게 나타났다. 금도금은 니켈과 반대의 양상이 나타나 pH에 따른 변화 폭이 큰 것을 알 수 있었다. 니켈도금은 A 그리고 금도금의 B가 pH에 따른 안정성이 큼을 알 수 있었다.

3.3. 시간에 따른 석출두께와의 관계

도금시간에 따라 도금두께가 달라지는 것은 치환제가 그 만큼 많이 니켈 또는 금과 치환되므로 시간에 따라서 석출량은

증가하게 된다. 시간이 흐름에 따라 두꺼워지는 석출두께가 어느 정도의 시간에까지 영향을 주는지를 알아보기 위해 아래의 조건으로 실험하였다.¹⁹⁾ 농도와 온도를 각기 니켈은 4.5 g/l, 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 두께용 금도금은 4.0 g/l, 85 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키고, 초기 시간을 25분에서 5분씩 증가시켜 45분까지 시편을 제작하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 니켈도금은 A가 B보다 전체적으로 시간에 따라 도금 두께가 두꺼우며 우세하게 나타났고, B는 25분에는 2 μm 로 A보다 상당히 작지만 45분에는 약 5.8 μm 정도

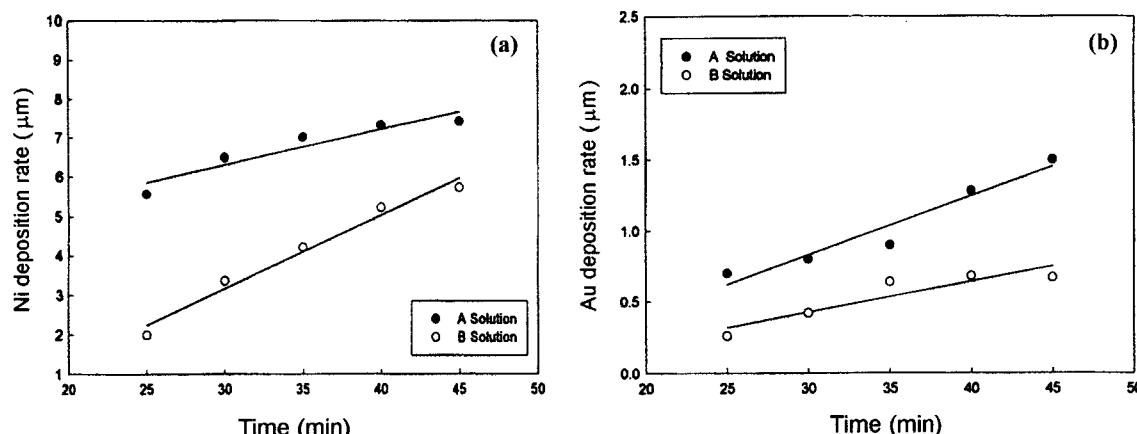


Fig. 4. Effect of deposition thickness with time; (a) Ni electroless and (b) Au electroless.

로 A와 도금 두께 차이가 점차적으로 증가하여 상당히 줄어들었다. 금도금에서는 A와 B 모두에서 다소 큰 변화 폭을 나타내는데 니켈도금에서는 A용액에서 35분과 45분에서 7 μm 이상 내외의 도금 두께를 나타내는 것으로 미루어 볼 때 평균온도인 40분이 최적온도이고, 금도금에서도 역시 A용액이 0.5 μm 이상의 도금 두께를 얻을 수 있는 30분이 최적 도금온도인 것으로 사료된다. 또한, A 도금액 조성이 solderability 결과 B 도금액 보다 좋은 것을 확인할 수 있었다.

3.4. 니켈/금의 도금시간에 따른 결정구조의 변화

A 도금액 조성을 이용하여 시간에 따른 니켈/금도금을 행한 후 이에 따른 니켈/금 도금 층의 결정성의 변화를 확인하기 위하여 0~90°의 범위에서 결정구조를 XRD로 확인하였으며 니켈 층과 금 층의 결정구조의 비교한 결과는 Fig. 7에 나타나 있고 각각의 시간에 따른 결과를 Fig. 5, Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 5에서는 니켈과 금도금의 25분부터 45분까지 도금시간의 데이터를 비교한 것이다. 무전해 도금에 의한 니켈과 금 층의 결정면을 확인할 수 있었다.

니켈 층은 주 피크가 40°에서 니켈(321)면이 48° 부근에서 니켈(111)면이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며 시간에 따른 결정피크의 세기가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 72°와 90° 부근의 피크는 구리(220) 및 구리(311)의 결정을 나타내고 있다. 도금시간에 따른 결정피크가 감소하는 것은 초기에 균일한 니켈 층이 형성되지만 시간에 따라 니켈 층위에 니켈의 도금에 따라 면의 형성이 고르게 발달하지 못했기 때문이라 생각된다.

금 층 35°에서 금(111)면의 주 피크가 나타나고 48° 부근에서 금(220)면과 76° 부근에서 금(311)면이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 니켈(321)면이 40° 부근에서 나타남을 알 수 있었다. 또한 72°와 90° 부근의 피크는 구리(220) 및 구리(311)의 결정 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 시간이 증가함에 따라 니켈도금의 데이터와 마찬가지로 감소함을 알 수 있다.²⁰⁾

3.5. 니켈/금도금 표면분석

Fig. 8는 75°C 및 95°C의 온도범위에서 니켈 층과 금 층의

표면을 SEM으로 확인한 결과이다. Fig. 9의 A는 PCB위에 니켈 층이 도금 된 상태이다. B와 비교할 때 반응 온도가 20°C 낮은 온도에서 반응하여 석출 속도가 상대적으로 낮은 상태에서 도금되어서 표면의 결정입자가 더 작게 도금 된 상태를 나타내었다. 그에 반해 95°C에서 도금된 B는 표면의 결정 입자가 다소 크게 형성됨을 관찰할 수 있었다. C와 D는 각각의 니켈도금 된 샘플에 금도금한 표면 사진이다. C와 D를 비교하였을 때 75°C에서 도금된 C가 95°C에서 도금된 D보다 표면의 금의 석출이 다소 거친 표면으로 형성된 것으로 사료된다. solderability의 결과로는 95°C에서 도금 된 샘플이 더 좋은 결과를 가져온 것으로 미루어 볼 때 75°C에서 도금한 니켈표면과 금 표면의 사진의 음영의 뚜렷히 나타나는 것으로 즉, 니켈에서 금도금으로 도금 시 니켈과 금도금 사이에 미세 공이 상대적으로 많이

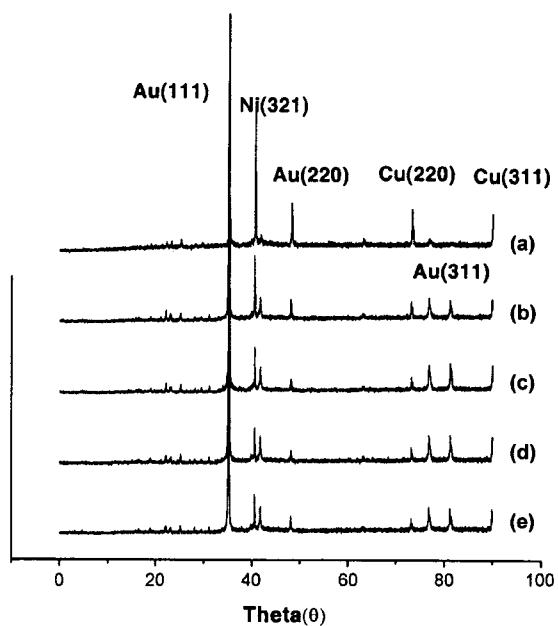


Fig. 6. XRD of Au crystallite for time. (a) 25 min, (b) 30 min, (c) 35 min, (d) 40 min, (e) 45 min.

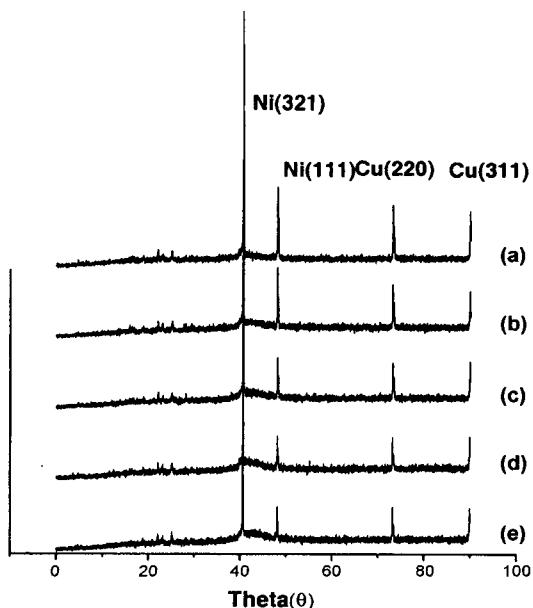


Fig. 5. XRD of Ni crystallite for time. (a) 25 min, (b) 30 min, (c) 35 min, (d) 40 min, (e) 45 min.

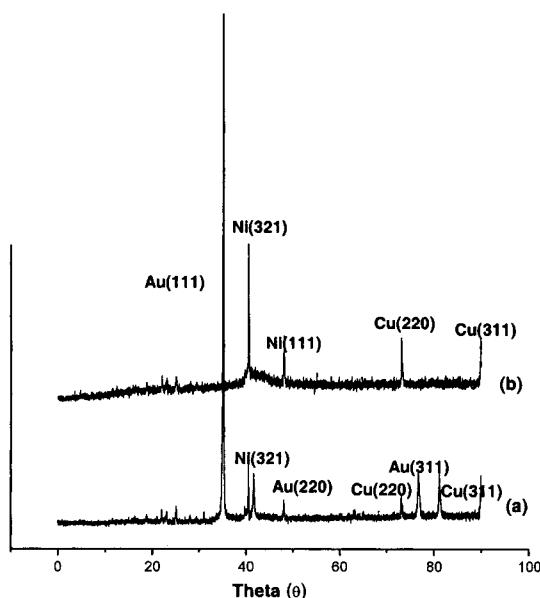


Fig. 7. XRD of Ni and Au crystalline. (a) Au plating, (b) Ni plating.

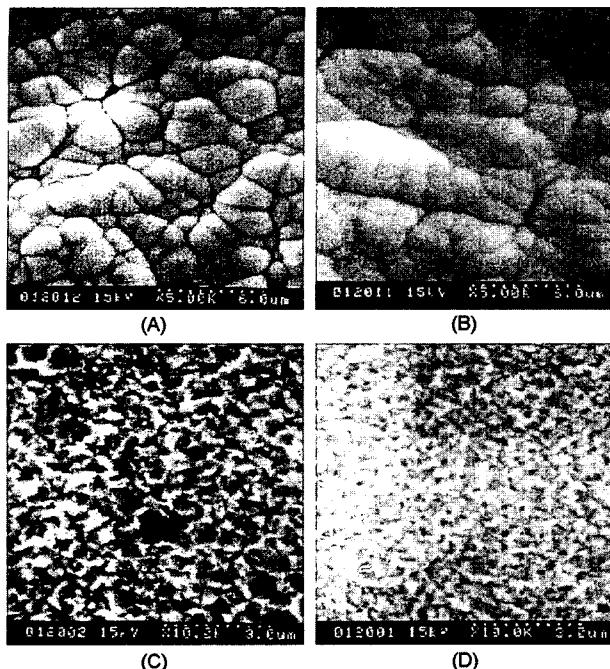


Fig. 8. SEM of electroless Ni/Au surface; (A) 75°C Ni, (B) 95°C Ni, (C) 75°C Ni/Au and (D) 95°C Ni/Au.

존재하여 나타나는 결과로 사료된다.

3.6. 무전해 니켈/금 기판의 Solderability

무전해 니켈/금 도금의 solderability는 니켈 층 및 금 층위에 Sn/Pb의 볼을 붙인 후 일정 압력(1.8 kg/cm^2)의 힘을 인가하여 test를 행한다. Solderability test 방법을 Fig. 9에 나타냈다. 니켈/금 층의 상태에 따라서 solder ball test 후의 기판이 Sn/Pb 층

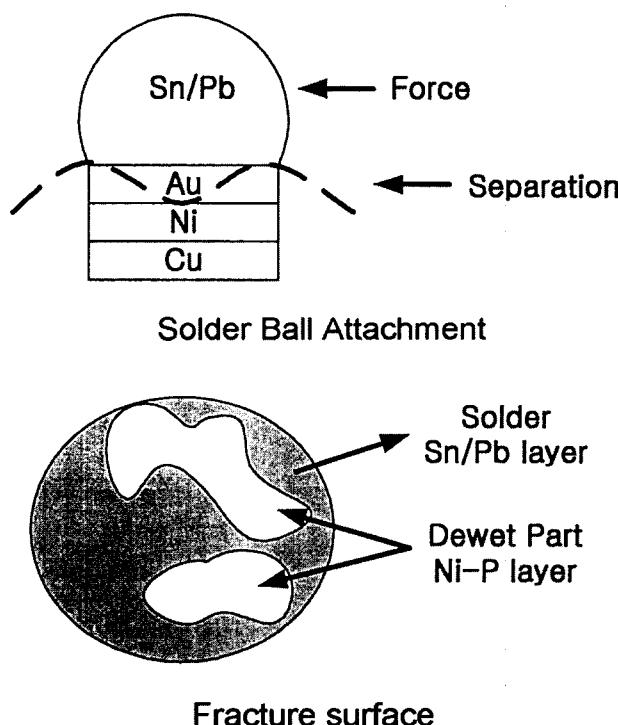


Fig. 9. Solder ball test.

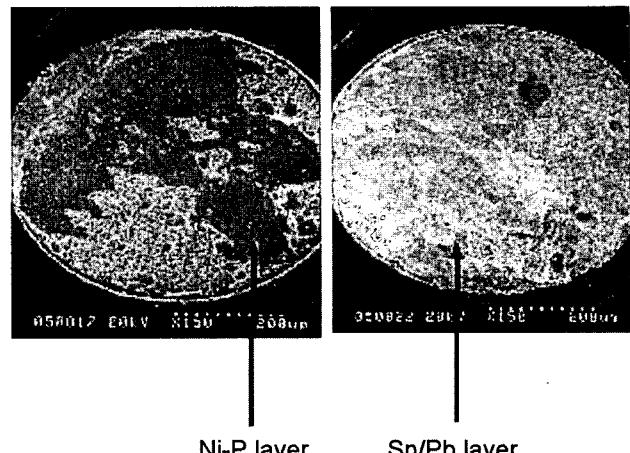


Fig. 10. SEM of electroless Ni/Au surface after solderability.

로 만 이루어지면 기판의 안정성이 우수한 것이며 Sn/Pb 이외의 dewet된 부분 즉 니켈-P층이 나타나게 되면 PCB 기판의 안정성이 떨어지는 결과를 나타내게 된다. 이는 무전해 도금의 가장 큰 단점이 되고 있다. Fig. 10의 A는 75°C에서 도금된 PCB 기판의 soldering 후 test 결과로 상당 부분의 Sn/Pb층이 떨어져 니켈-P층이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 B는 Sn/Pb층이 그대로 유지되는 것으로 보아 금도금 후 soldering시 PCB 기판의 안정성이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 9에서의 니켈-P층의 P의 함량은 10.86 w%이고, Fig. 10의 Sn/Pb층의 P의 함량은 3.41 w%로 EDX 분석으로 나타났다.

4. 결 론

무전해 니켈/금 도금의 결과 A, B 도금액 조성중 A 도금액의 조성이 우수한 도금효과를 나타냈으며 도금시 온도는 95°C, pH는 4.6에서 4.7의 범위, 시간은 45분에서 무전해 도금이 잘 되는 것을 확인하였다.

1. 무전해 니켈/금의 도금 결과 온도변화에 따라서는 B 조성의 도금액에서 니켈도금 우수하였고 도금액 A에서는 금도금이 우수하였으며 pH에 대해서는 니켈의 석출 량은 A 도금액 조성이 낮지만 안정적이었다. 시간과의 관계에서는 두께의 영향에 대해 고려하였을 때, 니켈도금과 금도금이 A가 B보다 상대적으로 석출두께가 안정적이었다.

2. XRD 분석결과 무전해 도금에 의해 40°에서 니켈(321)면이 48° 부근에서 니켈(111)면이 형성되는 것으로 니켈 층이 형성된 것을 확인할 수 있었으며 금 층은 35°에서 금(111)면의 메인 피크가 나타나고 48° 부근에서 금(220)면과 76° 부근에서 금(311)면이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

3. 무전해 니켈/금 도금의 표면은 니켈과 금도금 모두에서 도금 온도에 따라 큰 변화를 확인할 수 있었고 solder ball test 결과로 볼 때 니켈 층과 금도금 층 사이의 도금 상태가 PCB 기판의 점착력의 안정성에 큰 영향을 끼친 것으로 사료된다. 도금 온도가 높은 95°C에서 도금된 기판의 점착력이 더 강하였고, 이때의 P의 함량은 3.41 w%로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 산학연 공동기술개발 지역 컨소시엄 사업계획 (과

제번호 충북대 98-5)의 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z. Mei, P. Callery, D. Fisher, F. Hua and J. Glazer, "Interfacial fracture of mecahnism of BGA packages on electroless Ni/Au", *Advances in ElectroNic Packageing 1997*, Proc InterPack'97, 2, 1543.
2. K-L. Lin and J-M. Jang, "Wetting behavior between solder and electroless Nickel deposits", *Materials Chemistry and Physics*, **38**, 33 (1994).
3. E. Bradley and K. Banerji, "Effect of PCB finish on the reliability and wettability of BGA packages", ECTC conf proceeding, 1028 (1995).
4. K. Puttlitz, "Preparation, structure and fracture models of Pb-Sn and Pb-Inteminated flip-chip attached to gold capped microsockets", *IEEE Trans-CHMT*, **13**, 647 (1990).
5. C-Y. Lee and K-L. Lin, "Material interaction in Pb-Sn/Ni-P/Al and Pb-Sn/Ni-B/Al solder bumps on chips", *Thin Solid Films*, **229**, 63 (1993).
6. A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read, "The structure and mechanical properties of electroless Nickel", *Electrochemical Society*, **112**(4), April, 401 (1965).
7. W. O. Rogers, Motorola, "Method for enhancing the solderability of Nickel layers", US patent 4603805, Aug. 5, 1986.
8. Yutaka Okinaka, in *Gold Plating Technology*, Chap. 11, Electrochemical Publications Ltd, Ayr, Scotland, 1974.
9. D. R. Frear, F. M. Hosking and P. T. Vianco, "Mechanical behavior of solder joint interfacial intermetallics", *Materials Developments in Microelectronic Packaging Conf Proceeding*, Montéal, Quebec, Canada, August 19-22, 229 (1991).
10. E. L. Bradley, Presentation at IPC/TTRI Technical Council on Electroless Ni/Immersion Au, December 1997, San Antonio, Texas.
11. K. Banerji and E. Bradley, "Manufacturability and Reliability of Products Assembled with New PCB Finishes", Proc. Surface Mount International 1994, 584.
12. B. F. Dyson, "Diffusion of Gold and Silver in Tin Single Crystals", *Journal of Applied Physics*, **37**, 2375 (1996).
13. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 33.
14. V. F. Hribar, J. L. BAuer and T. P. O'Donnell, "Microstructure of electroless Nickel-solder interactions." 3rd International SAMPE Electronics Conf, June 20-22, 1187 (1989).
15. A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read, "The Structure and Mechanical Properties of Electroless Nickel", *J. of the Electrochemical Society*, **112**(4), 401 (1965).
16. C-Y. Lee and K-L. Lin, "The Interaction Kinetics and Compound Formation between Electroless Ni-P and Solder", *Thin Solid Films*, **249**, 201 (1994).
17. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 41.
18. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 38.
19. Chun-Jen Chen and Kwang-Lung Lin, Wetting interactions between the Ni-Cu-P deposit and In-Sn solders, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, Part B*, **20**(3), 211 (1997).
20. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 19.