



전해도금에 의해 형성된 반도체 고속도금용 주석-납 합금피막의 첨가제 및 전해조건의 영향

정강호^a, 김병관^a, 박상언^b, 김 만^{b*}, 장도연^b

^a창원대학교 화공시스템공학과, ^b한국기계연구원 표면연구부

Effect of Additives and Plating Conditions on Sn-Pb Alloy Film of Semiconductor Formed by High Speed Electroplating

K. H. Jung^a, B. K. Kim^a, S. U. Park^b, M. Kim^{b*}, D. Y. Chang^b

^aDepartment of Chemical Engineering, Changwon National University,
9, Sarim-Dong, Changwon, Kyongnam, 641-773, Korea.

^bDepartment of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery,
66, Sangnam-Dong, Changwon, Kynngnam, 641-010, Korea.

(Received 9 August 2002 ; accepted 20 December 2002)

Abstract

Effects of additives and plating conditions of high speed electroplating were investigated. The Sn content in electrodeposit was highly decreased with increasing current density from 10A/dm² to 50A/dm², and the current efficiency on the cathode was decreased. The carbon content in the electrodeposit was decreased with increasing current density from 10A/dm² to 30A/dm², however the carbon content was highly increased in the range of 40A/dm²~50A/dm². The formation of tetravalent tin and stannic oxide sludge was prevented by the addition of gallic acid in the bath. The changing of Sn content in the electrodeposit is caused by the addition of gallic acid.

Keywords : Stannic oxide, Tetravalent tin, Gallic acid, Carbon content

1. 서 론

근래에 들어 주석-납 합금피막은 전자산업 분야의 납땜성(solderability)이 필요한 모든 부품 즉, 반도체, 커넥터, 인쇄회로기판 같은 분야로 응용범위가 확대되고 있다. 전해도금으로는 Groff¹⁾가 1920년에 붕불화욕(fluoborate bath)²⁻⁷⁾을 사용하여 합금도금이 가능함을 발표한 이래 유기술폰화욕(organic sulfonate bath)⁸⁾, 글루콘산염욕

(gluconate bath)^{2,9)}, DTPA욕(ethylene-acetate)¹⁰⁾ 등이 제안되었고, 실제 산업계에서는 높은 전류효율로 인해 붕불화욕이 선호되어 왔다. 그러나, 붕불화욕 고유의 부식성 및 폐액 처리에 있어서 환경규제로 인하여 유기술폰화욕이 붕불화욕을 대체하게 되었다. 일반적으로 반도체의 제작을 위한 Sn-Pb 솔더도금은 반도체의 조립라인에 사용되는 고속도금용과 플립칩의 솔더범프 형성을 위한 두 가지로 나눌 수가 있다. 본 논문에서는 고속도

* Corresponding author. E-mail : mkim@kml.kimm.re.kr

금용의 Sn-Pb합금도금에 대해서 다루고자 한다. Sn-Pb합금에 대한 연구로는 솔더와 Cu의 계면반응¹¹⁾ 및 금속간 화합물 형성에 따른 솔더의 특성¹²⁾ 등 10A/dm²이하의 저 전류밀도 범위에서 전해도금으로 형성된 솔더의 특성에 관한 것이 보고되고 있다⁸⁾. 그러나 10A/dm²~50A/dm² 범위의 고 전류밀도에서 전해도금시 첨가제 및 공정변수가 피막중의 불순물 함량, 합금조성, 결정 입도에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 메탄 술폰화육을 사용하여 고 전류밀도에서 첨가제 및 공정변수로 전류밀도, 온도, 교반 속도의 변화에 따른 피막의 표면형상, 피막중의 탄소 함량, 합금 조성 그리고 전류효율에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

Sn-Pb 합금도금은 표 1과 같이 메탄 술폰화육을 사용하여 육조성의 변화 및 전해조건의 변화가 피막의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 육조성은 메탄술폰산(CH₃SO₃H)과 주석 및 납의 공급을 위해 각각 메탄술폰산 주석(Sn(CH₃SO₃)₂)²⁾과 메탄

술폰산 납(Pb(CH₃SO₃)₂)²⁾을 사용하였다. 첨가제로 L-ascorbic acid(C₆H₈O₆)을 사용하여 0~2.5g/L 범위까지 변화시켰고, 주석의 산화 방지 및 착물 형성을 위한 갈릭산(C₇H₆O₅·H₂O)은 0~2.5g/L까지 변화시켰다. 도금 입자의 크기를 조절하기 위한 방법에는 여러 가지 요인이 있으나 가장 큰 영향을 미치는 입자조절제인 폴리에틸렌글리콜(PEG;H(OCH₂CH₂)_nOH) 200과 6000, 8000을 0g/L~16.9g/L까지 변화시켰다. 전해시 양극으로는 Sn80-Pb20합금을, 음극은 저탄소강을 사용하였고, 극간 거리는 5-6cm로 일정하게 유지하였다. 전류밀도는 10A/dm²에서 50A/dm²까지, 전해온도는 30°C에서 50°C까지 변화시켰다. 그리고 회분식 전해도금 장치에서 기계적 교반이 피막의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 회전전극(rotating disk electrode)을 사용하여 무교반 상태에서 최대 900rpm까지 변화시키면서 실험하였다. 실험장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. 각각의 시편은 피막내의 탄소함량 분석을 위해서 C,S 분석기(Rosemount, CSA5003)를 사용하였고, 합금의 조성분석을 위하여 EDS(Jeol, JEM5200)를 사용하였다. 그리고, 피막의 표면형상은 주사전자 현미경(Jeol, JEM5200)으로 관찰하였다.

Table 1. Bath composition and electroplating conditions

bath composition		electroplating conditions	
methane sulfonic acid (CH ₃ SO ₃ H)	150ml/L	current density	10~50A/dm ²
methane sulfonic acid tin (Sn(CH ₃ SO ₃) ₂)	135ml/L	temperature	30~50°C
methane sulfonic acid lead (Pb(CH ₃ SO ₃) ₂)	30ml/L	anode	80Sn-20Pb (4×2cm)
PEG-200 PEG-6000 PEG-8000	0~2.5g/L	cathode	low carbon steel (2×2cm)
L-ascorbic acid (C ₆ H ₈ O ₆)	0~2.5g/L	rotating speed	0-900rpm
gallic acid (C ₇ H ₆ O ₅ ·H ₂ O)	0~16.9g/L	electrode distance	5~6cm

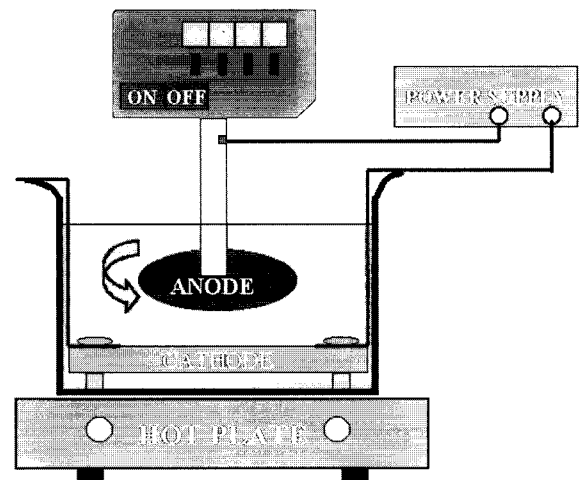


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for Sn-Pb electroplating.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전류밀도의 영향

전류밀도의 변화에 따른 주석함량의 변화는 그림 2에 나타난 바와 같이 10A/dm²일 때는 피막중의 주석함량이 93wt.%였고, 50A/dm²일 때는 75wt.%로 주석함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 전류밀도가 높아질수록 더 귀(noble)한 금속인 납이 주석보다 우선 석출되기 때문인 것으로 사료된다.¹³⁾ 그림 3은 전류밀도 변화에 따른 전류효율의 변화를 나타내었다. 전류밀도가 10A/dm²에서 50A/dm²으로 높아짐에 따라 전류효율은 최대 98.7%에서 최소 51.1%까지 현저히 감소하였다. 위의 결과는 T.Sonoda²⁾등이 글루콘산염욕에서 실험한 전류밀도의 변화에 따른 전류효율의

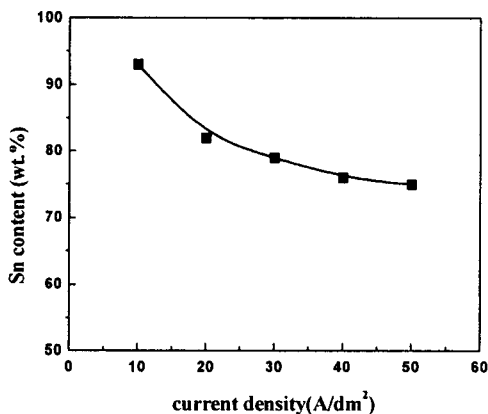


Fig. 2. The change of Sn content according to the current density.

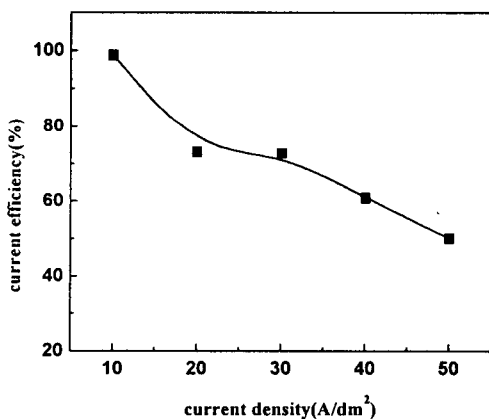


Fig. 3. The change of current efficiency according to the current density.

변화와 동일한 경향을 나타내었다.

피막 중에 존재하는 유기물의 함량은 0.05% 이하가 MIL-STD-883상의 규격이며, 도금 층 내에 존재하는 유기물인 탄소의 농도가 높아지면 솔더의 불량을 유발하는 것으로 알려져 있다.³⁾ 전류밀도의 변화에 따른 피막 중에 존재하는 탄소의 함량 변화를 살펴보면, 그림 4와 같이 전류 밀도가 10A/dm²에서 30A/dm²로 변화함에 따라 피막중의 탄소 함량은 0.006wt.%에서 0.004wt.%로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞서 보고 된 피막중의 주석함량이 100wt.%에서 60wt.%로 감소함에 따라 탄소함량이 감소하는 경향을 보이는 것과 같이, 피막중의 주석 함량의 급격한 변화에 기인한 것으로 사료된다.²⁾ 또한 전류밀도가 40A/dm²에서 50A/dm²의 고 전류밀도 범위에서는 반대로 피막중의 탄소함량이 0.004wt.%에서 0.007wt.%로 증가하였는데 이는 첨가제로 사용한 산화방지제 및 입자조절제와 반응해서 형성된 화합물이 전류밀도가 증가함에 따라 음극 주위의 확산층에 존재하는 착물 상태의 금속이온중 탄소원자가 피막 중에 공석되는 경향이 커지기 때문인 것으로 사료된다.

3.2 첨가제의 영향

1) 산화방지제의 영향

주석의 최외각 원자배치는 [Ne] 3S²3P²이다.¹⁴⁾ 따라서 2가에서 4가로의 산화가 쉽게 일어나고,

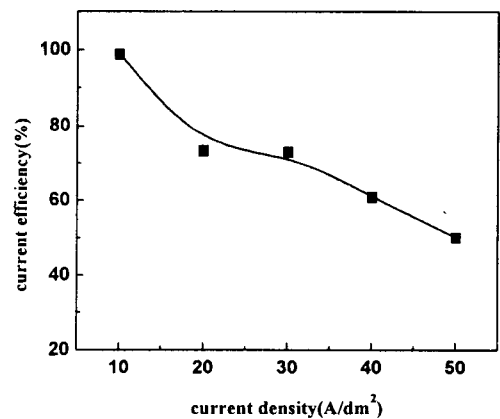


Fig. 4. The change of C content according to the current density.

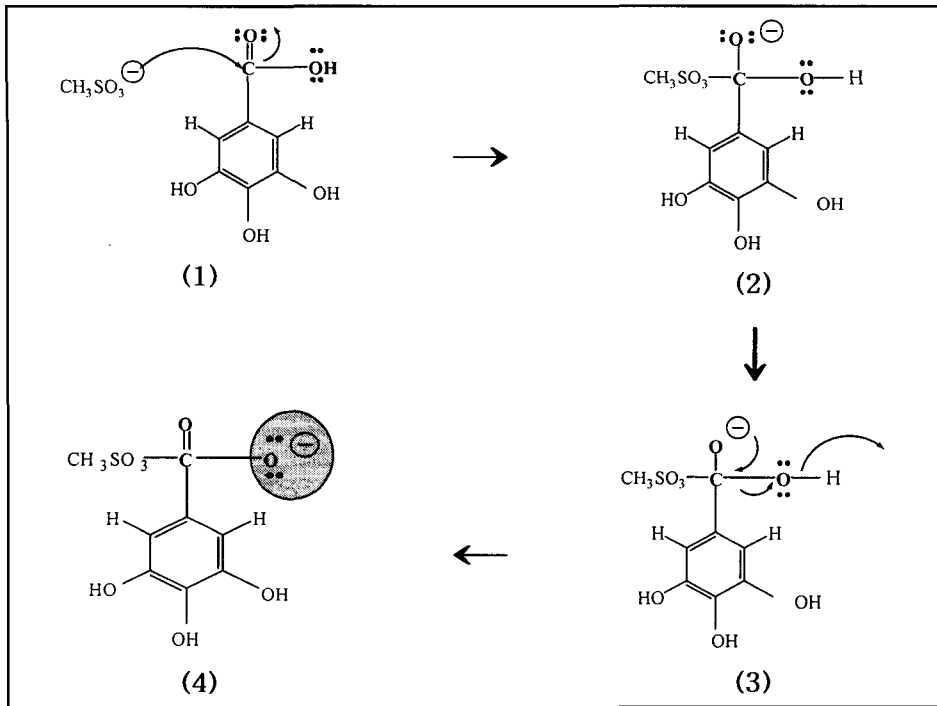


Fig. 5. The antioxidation mechanism of gallic acid on the bath.

또한 수산화물 형성으로 주석이온을 낭비하게 되어 경제적인 문제를 유발한다. 따라서 욕 중에 주석이온이 2가에서 4가로 산화되는 것을 방지하기 위하여 본 실험에서 사용한 유기시약은 갈릭산(gallic acid)이다. 산화방지의 메카니즘은 그림 5와 같이 나타낼 수 있고, (1)에서 메탄술폰산 음이온이 갈릭산(gallic acid)의 작용기인 카르복실기상에 상대적으로 전자가 부족한 탄소를 공격하여 (2)를 생성하고, 생성된 (2)는 안정화되기 위해 (3)의 과정을 거쳐 최종적으로 (4)와 같이 된다. (4)에서 산소에 존재하는 친핵체가 2가의 주석에서 4가의 주석으로 산화되는 것을 방지하는 것으로 사료된다.¹⁵⁾ 그림 6에서는 갈릭산(gallic acid)의 첨가량의 변화에 따른 피막중의 주석함량의 변화를 나타내었다. 첨가량을 0g/L~2.5g/L로 변화시켰을 때 피막중의 주석함량은 95.5wt.%~79.2wt.%로 감소하는 경향을 보였는데 이는 gallic acid가 단순히 욕중에서 주석의 산화만을 방지하는 것이 아니라 착물을 형성하여 욕중의 금속이온인 주석의 환원전위가 더 비(base)한 방향으로

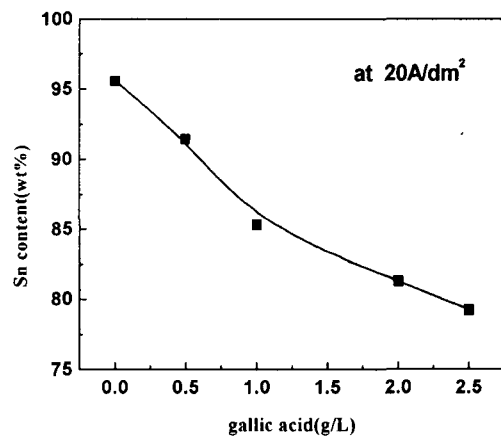


Fig. 6. The change of Sn content according to the addition of gallic acid.

변화하였기 때문이라고 사료되며, 이 결과는 Michael D.Gernon⁴⁾이 발표한 결과와 같은 경향을 나타내고 있다. 또한 위의 주석함량의 감소는 3-1에서 설명한 것과 같이 10A/dm²~30A/dm²범위에서 탄소함량의 감소에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

2) 입자조절제의 영향

주석-납 합금피막의 입자크기는 2~3μm가 최적

인데 일반적으로 솔더에서 이보다 입자가 작아지면 균열발생의 가능성이 높아지고 입자가 커지면 경도가 떨어져서 리드프레임 형성 공정에서 도금 부스러기가 많이 발생하는 문제를 유발하게 된다. 이러한 입자크기를 조절하기 위한 가장 효과적인 방법으로 첨가제에 의한 입자크기를 제어하는 방법이 있다. 따라서 본 실험에서는 첨가제로 비이온 계면활성제에 속하는 PEG-200, PEG-6000, PEG-8000 등 3종류의 유기시약을 종류 및 첨가량을 변화시키면서 피막중의 탄소함량, 전류효율, 표면형상의 변화를 살펴보았다. 첨가제의 종류 및 첨가량에 따른 음극전류효율의 변화는 그림 7과 같다. 지방족 사슬의 길이가 길어질수록 즉, 유기

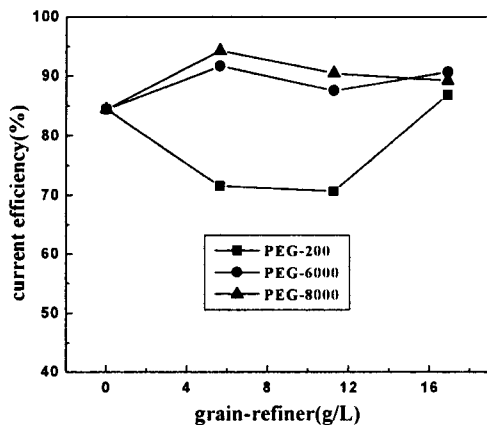


Fig. 7. The change of surface morphology on electrodeposit according to a sort of grain-refiner.

시약의 분자량이 커질수록 음극전류효율이 향상되는 경향을 나타내고 있다. 그림 8은 첨가제의 종류에 따른 결정립입도의 변화를 나타내었다. 동일한 양을 첨가하더라도 분자량 즉 지방족 사슬의 길이가 길어질수록 결정입도가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 그림 9에서는 입자 조절제의 첨가량에 따른 표면형상의 변화를 나타내었다. 0g/L~5.64g/L로 첨가량이 증가할수록 결정입도가 감소하는 경향을 나타내다가, 11.27g/L~16.9g/L로 과다 첨가함에 따라서는 오히려 결정입도가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 10은 입자조절제의 첨가량에 따른 피막중의 주석함량의 변화를 나타내었다. 0g/L~11.27g/L로 첨가량이 증가할수록 피막중의 주석함량은 87wt.%에서 79wt.%로 감소하는 경향을 나타내다가 11.27 g/L~16.9g/L로 과다 첨가함에 따라서 오히려 주석함량이 79wt.%에서 94wt.%로 급격히 증가하였다. 이는 입자조절제가 단순히 입자의 크기를 조절하는 것뿐만 아니라 주석의 함량의 변화에도 영향을 미치는 것으로 사료되며, 피막 중 주석함량이 94wt. %로 급격히 증가한 경우의 표면형상은 그림 9에서 나타낸 바와 같이 결정입도의 급격한 증가의 원인이 된다고 사료된다. 그림 11에서는 입자조절제의 종류에 따른 피막중의 탄소 함량의 변화를 나타내었다. 지방족 사슬의 길이가 길어질수록 즉 분자량이 커질수록 피막의 탄소 함량이

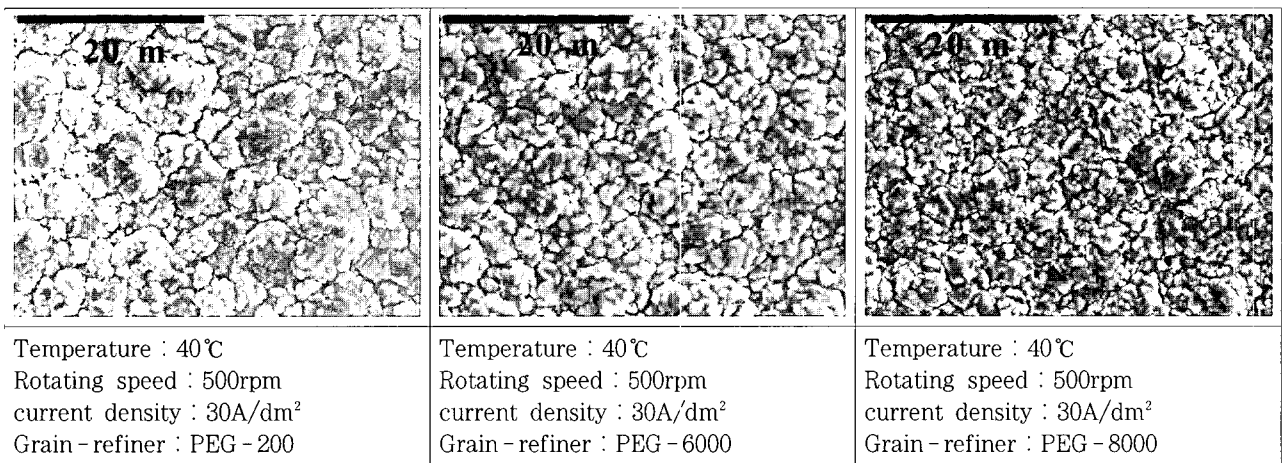


Fig. 8. The change of surface morphology on electrodeposit according to a sort of grain-refiner.

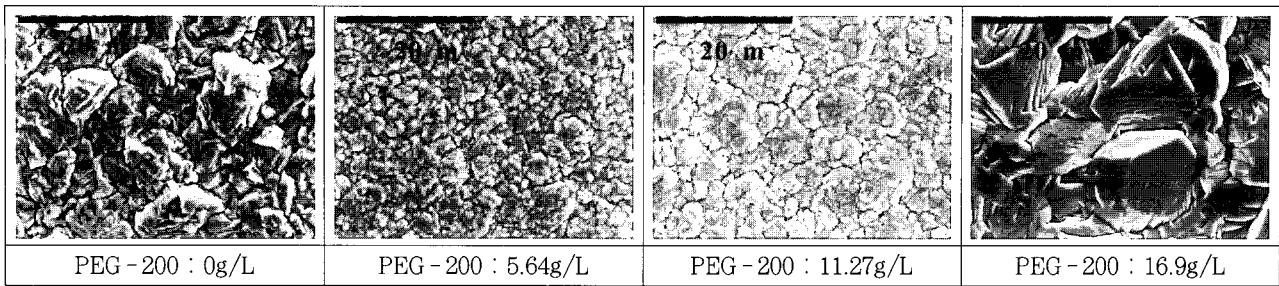


Fig. 9. The change of surface morphology in the electrodeposit according to quantity of grain-refiner (PEG-200).

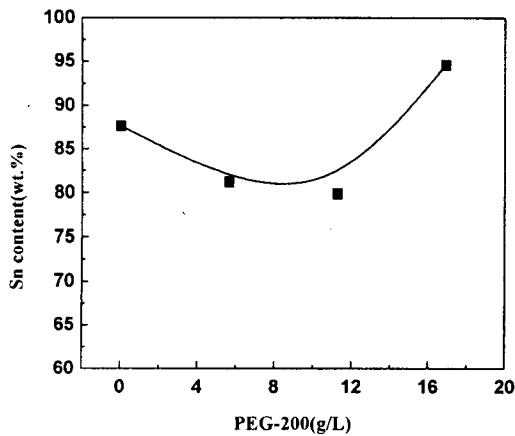


Fig. 10. The change of Sn content according to the addition of PEG-200.

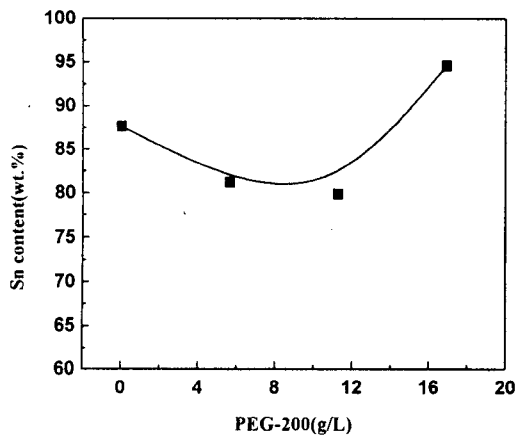


Fig. 11. The change of C content according to a sort of grain-refiner.

증가하는 경향을 나타내었고, 각각의 첨가량에 따른 피막의 탄소 함량은 처음에는 감소하다가 임계량 이상 첨가 시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 피막중의 주석 함량의 변화²⁾와, 입자조절제를 임계량 이상 첨가 시 유기물질이 금속이온과 공석하기 때문인 것으로 사료된다.

3.3 온도 및 교반의 영향

Pb-Sn 합금도금에서 이상적인 작업온도는 경제적인 면을 고려해볼 때 상온에서 전해가 가능해야 한다. 따라서 온도를 30℃~50℃로 변화시켰을 때 음극전류효율 및 피막의 탄소함량의 변화를 살펴보았다. 먼저 온도변화에 따른 음극전류효율은 변화는 그림 12와 같다. 온도가 30℃~50℃로 증가함에 따라서 음극전류효율은 46%에서 91%로 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 온도의 증가에 따라서 금속이온의 활동도가 증가한 데 기인한 것으로 사료된다. 그림 13은 온도의 변화에 따른 피막중의 탄소 함량의 변화를 나타내었다. 온도가 30℃에서 50℃로 증가함에 따라서 탄소의 함량은 0.009wt.%에서 0.004wt.%로 감소하는 경향을 나타내었다.

회분식 전해도금 장치에서 기계적인 교반이 피막의 합금조성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 무교반 상태에서 회전전극장치를 적용해서 최대

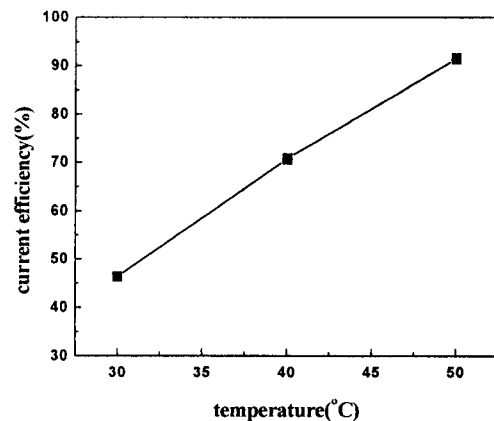


Fig. 12. The change of current efficiency on the cathode according to the temperature.

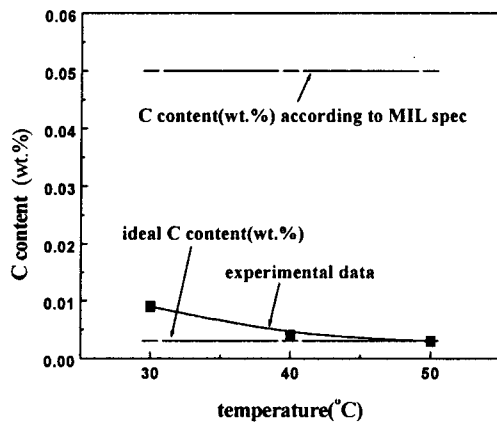


Fig. 13. The change of C content according to the temperature.

900 rpm까지 변화시키면서 합금의 조성변화를 알아보았다. 그림 14에 나타난 것과 같이 기계적인 교반에 따른 합금조성의 변화는 그 효과가 미약하였다. 이는 Evans⁵⁾ 등이 연구한 액 교반의 효과가 피막의 합금조성에 미치는 영향을 조사한 것과 같은 경향을 나타내었다.

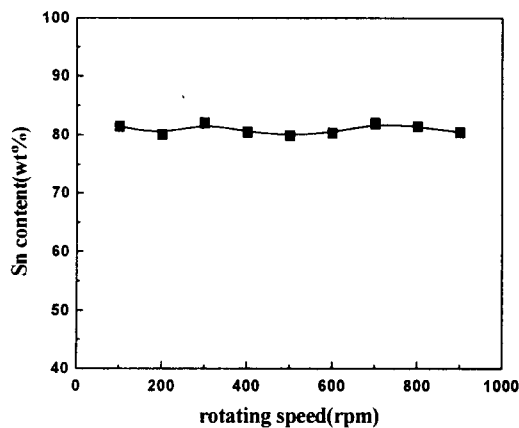


Fig. 14. The change of Sn content according to the rotating speed.

4. 결 론

메탄 슬픈화육을 사용한 Pb-Sn 합금도금에서 첨가제 및 공정조건의 변화가 피막의 특성에 미치는 영향은 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 전류밀도가 증가함에 따라 피막중의 주석함량은 감소하는 경향을 나타내었고, 전류효율은 급

격히 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 피막중의 탄소함량은 10A/dm²~30A/dm²의 범위에서는 감소하는 경향을 나타내고, 40A/dm²~50A/dm²의 고 전류밀도 범위에서는 전류밀도가 증가할수록 피막중의 탄소 함량이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

2) 욕 중 주석이온의 산화를 방지하기 위해 사용한 갈릭산(gallic acid)를 0g/L~2.5g/L로 변화시켰을 때 피막중의 주석함량은 95.5wt.%~79.2wt.%로 감소하는 경향을 나타내었다. 입자조절제인 PEG는 동종의 경우 유기시약의 지방족 사슬의 길이가 길어질수록 음극효율이 향상되었고, 결정입도는 첨가량을 0g/L~5.64g/L로 변화시켰을 때 감소하다가 11.27g/L~16.9g/L로 과다 첨가시 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

3) 온도 및 액 교반의 영향은 온도가 30°C~50°C로 증가함에 따라 효율은 46%~91%로 급격히 증가하였고, 피막의 탄소함량은 0.009wt.%~0.004 wt.%로 감소하는 경향을 나타내었다. 회전전극을 적용한 회전속도의 변화는 합금 조성의 변화에 그 효과가 적은 것으로 나타났다.

참고문헌

1. J. S. Groff, U.S.Patent, 1364051 (1920).
2. T. Sonoda, H. Nawafune, S. Mizumoto, *Plat & Surf. Finishing*, 82 (1995) 66.
3. 표면기술 workshop, (2002) 33.
4. Ichael. D. Gernon, U.S.Patent, 529612(1993).
5. J. Evans, *Electroplat. & Met. Finishing*, June (1972) 29.
6. A. A. Wattson, AES 9th Symp. of Plating in Electronics Ind., Feb (1982) 16.
7. J. P. Langan, *Plating & Surf. Finishing*, 70 (1983) 21.
8. S. Matsumoto, Y. Nakano, D. Hujinai, Japan Patent, J1194196 (1986).

9. T. Sonoda, H. Nawafune, S. Mizumoto, J. of Surface Finishing of Japan, 41 (1990) 922.
10. Y. N. Sadana, Z. H. Zhang, Surface & Coating Tech., 34 (1988) 609.
11. K. N. Tu, Acta Metall., 21 Apr (1973) 347.
12. D. R. Fresr, S. N. Burchett, H. S. Morgan, J. H. Lau, The Mechanics of Solder Alloy Interconnection, 61 (1994).
13. 이홍로, 표면공학, 형설출판사, (1997) 38.
14. 전무진, 정영근, 최진호, 無機化學, 汎韓書籍株式會社, (1996) 43.
15. Francis A. Carey, Richard J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, Plenum Press, New York (1983) 43.