



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 6, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.6.235>

금 합금 도금층의 접촉저항에 미치는 합금원소의 종류 및 Thermal Aging의 영향

이지웅, 손인준*

경북대학교 금속신소재공학과

Effect of Alloying Elements and Thermal Aging on the Contact Resistance of Electroplated Gold Alloy Layers

Jiwoong Lee, Injoon Son*

Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received November 25, 2013 ; revised December 2, 2013 ; accepted December 5, 2013)

Abstract

In this study, the effects of alloying elements and thermal aging on the contact resistance of electroplated gold alloy layers were investigated by surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The contact resistance of Au-Ag alloy was lower than that of Au-Ni or Au-Co alloy after thermal aging. The XPS results show that nickel and oxygen present as nickel oxides such as NiO and Ni₂O₃ on the surface of gold layers after thermal aging. The increase in the contact resistance after thermal aging is attributable to the nickel oxide layer formed on the surface of the gold layers. The content of nickel diffused from the underlayer during the thermal aging was high in the order of Au-Co, Au-Ni and Au-Ag alloy because the area of grain boundary was large in the order of Au-Ag, Au-Ni and Au-Co alloy.

Keywords : Contact resistance, Nickel diffusion, Au-Ag alloy, Au-Co alloy, Au-Ni alloy, Thermal aging

1. 서 론

금 합금 도금층은 우수한 내식성 및 낮은 접촉저항을 가지기 때문에 커넥터(connector), 인쇄회로기판(PCB) 등과 같은 전자부품의 접속 단자부에 널리 적용되고 있다¹⁻³⁾. 높은 접속신뢰성으로 전자부품들을 서로 연결시키기 위해서는 접속 단자부가 주어진 환경에서 일정하며 낮은 접촉저항을 가지는 것이 요구된다. 이러한 접속 단자부에 적용되는 금 합금 도금층의 접촉저항은 첨가 합금원소의 종류, 용융 솔더와 전자부품을 고정시키는 표면실장공정(surface mounting process)에서 받는 thermal aging의 온도와 시간, 모재인 동(copper)과 금 합금 도금층 사이에 적용되는 하지 도금층의 종류에 따라서

크게 변화된다^{4,6)}. 금 도금층의 합금 원소로서는 주로 니켈과 코발트가 사용되고 있으며, 금 합금 도금층의 접촉저항과 같은 전기적 특성은 합금원소의 종류 및 함량에 따라서 변화될 수 있다. 또한, 표면실장공정에서 도금층에 가해지는 thermal aging에 의해서 금 합금 도금층 표면에서 합금원소가 산화되거나, 하지 도금층 원소의 표면확산이 발생하여 접촉저항이 증가된다고 보고되고 있으며⁷⁻¹⁰⁾, 이러한 접촉저항의 증가는 thermal aging의 온도와 시간에 따라서 크게 변화될 것으로 예상된다. 최근, 표면실장공정에서 기존의 유연솔더보다 융점이 약 50°C 정도 높은 무연솔더를 사용하게 됨으로서 thermal aging의 온도가 증가하였으며, 그리고 전자부품의 고밀도화로 인하여 표면실장공정의 횟수가 증가하여 thermal aging의 시간 또한 늘어나게 되었다. 하지만, 금 합금 도금층의 접촉저항에 미치는

*Corresponding author. E-mail : ijson@knu.ac.kr

합금원소의 종류 및 thermal aging의 영향에 관한 연구는 거의 보고되지 않았으며, 또한 접촉저항 변화의 요인에 대해서도 불명확한 점이 많다¹¹⁻¹³⁾.

따라서 본 연구에서는 합금원소로 니켈, 코발트 및 은을 사용하여 금 합금 도금층을 제작하여, 금 합금 도금층의 접촉저항에 미치는 thermal aging의 영향을 조사하였다. 또한, 금 합금 도금층의 접촉저항이 합금원소의 종류 및 thermal aging에 의해서 변하는 요인을 조사하기 위해서 X선광전자분광기(XPS)를 사용하여 표면분석을 실시하였다.

2. 실험방법

전기 도금법을 이용하여 표면적이 0.002 m^2 인 동판 위에 하지 도금층으로서 니켈을 약 $2 \mu\text{m}$ 도금한 다음, 그 위에 금 합금 도금층을 약 $0.1 \mu\text{m}$ 형성시킨 시편을 제작하였다. 하지 니켈 도금전의 동판의 전처리로서 시편의 알카리 탈지제(ACE-CLEAN, Okuno)를 사용하여 초음파 탈지(50°C 에서 1분), 음극 전해탈지(50°C , 300 A/m^2 에서 1분)를 실시한 후, 산세(5 vol% 황산용액에서 1분)를 실시하였다. 표 1에 니켈 도금액 조성 및 전해조건을 나타내었다. 니켈도금액은 Watt욕을 기본조성으로 하였으며, 유기광택제 및 계면활성제로 각각 benzaldehydesulfonic acid sodium salt와 sodium lauryl sulfate를 사용하여, 균일한 광택외관을 가지는 니켈 도금층을 얻을 수 있었다. 금 합금 도금은 potassium gold cyanide와 구연산염 기본조성으로 하여, 합금원소로서 은, 니켈, 코발트를 첨가하여 정전류 전해법으로 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금 도금층을 형성시켰다. 표 2에 금 합금 도금액 조성 및 전해조건을 나타내었다. 금 합금 도금층 중의 합금원소의 함량은 왕수 또는 시편의 금 박리액에 금 합금 도금층을 용해시킨 다음, ICP-OES(2100DV,

Table 1. Composition of nickel plating solution and electrolytic conditions

Nickel sulfate	0.890 M
Nickel chloride	0.168 M
Boric acid	0.647 M
Benzaldehydesulfonic Acid Sodium Salt	14.4 mM
Sodium lauryl sulfate	0.347 mM
pH	4.0
Current density	300 A/m^2
anode	S-nickel
Temperature	328 K
Agitation	500 rpm with magnetic stirrer

Table 2. Composition of gold alloy plating solutions and electrolytic conditions

	Au-Ag alloy	Au-Co alloy	Au-Ni alloy
Potassium gold cyanide	0.03 M	0.030 M	0.030 M
Citric acid	0.29 M	0.29 M	0.29 M
Potassium citrate	0.37 M	0.37 M	0.37 M
Potassium silver cyanide	4.6 mM	-	-
Cobalt sulfate	-	8.5 mM	-
Nickel sulfate	-	-	8.5 mM
pH	7.5	4.2	4.2
Current density	50 A/m^2		
anode	Pt/Ti mesh		
Temperature	313 K		
Agitation	500 rpm with magnetic stirrer		

Perkin Elmer)를 사용하여 분석하였다. 표 2의 조성 및 전해조건에서 제작된 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금 도금층 중의 합금원소 Ag, Ni, Co의 함량은 각각 13.37 wt.%, 0.14 wt.%, 0.15 wt.%이었다. 니켈 및 금 합금 도금층의 두께는 형광X선 도금두께측정기(XDLM-C4, Helmut Fisher)를 사용하여 측정하였다.

금 합금 도금 시편의 thermal aging은 대기 중에서 PID(proportional integral derivative) 제어방식의 핫플레이트를 사용하여, 무연솔더의 용융온도보다 조금 높은 533 K 에서 90초~900초간 실시하였다. 금 합금 도금층의 접촉저항은 ASTM-B667에 근거하여 제작된 전기접점 시뮬레이터(CRS-1, Yamasaki)를 사용하여 하중변화(0~0.49 N)에 따른 접촉저항의 변화를 측정하였다. 한 개의 시편 당 접촉저항을 5회 측정하여 그 평균치를 그래프로 나타내었다.

또한, 합금원소 종류 및 thermal aging 시간에 따른 접촉저항 변화의 요인을 파악하기 위해서 X선광전자분광기(Quantera SXM, ULVAC)를 사용하여 금 합금 도금층 표면 및 깊이방향으로 원소의 정성 및 정량분석, 그리고 화학적 결합상태를 조사하였다. Ar 이온 스퍼터링에 의한 에칭(etching)을 1회당 12초 또는 60초간 실시하여 깊이방향으로의 원소분석을 실시하였다. 금 합금 도금층의 결정립 크기를 조사하기 위해서 동판 위에 약 $5 \mu\text{m}$ 두께의 금 합금 도금층을 형성시킨 시편을 제작하였으며, X선 회절분석기(D/Max-2500, Rigaku)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Thermal aging 시간에 따른 접촉저항의 변화
그림 1에 thermal aging 시간에 따른 Au-Ag, Au-

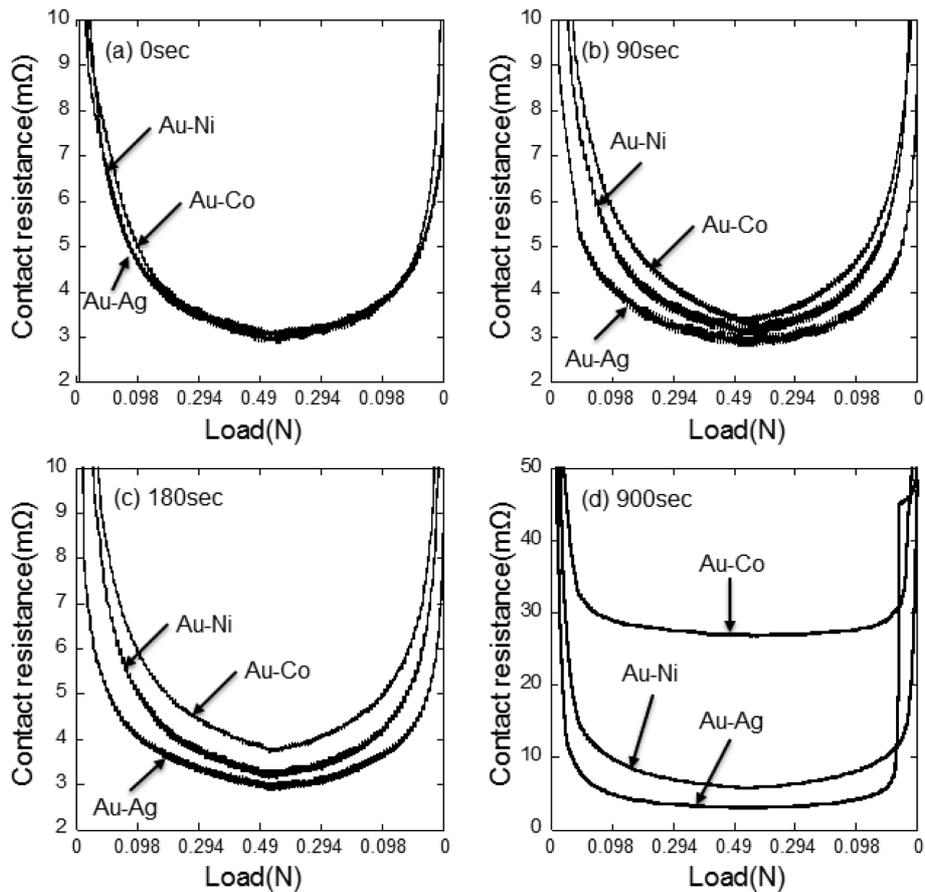


Fig. 1. Contact resistance of Au-Ag, Au-Ni and Au-Co alloy after thermal aging for (a) 0 sec, (b) 90 sec, (c) 180 sec and (d) 900 sec at 533 K.

Ni, Au-Co 합금의 접촉저항의 변화를 나타내었다. Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금 모두 접촉저항은 하중 증가에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. Thermal aging을 실시하지 않은 도금 직후의 접촉저항(a)은 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금 모두 거의 같은 값을 나타내고 있으므로, 접촉저항에 미치는 첨가 합금 원소 종류의 영향은 거의 없음을 알 수 있다. 하지만, thermal aging을 90초에서 900초간 실시한 금 합금 도금층의 접촉저항(b)~(d)은 도금 직후(a)와 비교하여 증가하였으며, Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 높은 접촉저항 값을 나타내었다. 즉, 접촉저항은 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 thermal aging의 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있다. Au-Ag 합금의 경우, thermal aging 시간의 증가에 따라서 접촉저항 값이 거의 증가하지 않으므로, 가장 안정된 전기적 특성을 나타내었으며, Au-Ni, Au-Co 합금은 thermal aging 시간에 따라서 접촉저항 값이 증가하는 경향을 나타내었으며, 그 증가의 정도는 Au-Co 합금이 Au-Ni 합금보다 더 현저히 큰 값을 나타내었다.

3.2 금 합금 도금층의 XPS분석

합금원소의 종류에 따라서 thermal aging 후의 접촉저항 값에 차이가 나는 원인을 분석하기 위해서 XPS를 사용하여 금 합금 도금층 표면에서 깊이방향으로 원소분석을 실시하였다. Thermal aging을 90초간 실시한 금 합금 도금시편의 원소별 depth profile을 그림 2에 나타내었다. Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금 모두, 도금층의 표면에는 높은 함량의 Ni과 O가 검출되었다. Au-Ni 합금(b)의 경우에도 금 도금층 내부보다 훨씬 높은 함량의 Ni이 도금층 표면에 존재하는 것으로 보아, thermal aging에 의해서 하지 도금층의 Ni이 금 합금 도금층 표면으로 확산하였음을 알 수 있다. 또한, Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금 모두 금 도금층 표면에 Ni과 O가 함께 존재하는 것으로 보아 thermal aging 동안에 금 도금층 표면으로 확산한 Ni은 대기 중의 산소와 결합하여 산화물을 형성하고 있음을 시사하고 있다.

금 합금 도금층 표면에 존재하는 Ni과 O의 함량을 깊이방향으로 조사하였다. 그림 3에 thermal aging을 90초[(a), (c)], 180초[(b), (d)]간 실시한 금

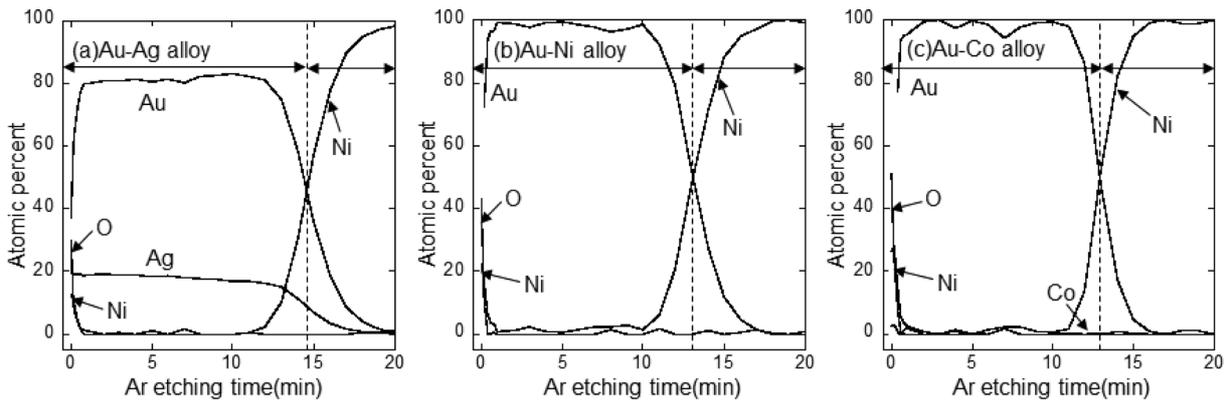


Fig. 2. Depth profiling of (a) Au-Ag, (b) Au-Ni and (c) Au-Co alloy after thermal aging for 90 sec at 533 K.

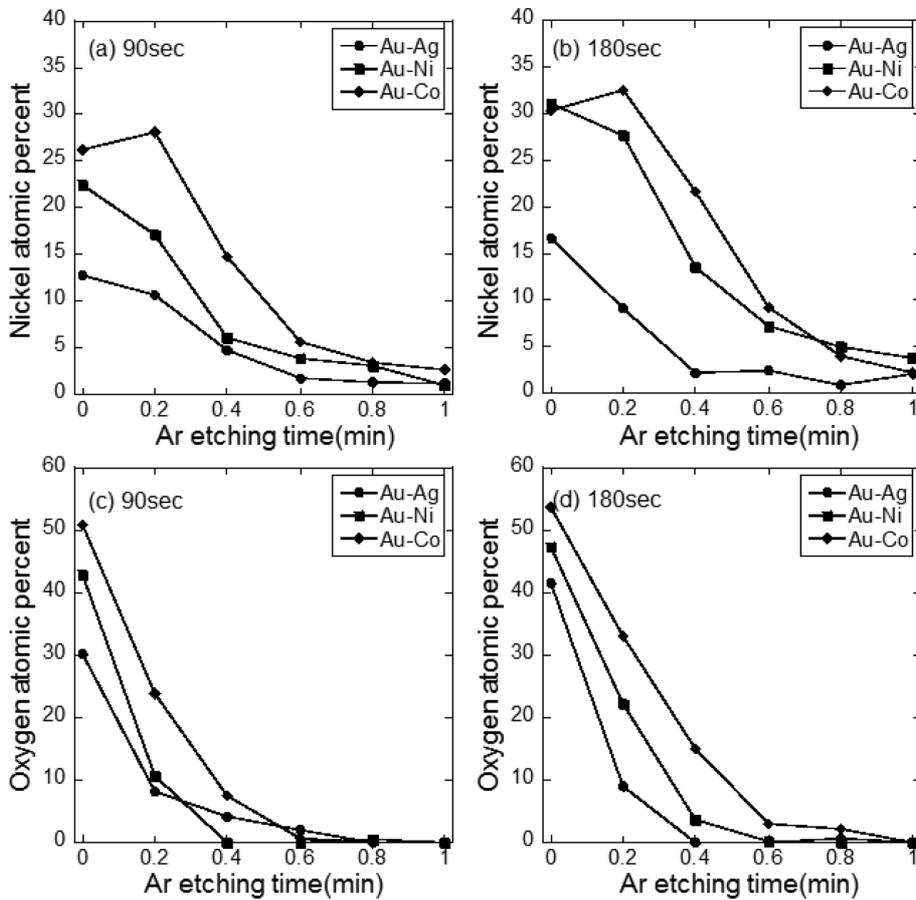


Fig. 3. Nickel and oxygen content in gold alloy layers after thermal aging for (a), (c) 90 sec and (b), (d) 180 sec at 533 K.

합금 도금층의 표면에 존재하는 Ni[(a), (b)]과 O[(c), (d)]의 함량을 나타내었다. Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금 모두, Ar etching 시간이 증가함에 따라 도금층 표면에 존재하는 Ni과 O의 함량은 감소하였다. 이는 Ni과 O가 금 합금 도금층의 극히 표면에만 존재하고 있음을 나타낸다. 또한, thermal aging 시간이 늘어남에 따라서 도금층 표면에 존재하는 Ni과 O의 함량이 증가하였으며, 표면의 Ni과 O의 함량은 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순으로 증가하였

다. 이는 thermal aging 후의 접촉저항 값이 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순으로 증가하는 것과 일치한다.

그림 4에 thermal aging을 600초간 실시한 Au-Ag 합금의 XPS spectra를 나타내었다. 도금층 표면에 존재하는 Ni(a)은 NiO, Ni₂O₃의 피크가 관찰되었으며, 이는 Ni이 산화물의 형태로 존재하고 있음을 나타낸다. 에칭시간의 증가에 따라서 Ni의 강도는 감소하였으며, 이는 Ni이 금 도금층 표면에만 존재

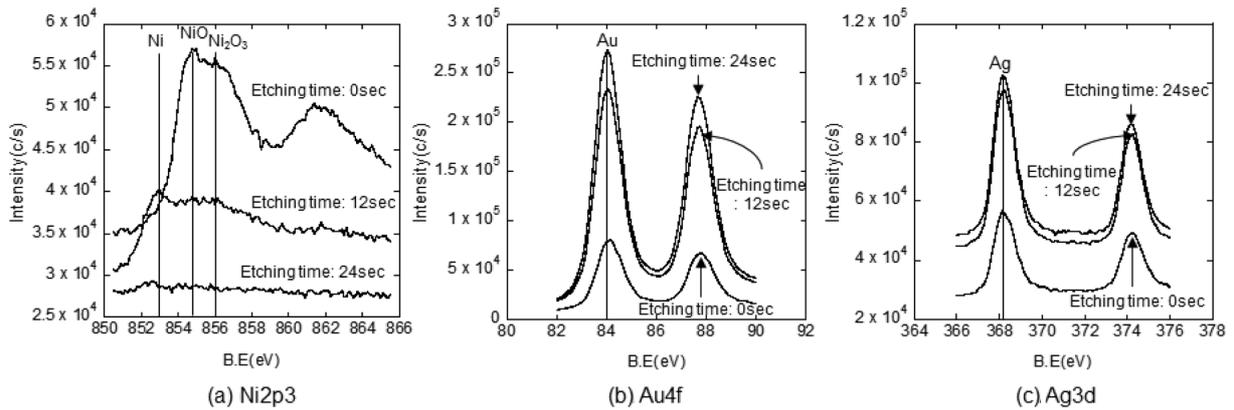


Fig. 4. XPS spectra of (a) Ni2p3, (b) Au4f and (c) Ag3d for Au-Ag alloy after thermal aging for 600 sec at 533 K.

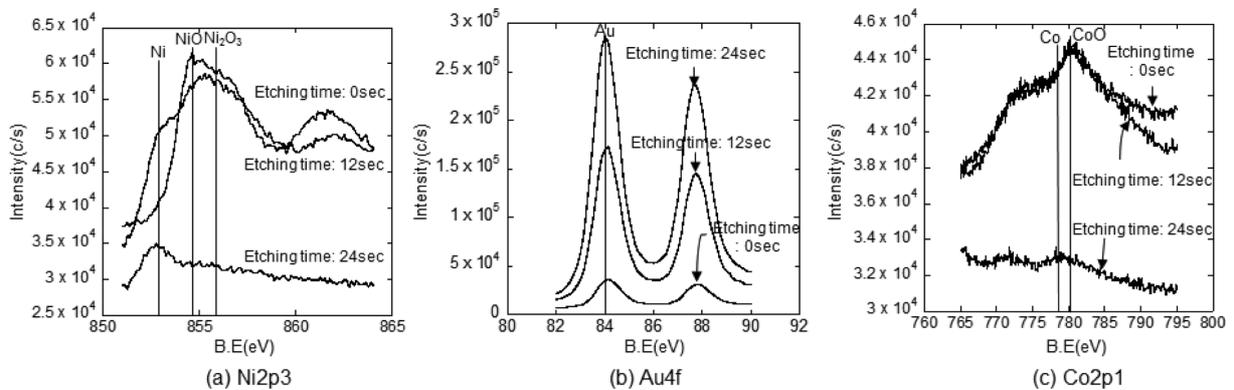


Fig. 5. XPS spectra of (a) Ni2p3, (b) Au4f and (c) Co2p1 for Au-Co alloy after thermal aging for 600 sec at 533 K.

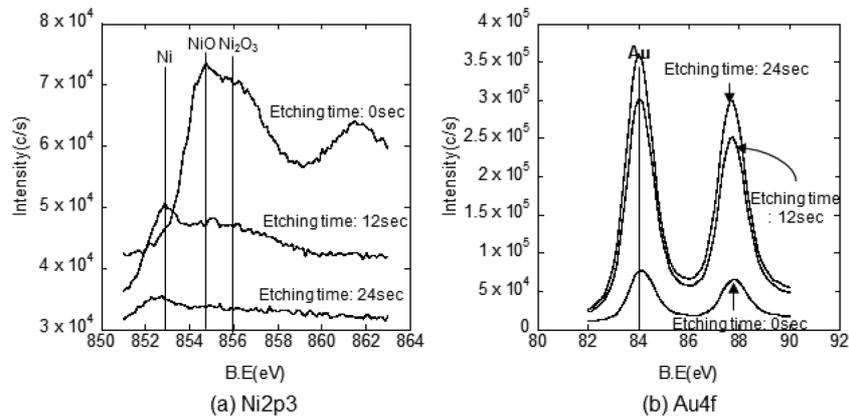


Fig. 6. XPS spectra of (a) Ni2p3 and (b) Au4f for Au-Ni alloy after thermal aging for 600 sec at 533 K.

하는 것을 나타낸다. 또한, 12초간 에칭한 후의 Ni의 spectra에서는 금속상태의 Ni 피크도 관찰되어 금속상태의 Ni과 산화물상태의 Ni이 표면에 공존하고 있음을 알 수 있다. 한편, Au(b)와 Ag(c)는 각각 금속상태의 Au와 Ag의 피크만이 존재하였으며, 이는 산화되지 않고 금속상태로 잔존하고 있음을 나타낸다.

그림 5에 thermal aging을 600초간 실시한 Au-Co 합금의 XPS spectra를 나타내었다. Au-Ag 합금과

마찬가지로 Au-Co 합금 표면의 Ni(a)은 산화물의 피크가 관찰되어 NiO와 Ni₂O₃의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있으며, Au(b)는 산화되지 않고 금속상태로 존재하였다. 합금원소로 첨가한 Co(c)는 thermal aging 동안에 산화되어 CoO의 형태로 존재하였으며, 에칭시간의 증가에 따라서 CoO에서 관찰된 Co의 강도가 감소하는 것으로 보아 CoO가 금도금층 표면에만 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

그림 6에 thermal aging을 600초간 실시한 Au-Ni

합금의 XPS spectra를 나타내었다. Au-Ag, Au-Co 합금과 마찬가지로, Ni(a)은 NiO와 Ni₂O₃의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있으며, Au(b)는 산화되지 않고 금속상태로 존재하였다.

금 도금층 표면의 XPS 분석으로부터 thermal aging 후의 금 도금층 표면에는 Ni과 O가 존재하고 있으며, XPS spectra로부터 표면에 존재하는 Ni은 NiO, Ni₂O₃의 산화물형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. N. Argibay의 연구에서도 423 K에서 768시간의 thermal aging에 의해서 하지 도금층의 Ni이 금 도금층 표면으로 확산되어 Ni과 O의 농축층(concentration layer)이 금 도금층 표면에 약 3 nm 형성되었다고 보고하였다¹³⁾. 금 합금 도금층 표면에 Ni 산화물이 생성되면, 그 표면은 전류의 흐름을 방해하므로 접촉부에 전압차가 발생하여 접촉저항이 증가하게 된다. 따라서 thermal aging 후의 금 합금 도금층의 접촉저항 증가는 금 합금 도금층 표면으로 확산한 Ni이 산화되어 Ni 산화물을 생성하였기 때문이라고 생각된다. 또한, thermal aging 후의 금 도금층 표면에 생성된 Ni 산화물은 수 nm의 매우 얇은 두께이므로 접촉하중이 증가하면 파단되기 때문에, 접촉저항은 하중이 증가함에 따라서 감소하였다고 생각된다(그림 1, 그림 3).

3.3 접촉저항 변화에 미치는 합금원소 종류의 영향

Au(111)면의 X선 회절패턴으로부터 Scherrer 식을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다. 그 결과를 그림 7에 나타내었다. Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 결정립 크기는 각각 30.7 nm, 25.6 nm, 22.0 nm로 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 결정립이 미세한 것을 알 수 있다. 하지 도금층으로부터 금

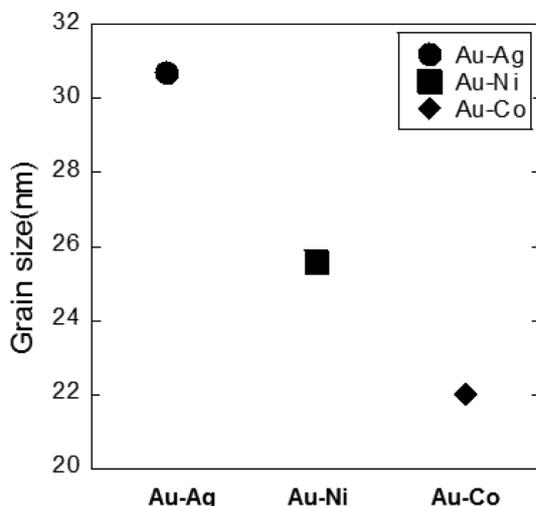


Fig. 7. Grain size of electroplated Au-Ag, Au-Ni and Au-Co alloy.

도금층 표면으로의 Ni의 확산은 빠른 확산경로인 결정입계(grain boundary)를 따라서 일어난다고 생각된다. 따라서 금 합금 도금층의 결정립이 미세할수록 금 도금층 표면으로 확산 가능한 결정입계의 면적이 증가하므로 Ni이 더 쉽게 확산되어 금 도금층 표면에 산화물이 더 많이 생성되게 된다. Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 도금 직후의 접촉저항은 거의 동일하였으나, thermal aging 후에는 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 접촉저항이 증가하였다(그림 1). 이는 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 Ni이 쉽게 확산 가능한 결정입계의 면적이 증가하므로, thermal aging 후의 금 도금층 표면에 생성되는 Ni과 O의 함량 또한 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 증가하였기 때문이라고 생각된다(그림 3, 그림 7).

4. 결 론

금 합금 도금층의 접촉저항에 미치는 합금원소 종류 및 thermal aging의 영향을 조사하였다. Thermal aging 후의 금 도금층의 접촉저항은 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 높은 값을 나타내었다. XPS에 의한 표면분석 결과, thermal aging에 의해서 하지 도금층의 Ni이 금 도금층 표면으로 확산되었으며, 확산된 Ni은 대기중의 산소와 반응하여 NiO, Ni₂O₃을 형성하기 때문에 thermal aging 후에 금 합금 도금층의 접촉저항이 증가하였다. 금 도금층 표면에 존재하는 Ni과 O의 함량은 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 높았으며, 이는 Ni이 확산 가능한 결정입계의 면적이 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 증가하였기 때문에, thermal aging 후의 금 도금층의 접촉저항이 Au-Ag, Au-Ni, Au-Co 합금의 순서로 높은 값을 나타내었다고 생각된다.

후 기

이 논문은 2012학년도 경북대학교 신입교수정착 연구비에 의하여 연구되었음을 밝힙니다.

References

1. J. G. Han, T. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 25 (1992) 309.
2. P. Goodman, Gold Bull., 35 (2002) 21.
3. I. Christie, B. Cameron, Gold Bull., 27 (1994) 12
4. M. Antler, IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol., CHMT-10, (1987) 420.
5. Y. Okinaka, M. Hoshino, Gold Bull., 31(1) (1998) 3.

6. M. R. Pinnel, H. G. Tompkins, D. E. Heath, J. Electrochem. Soc., 126(10) (1979) 1798.
7. O. Kurtz, J. Barthelmes, R. Ruther, M. Danker, F. Lagorce-Broc, F. Bozsa, D. Brookes, Met. Finish., 109(5) (2011) 19.
8. K. Horibe, IEICE Technical Report, EMC91 (1991) 61.
9. H. G Tompkins, M. R. Pinnel, J. Appl. Phys., 48(7) (1977) 3144.
10. T. E. Bardy, C. T. Hovland, Vac. Sci. Technol., 18(2) (1981) 339.
11. M. R. Pinnel, H. G. Tompkins, D. E. Heath, J. Electrochem. Soc., 126(7) (1979) 1274.
12. M. Antler, Plating, 56 (1969) 1139.
13. N. Argibay, M. T. Brumbach, M. T. Dugger, P. G. Kotula, J. Appl. Phys., 113 (2013) 114906.