

Immersion gold 층의 결함 메카니즘 연구

이동준* · 최진원 · 조승현

삼성전기(주) 중앙연구소

Study on the Defect Mechanism of Immersion Gold Layer

Dong-Jun Lee*, Jin-Won Choi and Seung-Hyun Cho

Corporate R&D institute, Samsung Electro-Mechanics Co., LTD., Suwon, 443-803

초 록: ENIG 층의 결함구조를 이해하고자 immersion gold 층의 결함을 TEM 분석을 이용하여 분석하였다. 세가지 다른 종류의 금도금액을 통하여 immersion gold 층을 얻은 후 습식적으로 TEM 시편을 만들어 이를 비교하였다. 이를 통해 immersion gold 도금액의 종류에 의하여 도금막의 결함구조는 크게 영향을 받음을 확인할 수 있었다. 즉, 시안형 치환형 금도금 액을 이용하여 얻은 immersion 금도금 층인 경우에는 결정계면을 따라서 결함들이 집중적으로 존재함을 관찰할 수 있었다. 반면 유기환원제를 도금액에 첨가한 시안형 부분환원형 금도금 액을 이용하여 얻은 immersion 금도금 층인 경우에는 grain boundary를 따라 존재하는 공극은 사라졌지만 5~20 nm 크기의 구형의 공극이 결정계면, 결정내를 상관하지 않고 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이에 비하여 아황산형 치환형 금도금 액을 사용하여 얻어진 금도금 층에서는 이러한 결함들이 거의 사라지는 것을 관찰할 수 있었다.

Abstract: Investigation on immersion gold layers was carried out using TEM analysis for the purpose of understanding the defect of immersion gold layer. The immersion gold layers prepared with three different types of baths were observed. The results showed that the defect structure of immersion gold layer is strongly dependent on the types of gold baths. Spherical defects of average 10 nm size were located along the grain boundaries for the specimen formed at $\text{KAu}(\text{CN})_2$ bath containing no reducing agent. In the case of the specimen processed at $\text{KAu}(\text{CN})_2$ bath containing a reducing agent, the spherical defects of 5-10 nm size were distributed randomly in grains as well as at grain boundaries. However, such defects disappeared almost completely when $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ bath was used to fabricate an immersion gold

Keywords: ENIG, immersion gold, discoloration, solder joint, reliability

1. 서 론

최근 전자제품이 초박형, 고성능, 다기능화 됨에 따라 사용되는 디바이스의 입출력 단자수가 급격히 증가하고 있는 추세이다. 이에 따라 디바이스 패키징의 경우 기관과 디바이스를 Au 와이어를 사용하여 연결하는 BGA (Ball Grid Array) 패키지에서 더 많은 입출력 단자수를 채용하기 위하여 디바이스 표면에 미세 솔더 범프를 형성하여 기관

에 접합시키는 FC-BGA (Flip Chip Ball Grid Array) 패키지로 변화하고 있다. 특히 CPU (central processing unit), Chipset 및 GPU (graphic processing unit) 등과 같이 초고속, 대용량의 정보를 처리하는 디바이스에 flip chip의 적용이 증가함에 따라 최소 회로 선폭이 20 μm 미만의 미세 고밀도 패키징 기관의 사용이 점차 증가하고 있는 추세이다. 이러한 변화와 함께 반도체 패키지용 기관의 표면처리 의 경우에는 ENIG (Electroless Ni and Immersion

*Corresponding author

E-mail: jinwonfc.choi@samsung.com

Gold), DIG (Direct Immersion Gold), OSP (Organic Solderability Preservative) 등이 전해니켈/금도금과는 달리 기판에 회로를 형성시킬 때 도금을 위한 배선이 필요 없기 때문에 고집적 회로에 적합한 표면처리 방법으로 널리 적용하고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히 ENIG는 FC-BGA 패키징 공정과 같이 flip chip 및 수동소자 실장, 패키지 연결 단자인 솔더 볼 실장 등의 반복적인 reflow에도 안정적이며 균일한 도금 두께를 형성시킬 수 있기 때문에 가장 널리 받아들여지고 있는 표면처리방법이다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 ENIG 표면처리법은 솔더링 후 솔더와 무전해니켈층 간의 취성파괴 및 ENIG 표면변색 등의 문제점이 보고되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 특히 Immersion gold 공정 중의 심한 corrosion 으로 인한 black pad 현상은 솔더 결합 신뢰성을 크게 저하시켜 외부응력 전달시 솔더와 무전해 니켈층간의 취성파괴의 주요한 원인으로 알려져 있다.⁶⁻⁸⁾ 또한 ENIG 층 형성 후 이후 공정에서 발생하는 ENIG 표면 변색은 패키징 공정에서 사용되는 광학 설비의 인식 에러, Au 와이어의 lift, 솔더 볼 missing 등 제조 공정 및 제품 신뢰성에 치명적인 불량을 일으키는 원인이 되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 이처럼 ENIG 층의 부식특성은 제품의 신뢰성, 패키징 공정 진행 등에 직접적인 영향을 미치고 있는 인자이나 무전해 니켈층 내의 P 함량 및 Immersion gold 층의 다공성 등과의 밀접한 관련성이 있는 것으로만 알려져 있을 뿐 현재까지는 깊이 있는 연구가 되어 있지 않은 상태이다.^{9,12,13)}

특히 Immersion gold process 도중, 형성되는 black pad 등의 현상을 최소화하기 위하여 Immersion gold 공정을 개선하는 노력이 진행되고 있으며 아황산형의 환원형 금도금 등의 새롭게 변형된 Immersion gold 도금액의 개발을 통하여 Immersion gold 층의 다공성을 감소시켜 솔더결합 신뢰성 향상 및 ENIG 층의 내식특성 향상을 꾀하고자 하고 있다.¹⁴⁾ 그러나 Immersion gold 층의 다공성에 대한 중요성에도 불구하고 이에 대한 평가방법은 전기화학적 방법^{9,13)} 이외에 특별히 제시된 방법이 없어 이에 대한 연구가 대단히 미흡한 상태에 있다. 여기서는 TEM 분석을 이용한 Immersion gold 도금 막 조직의 결합구조 특성 분석의 방법을 제시하였으며 이를 통하여 ENIG 층의 표면 변색의 반응기구에 대하여 살펴보았다. 또한 TEM 분

석을 사용하여 Immersion gold 도금 조의 종류에 따른 금도금 막의 결합구조에 미치는 영향에 대하여도 함께 알아보았다.

2. 실험방법

본 연구에서는 ENIG 방법으로 표면처리 한 FC-BGA용 기판제품을 사용하여 금도금 층의 피막을 얻었다. ENIG 층의 무전해 니켈 층과 (5~8 wt%)와 Immersion gold 층은 각각 6~8 μm 과 0.05~0.08 μm 두께로 형성하였으며 두께는 XRF (X-Ray Fluorescence) 를 사용하여 측정하였다.

Immersion gold 도금 층은 표 1과 같은 조건으로 3가지 종류의 도금층을 얻은 후 TEM 시편을 얻었으며 Plain view로 도금 막을 관찰하였다. TEM 분석시 공극관찰을 위하여 STEM 모드와 BF 모드의 방식을 이용하여 관찰하였다. 플라즈마 처리는 2단계로 구성되어 있으며 1단계에서는 CF_4/O_2 플라즈마를 400 watt, 270 SCCM에서 270초 처리하였으며 2단계에서 O_2 플라즈마를 마찬가지로 400 watt, 270 SCCM에서 270초의 조건으로 처리하였다. 순수세정 후 ENIG 표면을 3배 현미경 등을 이용한 육안검사를 실시하여 정상제품과 변색제품을 분류 하였다. 변색 발생의 원인을 규명하기 위하여 단위공정 별로 변색발생 공정을 파악하였으며 ENIG 표면에 발생된 변색을 XPS, SEM 등을 이용하여 표면구조를 분석하였다.

3. 결과 및 토의

ENIG 층의 표면 변색은 간략히 발생 원인에 따라 크게 유기물질 오염, 표면 산화, 표면 조도 등으로 나눌 수 있다. 유기 물질 오염에 의해 발생되

Table 1. Main ingredient and working condition for three kinds of immersion gold baths.

Bath	A	B	C
Salt	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$
pH range	5.0~5.5	7.0~7.5	7.0~7.5
Temperature (C degree)	85	85	80
Reduction agent	No	Yes	No

는 변색은 공정 중 ENIG 표면이 유기 물질에 오염되어 열처리 공정이 진행되면서 붉거나 검게 보이는 현상으로 유기물이 솔더볼과 ENIG간의 반응을 방해하기 때문에 솔더 접합부를 취약하게 한다. 반면 표면 조도에 의한 변색은 유기오염과 표면 산화에 의한 변색과는 달리 무전해 니켈층의 이상 성장에 따른 불균일한 표면 조도에 외관으로는 ENIG 표면이 육안검사 시 검게 보이지만 솔더링 공정에는 영향을 미치지 않는다. 또한 ENIG 산화에 의한 변색은 ENIG 표면이 산화물 때문에 빛이 산란되어 붉게 보이는 현상으로 심한 경우에는 산화물의 존재로 인하여 솔더와 wetting 되지 않거나 솔더링을 위해 강한 플럭스가 요구되는 경우도 있다.^{10,11)} 그림 1에서 3가지 상기에 묘사한 변색의 종류에 대한 예를 나타내었다.

그림 2의 유기오염에 의한 변색의 경우에는 제품진행과정 중 유기물 오염 혹은 충분하지 않은 수세공정에 의하여 발생되는 것으로 이해되고 있으며 CF₄ 및 O₂ 가스를 이용한 약한 플라즈마 처리를 실시하는 경우, 표면 유기물질이 제거되는

것을 확인할 수 있었다. 이에 비하여 그림 3의 산화물에 의한 표면 변색의 경우에는 플라즈마 처리 등의 건식 cleaning process 후에도 변색이 제거되지 않는 것을 관찰할 수 있다. ENIG 층의 표면에 존재하는 원소의 정보를 얻기 위하여 5 KeV의 약한 에너지 빔을 이용하여 EDS 분석을 실시한 경우, 변색 부위 표면이 정상 부위에 비해 더 많은 Ni와 O가 검출되는 것을 관찰할 수 있다. 그림 3에 SEM 및 EDS 분석결과를 나타내었다. 그림 4는 변색 불량 제품의 XPS 표면분석결과로써 SEM/EDS의 결과와 같이 Ni 산화물이 ENIG 표면에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 표면에 2가와 3가의 니켈 산화물이 존재함을 확실히 알 수 있으며 C와 Si의

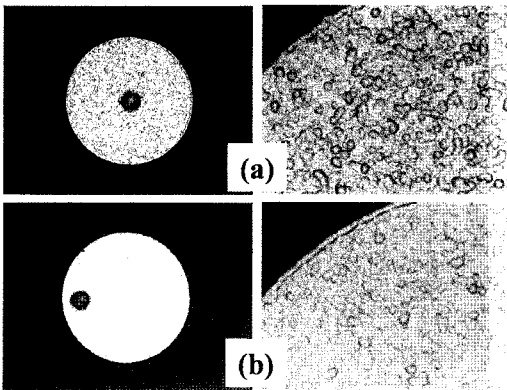


Fig. 1. (a) Discolored ENIG layer pad due to the abnormal electroless Ni growth(b) Normal ENIG layer pad.

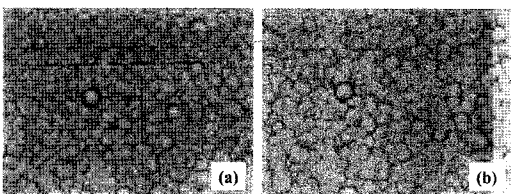


Fig. 2. Discolored ENIG layer due to organic contamination (a) As received (b) after plasma treatment.

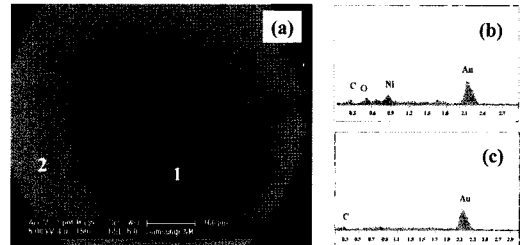


Fig. 3. Discolorations due to Ni oxides/hydroxides on top of ENIG surface (a) SEM image of discolored ENIG pad (b) EDS at point 1 (c) EDS at point 2.

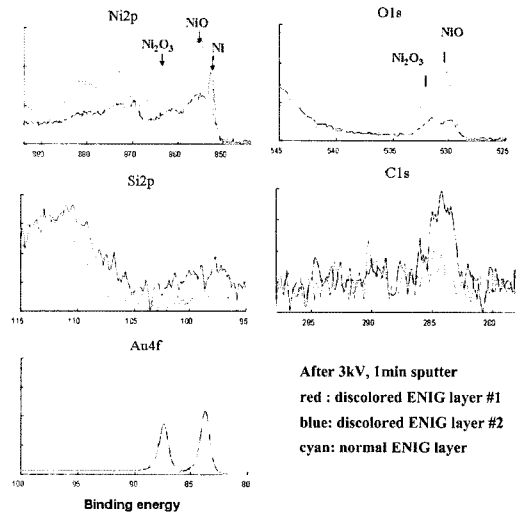


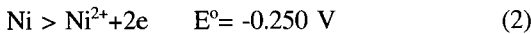
Fig. 4. XPS analysis on the discolored ENIG layers due to the oxidation on ENIG surface and the normal ENIG layer.

원소의 함량이 정상의 표면에 비하여 낮거나 비슷한 수준인 것으로 보아 유기물에 의한 변색이 아님은 확실히 알 수 있다. 또한 표면의 낮은 Au 원소의 함량은 상대적으로 니켈 산화물의 양이 높았기 때문인 것으로 여겨진다.

변색 발생 공정을 파악하기 위하여 각 공정 단위 진행 후 육안 검사 결과 수세 공정 후에 변색 발생이 심함을 알 수 있었다. 특히 변색 발생 지점이 수세 후 상대적으로 충분한 건조가 이루어지기 힘든 부위와 일치하는 점으로부터 변색발생은 전기화학반응의 일종인 무전해 니켈 층의 부식반응 과정임을 암시한다.



상온에서는 증류수인 경우, 대략 8~10ppm 정도의 용존산소를 포함하므로 위의 반응식은 증류수로 세정 후 충분한 건조가 이루어지지 않았을 때 제거되지 않은 수막으로 인하여 발생이 예상되는 환원반응은 상기의 식 (1)의 반응이다. 위의 반응은 용존산소가 금도금 층을 투과하지 않고 immersion gold 도금 층 표면에서도 일어날 것으로 사료된다. 금속니켈에서 방출된 전자가 금도금 층을 통하여 쉽게 전달되어 산소환원반응에 이용될 것이기 때문이다. 따라서 ENIG 표면의 pH는 식 (1)의 반응이 증가할수록 또한 수막 층내의 수분량이 증발할수록 증가할 것으로 사료된다. 위의 환원반응에 대응하여 발생하는 산화반응은 식 (2)와 같을 것이다.



즉, 금도금층 하부에 존재하는 무전해 니켈층 표면에서 하기의 산화반응이 발생하고 발생한 2가의 니켈 이온이 약 60~80 nm 두께의 immersion 금도금 층을 통과하여 확산하여 표면의 높은 농도의 OH와 반응하여 니켈 수산화물 혹은 산화물 등을 형성할 것으로 여겨진다. 위의 산화반응이 진행되기 위해서는 물 혹은 전해액이 니켈표면과 접촉이 되어 있어야 식 (2)의 반응 및 이후의 확산반응이 가능할 것으로 사료된다. 따라서 위의 반응기구 하에서 ENIG 층 위의 변색에 영향을 미치는 것은 크게 무전해 니켈 층의 내식특성과 금도금 층의 구조가 얼마나 많은 공극 등의 많은 결함을 가진 구조이냐의 두 가지 인자에 의함을 알 수 있다. 먼

저, 무전해 니켈 층의 내식 특성은 특히 무전해 니켈 층 내의 인함량과 많은 연관이 있음은 널리 알려져 있다. 즉 무전해 니켈 도금 공정 중 환원제로 사용되는 차아린산 (H_2PO_2^-)이 부반응에 의하여 일부가 P의 형태로 무전해 니켈에 공석되며¹⁵⁾ 니켈 내 P의 함량에 따라 9 wt% 이상의 경우를 고인(高燐), 5~8 wt%를 중인(中燐), 4 wt% 미만을 중인(中燐) 무전해 니켈이라고 한다. 이러한 P 함량이 증가할수록 내부식성이 증가함은 잘 알려져 있다.^{12,16)} 이에 비하여 금도금 층의 다공성 등 금도금층의 결함구조에 대하여는 연구가 매우 미흡한 실정이다. 금도금 층의 다공성을 평가하기 위하여 전기화학방법으로 평가하는 방법이 있으나 이 경우에 기저금속인 무전해 니켈층의 인함량 등에 의해 평가결과에 영향을 줄 수 있으며 또한 Immersion gold 도금 층의 표면조도 등에 의한 실질적인 표면

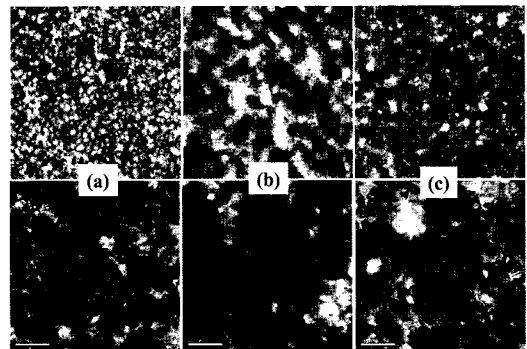


Fig. 5. STEM images and BF TEM images of immersion gold layers prepared with (a) substitutional and CN-typed immersion gold bath, (b) partial reducible and CN-typed one and (c) substitutional and SO₃-typed one.

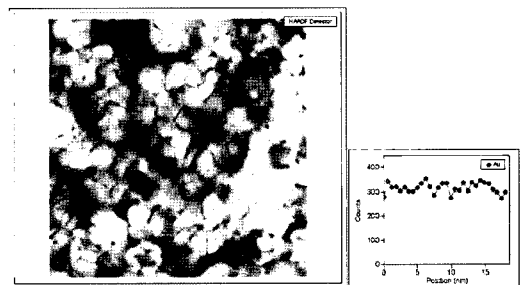


Fig. 6. STEM images and EDS of immersion gold layers prepared with substitutional and CN-typed immersion gold bath.

적의 증가 및 도금막의 두께 등에 의하여 결과가 달라질 수 있어 정확한 결합구조를 파악하는 데는 한계가 있다.

여기서는 직접적으로 금도금 층의 다공성 등의 결합 구조를 확인하기 위하여 TEM 분석을 이용하였다. 그림 5~7 에서 나타냈듯이 Immersion 금도금 층 내에 공극 등의 결합이 존재함을 알 수 있다. 특히 이러한 공극 등의 결합은 Immersion 도금액의 종류에 매우 크게 영향을 받음을 확인할 수 있다. 즉 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 이 주된 액조성을 이루고 있는 시안형 치환형 금도금액의 경우에는 결정계면을 따라서 공극이 형성되어 있으며 또한 약 10 nm 내외의 원형의 void 가 결정계면을 따라서 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었으며 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 에 유기 환원제가 들어가 있는 시안형 부분치환형 금도금액인 경우에는 결정계면을 따라서 존재하던 공극은 거의 사라졌으나 약 20 nm 크기의 원형 공극이 상당수가 결정 내에 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이에 비하여 아황산금 이 주된 액조성을 이루

는 아황형 치환형 금도금액인 경우에는 10 nm 이내의 공극은 관찰되었으나 그 결합수가 현격히 줄어들음을 알 수 있다. 시편 준비 과정 중의 오염 등의 과정을 확인하기 위하여 EDS 분석을 실시하여 특별한 이물질은 관찰되지 않았음을 확인할 수 있었다. 이로부터 아황산형 치환형 immersion gold 도금 조에서 얻어지는 금도금 막이 시안형 부분환원형 immersion gold 도금액 혹은 시안형 치환형 Immersion gold 도금 조에 의하여 얻어지는 금도금 조에 비하여 결합이 훨씬 적고 치밀한 금도금 막이 형성됨을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 산화에 의한 ENIG 표면변색에 미치는 인자로서 Immersion gold 도금 막의 결합 구조를 TEM 분석을 통하여 살펴보았으며 하기와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 산화에 의한 ENIG 층의 표면변색은 표면에 니켈 수화물 혹은 산화물에 의하여 발생한다.

(2) Immersion gold 층의 결합구조는 금도금액의 종류에 의하여 크게 영향을 받는다. 시안형 치환형 Immersion gold 도금액인 경우에는 결정계면을 따라서 공극이 연결되어 있으며 또한 10 nm 이내의 원형의 공극이 결정계면 위로 존재함을 관찰할 수 있다. 또한 시안형 부분환원형 Immersion gold 도금액인 경우에는 결정내에 20 nm 이내의 많은 수의 공극이 존재하며 아황산형 치환형 Immersion gold 도금액인 경우에는 결합이 크게 줄어든 매우 적은 수의 10 nm 이내의 공극이 존재함을 알 수 있다.

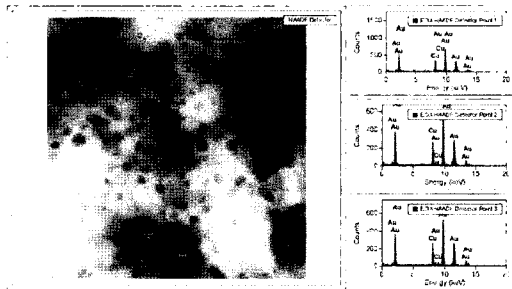


Fig. 7. STEM images and EDS of immersion gold layers prepared with partial reducible and CN-typed immersion gold bath.

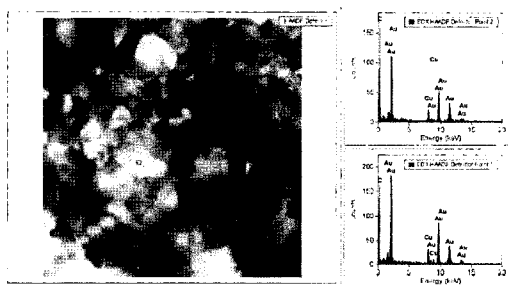


Fig. 8. STEM images and EDS of immersion gold layers prepared with substitutional and SO_3 -typed immersion gold bath.

참고문헌

1. R.J.Coyle, D.E.H. Popps, A. Mawer, D.P. Cullen, G.M. Wenger and P.P. Solan, "The effect of modifications to the nickel/gold surface finish on assembly quality and attachment reliability of a plastic ball grid array", IEEE Trans. Comp. Pkg. Technol., 26(4), 724 (2003)
2. A. Bansal, S. Yoon, J. Xie, Yuan Li and V. Mahadev, "Comparison of substrate finishes for flip chip packages", Proc. Electro. Comp. Technol. Conf., Vol. 1, 30 (2005)
3. D.Chang, F. Bai, Y.P. Wang and C.S. Hsiao, "The

- study of OSP as reliable surface finish of BGA substrate”, Proc. Electro. Pkg. Technol. Conf., 149 (2004)
4. G.V. Periasamy, V. Kripesh, Tung Chih-Hang and Loon Aik Lim, “Wire bonding on a novel immersion gold capped copper metallized integrated circuit”, Proc. Electro. Comp. Technol. Conf., Vol. 1, 358 (2004)
 5. P. Gupta, R. Doraiswami and R. Tummalala, “Effect of intermetallic compounds on reliability of Sn-Ag-Cu flip chip solder interconnects for different substrate pad finishes and Ni/Cu UBM”, Proc. Electro. Comp. Technol. Conf., Vol. 1, 68 (2004)
 6. R.F. Champaign, J.A. Roepsch JA, “Afraid of the Dark?”, Circuit Assembly, Vol. 1, 22 (2003).
 7. N. Biunno, “A Root Cause Failure Mechanism for Solder Joint Integrity of Electroless Nickel / Immersion Gold Surface Finishes”, Proc. IPC EXPO Conf., S18-5-1 (1999)
 8. D.Goyal, T. Lane, P. Kinzie, C. Panichas, K. M. Chong and O. Villalobos, “Failure mechanism of brittle solder joint fracture in the presence of electroless nickel immersion gold (ENIG) interface”, Proc. Electro. Comp. Technol. Conf., 782 (2002)
 9. C. K. Meng, T. S. Selvamuniandy and C. Gurumurthy, “Discoloration related failure mechanism and its root cause in Electroless Nickel Immersion Gold (ENIG) Pad metallurgical surface finish”, Proc. IPFA Conf., 229 (2004)
 10. D. Cullen, “Overview and Resolution of Electroless Nickel Immersion Gold Failure Modes”, Proc. IPC Printed Circuits Expo Conf., S18-5 (1998)
 11. P. Johnson, Z. Mei, A. Eslambolchi and M. Kaufmann, “Acceptability and Monitoring Tests for Electroless Finish Quality on Laminate Substrates”, Proc. SemiCon West Conf., G1-9(1999)
 12. K. Johal, H. Roberts, S. Lamprecht and H.J. Schreier, “Impacts of Bulk Phosphorous Content of Electroless Nickel Layers to Solder Joint Integrity and Their Use as Gold- and Aluminum Wire Bond Surfaces”, J. SMT, 17 (2), 18 (2000)
 13. A. Sargent, J. Konrad and J. Collura, “Corrosion Resistance of ENIG: An Improved Immersion Gold Process”, J. CircuiTree, 25 (2003)
 14. J.G. Gaudiello, “Autocatalytic gold plating process for electronic packaging applications”, Proc. Electro. Comp. Technol. Conf., 534 (1995)
 15. W. Riedel. Electroless Nickel Plating, ASM, Ohio, 1991.
 16. A. Bai, P.Y. Chuang, C.C. Hu, “The Corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media”, J. Mater. Chem. Phys, 82, 93 (2003)