



## 티오말산을 착화제로 하고 아미노에탄티올을 환원제로 하는 비시안계 무전해 Au 도금액의 석출 거동 및 도금 특성

한재호<sup>a,\*</sup>, 김동현<sup>b</sup>

<sup>a</sup>주식회사 이씨텍, <sup>b</sup>주식회사 엠에스씨

### Deposition behavior of cyanide-free electroless Au plating solution using thiomalic acid as complexing agent and aminoethanethiol as reducing agent and characteristics of plated Au film

Jaeho Han<sup>a,\*</sup>, DongHyun Kim<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ECTECH Co., Ltd., Incheon, 226165, Republic of Korea

<sup>b</sup>MSC Co., Ltd., Incheon, 21698, Republic of Korea

(Received 18 February, 2022 ; revised 26 February, 2022 ; accepted 28 February, 2022)

#### Abstract

Gold plating is used as a coating of connector in printed circuit boards, ceramic integrated circuit packages, semiconductor devices and so on, because the film has excellent electric conductivity, solderability and chemical properties such as durability to acid and other chemicals. As increasing the demand for miniaturization of printed circuit boards and downsizing of electronic devices, several types of electroless gold plating solutions have been developed. Most of these conventional gold plating solutions contain cyanide compounds as a complexing agent. The gold film obtained from such baths usually satisfies the requirements for electronic parts mentioned above. However, cyanide bath is highly toxic and it always has some possibility to cause serious problems in working environment or other administrative aspects. The object of this investigation was to develop a cyanide-free electroless gold plating process that assures the high stability of the solution and gives the excellent solderability of the deposited film. The investigation reported herein is intended to establish plating bath composition and plating conditions for electroless gold plating, with thiomalic acid as a complexing agent. At the same time, we have investigated the solution stability against nickel ion and pull strength of solder ball. Furthermore, by examining the characteristics of the plated Au plating film, the problems of the newly developed electroless Au plating solution were improved and the applicability to various industrial fields was examined. New type electroless gold-plating bath which containing thiomalic acid as a complexing agent showing so good solution stability and film properties as cyanide bath. And this bath shows the excellent stability even if the dissolved nickel ion was added from under coated nickel film, which can be used at the neutral pH range.

**Keywords :** cyanide-free plating; electroless Au plating; Immersion plating; Autocatalytic plating; complexing agent; reducing agent; deposition rate; solderability.

## 1. 서 론

최근의 전자산업의 발전에 있어서의 전자기기의

소형화, 고기능화에 부응하기 위한 부품의 정밀화 및 소형화가 항상 당면 과제로 떠오른다. 이와 더불어 전자 부품의 제조에 있어서의 환경친화성 및 저탄소화에 대한 요구가 증가하고 있다. 특히, 반도체의 패키징 기술 및 접합기술 및 이동통신 분

\*Corresponding Author: Jaeho Han  
ECTECH Co., Ltd. E-mail: hanega@nate.com

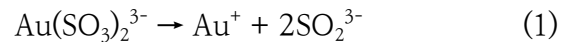
야에서는 이동통신기기의 소형화, 다중밴드화, 고주파화 추세에 따라 고집적화, 소형화된 부품이 요구되고 있다 [1]~[5].

Au 도금은, 전기 전도성, 열 압착에 의한 접속성 등의 물리적 성질 및 내산성, 내약품성 등의 화학적 성질이 우수하다는 장점을 갖고 있기 때문에 인쇄회로기판(PCB), 세라믹 IC패키지, 반도체 디바이스 등의 접합에 사용된다 [6]~[8]. 이러한 전자 부품의 Au 도금은 이전부터 시안계 전기 Au 도금액이 주로 사용되어 왔으며 [6], 최근 전자 부품의 고밀도 실장화, 헤파치화 등과 더불어 회로의 미세화 및 전기적으로 고립된 부분의 비율이 증가에 의해 무전해 Au 도금 수요가 증가하고 있다 [9]~[12]. 무전해 Au 도금으로는 금속염으로서 시안화칼륨, 착화제로 시안화칼륨, 환원제로 디메틸아민보란(DMAB)등을 사용하는 고pH욕이 사용된다. 착화제로 사용되는  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  및 Au(I) 시안화물 착체  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 는 전기 Au 도금 및 무전해 Au 도금에서 도금액의 안정성을 확보하는데 매우 중요한 역할을 한다. 그러나 시안화합물은 독성이 대단히 강하기 때문에 작업자의 건강과 작업 환경 및 관리상의 안전문제가 있으며, 산성에서는 독성이 강한 시안화수소 가스를 발생하기 때문에 고pH 영역에서 사용되고 있다는 점은 세라믹 IC 패키지 소재나 회로의 마스크에 사용되는 레지스트를 침해한다. 또한, 미량의  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 혼입에 의해 욕 안정성이 현저하게 저하한다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 난점을 이유로, 시안화합물을 함유하지 않고, 안정성이 양호한 중성 도금액의 새로운 무전해 Au 도금액의 개발이 요구된다.

1990년 이후 이와 같은 시안계욕의 문제점을 해결할 목적으로 시안화합물을 전혀 사용하지 않는 비시안계 자기촉매형 무전해Au 도금액의 개발이 시도되어, 히타치제작소그룹의 티오황산금염의 특허 [13]를 시작으로 비교적 많은 도금액이 보고되었다 [14]. 시안화합물을 사용하지 않는 아황산-티오황산계 Au 도금액으로는 아황산 단독욕 [15], [16], 티오황산 단독욕 [17]이 있고, 또한 아황산-티오황산 혼합계에 대해서는 환원제로서 티오우레아 [18], [19], 아스코르빈산 [20]~[22] 등을 사용한 도금액이 보고되었다. 아황산 또는 티오황산계의 도금액은 비시안계로서 비교적 안정성이 높은 것이 특징이며, 일부 도금액에 대해서는 상용화되어, 프린트배선판 등의 단자 도금법으로 실용화되고 있다 [14], [23]. 이들이 보고한

비시안 Au 도금액에는, 아황산금염, 티오황산염을 착화제로, 아민보란, 티오요소 및 아스코르빈산을 환원제로 사용하는 것이 주류이다.

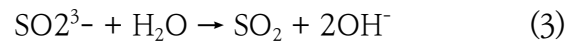
그러나 아황산염 또는 티오황산염을 착화제로 하는 비시안 Au 도금액은 다음과 같은 이유로 불안정하게 되기 쉽다. 아황산염계 비시안 Au 도금액에서  $\text{Au}^+$ 는  $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 의 형태로 존재한다. 방지하면 용액 중의 과잉 아황산염이 자발적으로 분해되어  $\text{Au}^+$  이온과 아황산염 이온을 형성한다 [24].



금속 Au의 침전은 다음과 같은 불균등화 반응에 의해 형성된다.



아황산염 이온 자체도 다음 반응에 의해 분해되어 수산화 이온을 형성할 수 있다.



pH 7.0에서 전 반응식의 아황산의 평형은 오른쪽으로 이동하기 시작하여  $\text{SO}_2$ 를 방출한다. 이 평형은 pH 의존적이기는 하나 공기중의 용존산소에 의해서, 또는 연속 도금 반응에 의해서 아황산염은 계속적으로 산화하여 도금액은 불안정해질 수 있다.

두 번째 불안정의 요소로는 아황산염이 디티오나이트( $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ )로의 음극 환원 반응에 의한  $\text{Au}^+$  이온을 금속  $\text{Au}^0$ 으로 화학적 환원이다 [25]. 아황산염 욕에 안정화 첨가제를 첨가하여 이러한 반응으로 인한 욕 불안정성을 억제하기 위한 연구보고도 발표되어 있다 [26].

이러한 안정성 문제를 해결하기 위해 문헌에 설명된 많은  $\text{Au}^+$  아황산염을 함유하는 도금액은 pH 8.0에서 사용된다 [1], [4], [27]~[29].

이는 알칼리 용액에 용해되는 포토레지스트를 사용할 때 문제가 여전히 발생할 수 있음을 의미하며, 이러한 레지스트의 용해는 더 느리지만 보다 약한 알칼리 조건(시안화물 전해질과 비교하여)에서는 도금 공정이 계속됨에 따라 도금조의 심각한 유기 오염이 발생할 수 있다는 것을 의미한다. 포지티브 포토레지스트는 알칼리성 pH에서 불안정하기 때문에 중성 또는 산성 pH에서 작동할 수 있는 무전해 Au 도금액을 사용하여 레지스

트와 도금욕 사이의 상호작용을 최소화하면서 더 우수한 안정성을 갖는 도금액에 대한 요구가 증가하고 있다 [30].

$Au^{n+}$  이온과 가장 안정한 착체를 형성하는 착화제는 시안 화합물이며, 현재 개발된 착화제 중에서는 티오화합물만이 시안을 대체할 수 있는 착화력과 환원 전위의 낮은 값을 나타낸다고 보고되어 있다 [31], [32]. 비시안 Au 도금욕에 주로 사용되는 착화제는 아황산 혹은 티오황산이다.  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$  착체의 환원전위  $E^0$ 는 0.15 V vs. SHE이며,  $Au(SO_3)_2^{3-}$  착체의 환원전위  $E^0$ 는 0.06 V vs. SHE로,  $Au(CN)_2^-$  착체의 환원전위 -0.65 V vs. SHE에 비해 월등히 높다. 이에 비해 티오말산을 비롯한 메르캅토화합물은 금과의 착체의 환원전위  $E^0$ 는 -0.5 ~ -0.6 V vs. SHE로 종래의 아황산금 착체나 티오황산금 착체에 비해 안정한 Au 도금액의 착화제로 사용될 수 있을 것으로 기대된다 [32].

또한, 부품의 패키지형태는 DIP, SOP, QFP, BGA로부터 CSP 웨이퍼 레벨패키지, bare chip 플립칩 패키지로 점차 발전해 가고 있다. 패키지 내부에서는 종래의 die bonding과 Wire Bonding 후 몰딩하는 종래의 조립방식에서 칩에 범프를 형성하는 플립칩 공정으로 변해가고 있다. 즉, bonding용 Au wire를 사용하지 않고 범프를 통하여 칩과 패키지가 연결되도록 하여 칩과 패키지간의 연결거리를 짧게 하고 I/O count 수를 높인 wireless 패키지의 적용이 확대되고 있다. 이러한 패키지 간의 연결을 목적으로 Au 범프가 전기도금법으로 형성되어 사용되고 있으며, 차세대 패키징 기술에서는 무전해 Au 도금에 의한 Au bump 기술에 대한 수요가 증가하고 있기 때문에 기존의 환원제 및 착화제로는 이러한 요구에 부응할 수 없는 상황이다. 그러나, 최근 수십년 동안 무전해 Au 도금의 연구에서 새로운 착화제 및 환원제의 연구가 전무한 실정이다 [31]~[32].

본 연구에서는 착화제로 티오말산 (Thiomalic acid, TMA)을 함유하고, 환원제로 아미노에탄티

올 (Aminoethanethiol, AET)을 사용하는 새로운 타입의 무전해 Au 도금액에 있어서, 도금액 각 성분 및 도금 조건이 석출거동에 미치는 영향을 조사하여 최적의 치환형 Au 도금액 및 자기촉매형 Au 도금액의 조성 및 도금 조건을 선정하는 것을 목적으로 하였다. 더 나아가 도금된 Au 도금 피막의 특성을 조사하여 새로운 착화제와 환원제를 사용하는 무전해 Au 도금액의 문제점 개선 및 다양한 산업분야에 적용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

무전해 Au 도금은 무전해 니켈 도금 → 치환형 Au 도금 → 자기 촉매형 Au 도금의 순서로 행해진다. Cu 기판에 무전해 Au 도금을 하는 절차는 다음과 같다.

Cu 기판을 알칼리성 세제 용액에 탈지하고 100 g/L  $H_2SO_4$  용액에 산성 침지, 100 g/L  $Na_2SO_5$  및 50 g/L  $H_2SO_4$  용액에 소프트 에칭, 20 g/L  $H_2SO_4$  용액에 pre-dipping처리를 실시한 다음 20 ppm  $PdCl_2$  촉매화 처리 및 50 g/L  $H_2SO_4$  용액에서 활성화처리를 실시한다. 그런 다음 전처리된 기판을 80 °C에서 30분 동안 무전해 Ni-P 도금액에 침지하여 두께 5.0 마이크로미터의 Ni-P 필름을 얻었다. 세정 후 0.01 mol/L의 Au염, 0.27 mol/L의 티오말산 (TMA), 0.15 mol/L의 인산2수소칼륨 및 일부 첨가제가 포함된 치환형 Au 도금액에 80 °C에서 20분간 침지하여 0.05  $\mu m$ 의 Au 피막을 형성하였다. 마지막으로 0.01 mol/L의 Au염, 0.40 mol/L의 2-아미노에탄티올 (AET), 0.27 mol/L의 티오말산 (TMA), 0.15 mol/L의 인산2수소칼륨 및 일부 첨가제를 포함하는 자기촉매형 Au 도금액에 기판을 80 °C에서 60분간 침지하여 0.6  $\mu m$  이상의 Au 피막을 형성하였다.

본 연구에 사용된 치환형 비시안 무전해 Au 도금액 및 자기촉매형 비시안 무전해 Au 도금액의 조성 및 도금 조건을 표 1 및 표 2에 나타내었다. 또,

Table 1. Composition of immersion type Au plating solution and plating conditions.

Component	Concentration
Au(I)Thiomalate	0.01 mol/L
Thiomalic Acid	0.27 mol/L
Potassium Dihydrogen Phosphate	0.15 mol/L
pH at 25 °C	7.0
Bath temperature	80 °C
pH adjustment	KOH

Table 2. Composition of autocatalytic Au plating solution and plating conditions.

Component	Concentration
Au(I)Thiomalate	0.01 mol/L
Thiomalic Acid	0.27 mol/L
Potassium Dihydrogen Phosphate	0.15 mol/L
pH at 25 °C	7.0
Bath temperature	80 °C
pH adjustment	KOH

Table. 3. The test conditions of solder ball bonding strength.

Tester	Dage Series 4000
Method	Heated Bump Pull Test
Heating Temperature	170℃
Heating Time	10sec
Cooling off	50℃
Full Range	5000gf
Pull Speed	300μm/sec

무전해 Ni-P 도금액으로는 기본적으로 황산니켈과 환원제를 함유하고, 각각 다른 착화제 및 약간의 첨가제를 함유하는 수종의 무전해 Ni-P 도금액을 사용하여, 하지층 Ni-P 도금 피막이 치환형 Au 도금 및 자기촉매형 Au 도금 특성에 미치는 영향을 비교 평가하였다.

무전해 도금된 Au 피막의 두께는 형광X선 두께 측정기를 사용하여 측정하였으며 표면 형태 및 피막조성은 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산 분석 X선(EDAX) 분석에 의해 분석되었다.

그리고 솔더링 특성을 확인하기 위하여 zero crossing time 및 솔더볼 접합강도를 측정하였다. 솔더볼 접합강도는 0.40 mm 패드 크기의 BGA 패키지에 0.75 mm 크기의 Sn3.5Ag0.7Cu 솔더볼을 실장하여 솔더볼과 Au 피막 사이의 고온 접합강도를 측정하였다. 표 3은 솔더볼의 접합강도 시험조건을 보여준다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 치환형 Au 도금액의 석출 거동

그림 1에는 도금시간에 따른 치환형 무전해 Au

도금 피막의 두께를 종래의 시안계 Au 도금과 아황산타입의 비시안 Au 도금과 비교하여 나타낸 것이다. 비교 대상의 시안타입 및 아황산타입의 Au 도금액은 시판의 도금액을 사용하였다.

본 연구의 티오말산을 착화제로 하는 치환형 Au 도금액 및 시안계 Au 도금액을 사용하는 경우, 도금시간 30분까지는 도금시간의 증가함에 따라 치환도금된 Au 피막의 두께는 거의 직선적으로 증가하나 도금시간 30분 이상에서는 두께가 서서히 증가하여 도금시간 60분 이상에서는 거의 증가하지 않는다. 시판의 아황산계 치환형 Au 도금액의 경우에도 이 경향은 유사하게 나타나며, 석출속도가 느리다는 이유로 도금시간 60분까지 도금두께는 증가한다. 이는 치환 도금의 특징으로 하지층 금속인 무전해 Ni-P 피막 중의 Ni이 Ni<sup>2+</sup>로 산화하면서 방출한 전자를 도금액 중의 Au<sup>+</sup> 이온이 받아서 Au 금속으로 석출하는 도금 반응에서, 하지층의 Ni-P 표면이 도금된 Au 피막으로 피복된 이후에는 더 이상 Ni의 산화반응이 일어나지 않으며 Au 치환도금 반응도 정지된다는 것을 의미한다.

그림 1의 결과로부터 본 연구의 TMA계 치환형 비시안 Au 도금액의 석출속도는 종래의 시안계 치환형 Au 도금과 동등한 정도이며 이황산계

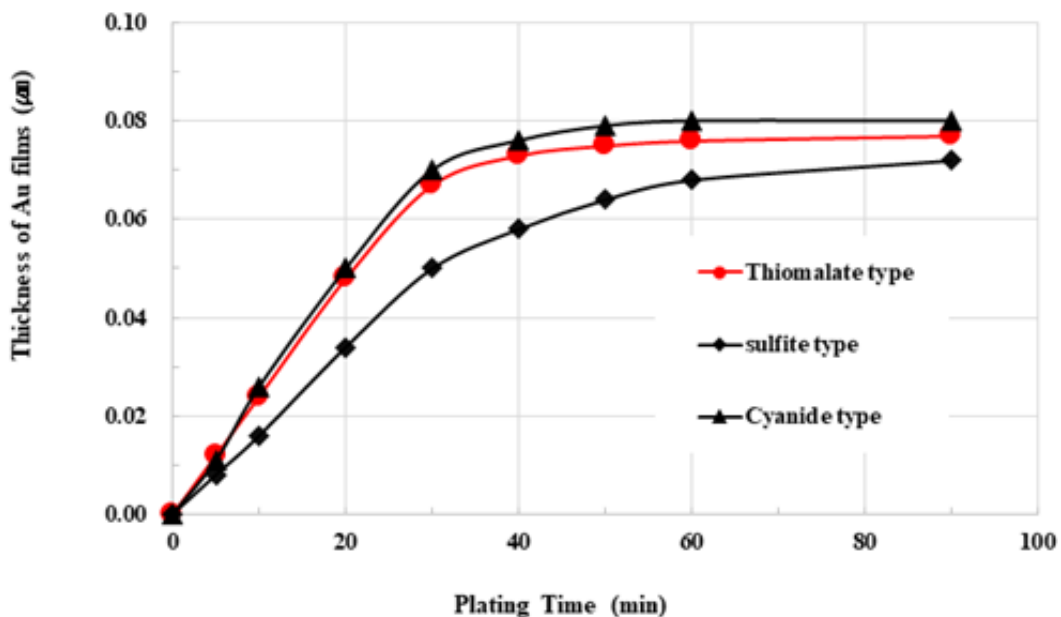


Fig. 1. Relation between plating time and thickness of immersion type electroless Au plating film.

의 치환형 Au 도금액과 비교할 때 높은 석출속도를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 그러나 3종의 치환형 Au 도금 모두에서 치환도금에 의한 최대 Au 피막의 두께는 약 0.08  $\mu\text{m}$  정도이며, 이 최대 피막 두께를 향상시키기 위해서는 하지층 Ni-P 피막의 변화, 첨가제의 첨가 등의 개선이 필요하다. 현재 광범위하게 사용되는 PCB (프린트배선기판) 등의 ENIG (Electroless Ni and Immersion Gold) 공정에서는 Au 도금피막의 두께가 0.05  $\mu\text{m}$  이하이기 때문에 최대 Au 피막의 최대 두께는 본 연구의 치환형 Au 도금 공정으로도 충분하다.

그림 2에는 본 연구의 TMA계 치환형 Au 도금의 각 성분의 농도 및 도금 조건이 석출속도에 미치는 영향을 조사한 결과를 나타낸 것이다. 그림 2 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 치환형 Au 도금액 중의  $\text{Au}^+$  이온의 증가는 석출속도를 증가시킨다. 본 연구의 TMA계 치환형 Au 도금액의 경우  $\text{Au}^+$  이온의 농도가 0.002 mol/L 이하에서는 Au 도금 반응이 일어나지 않으며, 그 이상의 농도에서 0.01 mol/L 까지는  $\text{Au}^+$  이온의 증가함에 따라 석출속도는 거의 직선적으로 증가한다. 그러나  $\text{Au}^+$  이온의 농도가 0.01 mol/L 이상에서는 석출속도의 증가는 미미하다. 이는 도금액 중의  $\text{Au}^+$  이온의 농도가 어느 정도 이상이 되면 치환반응 속도를 율속하는 단계가 도금액 중의  $\text{Au}^+$  이온의 환원반응이 아니라 하지층 Ni-P 피막의 용해반응 속

도 등 다른 영향이 있다는 것을 시사한다.

그림 2 (b)는 치환형 Au 도금액 중의 TMA 농도가 석출속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 착화제인 TMA의 증가는  $\text{Au}^+$  이온과 착체를 형성시켜 환원 전위를 감소시키고 그 결과로 Au 도금 속도는 감소하리라 예상할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 TMA의 농도가 0.27 mol/L까지는 치환 Au 도금의 석출 속도가 증가하고 그 이상의 TMA 농도에서 석출속도가 감소한다. 이는 저농도의 TMA 농도에서는 도금액의 안정성이 충분하지 않다는 것을 의미하며, 완전한 착체를 형성한 후 도금액이 안정해지는 금속이온과 착화제의 농도비 이상에서 착화제의 농도 증가는 석출속도를 감소시킨다고 생각할 수 있다.

한편, 치환형 Au 도금액의 pH의 증가는 치환형 Au 도금 속도를 증가시킨다. 그림 2 (c)에서 알 수 있는 바와 같이 pH 4이하에서는 치환 Au 도금반응은 일어나지 않는다. 그 이상의 pH에서 석출속도는 pH의 증가와 함께 증가하여 pH 7까지는 거의 직선적으로 증가한다. pH 9까지 석출속도는 서서히 증가하며 그 이상의 pH에서는 도금액의 불안정해지기 때문에 도금액 건육이 어려워진다.

본 연구의 TMA계 치환형 Au 도금액이 중성 영역에서 사용 가능하다는 것은 큰 장점으로 작용한다. 전술한 바와 같이 고 pH에서의 레지스트의 용해로 인한 패턴 이외 부분의 도금 석출 및 도금조

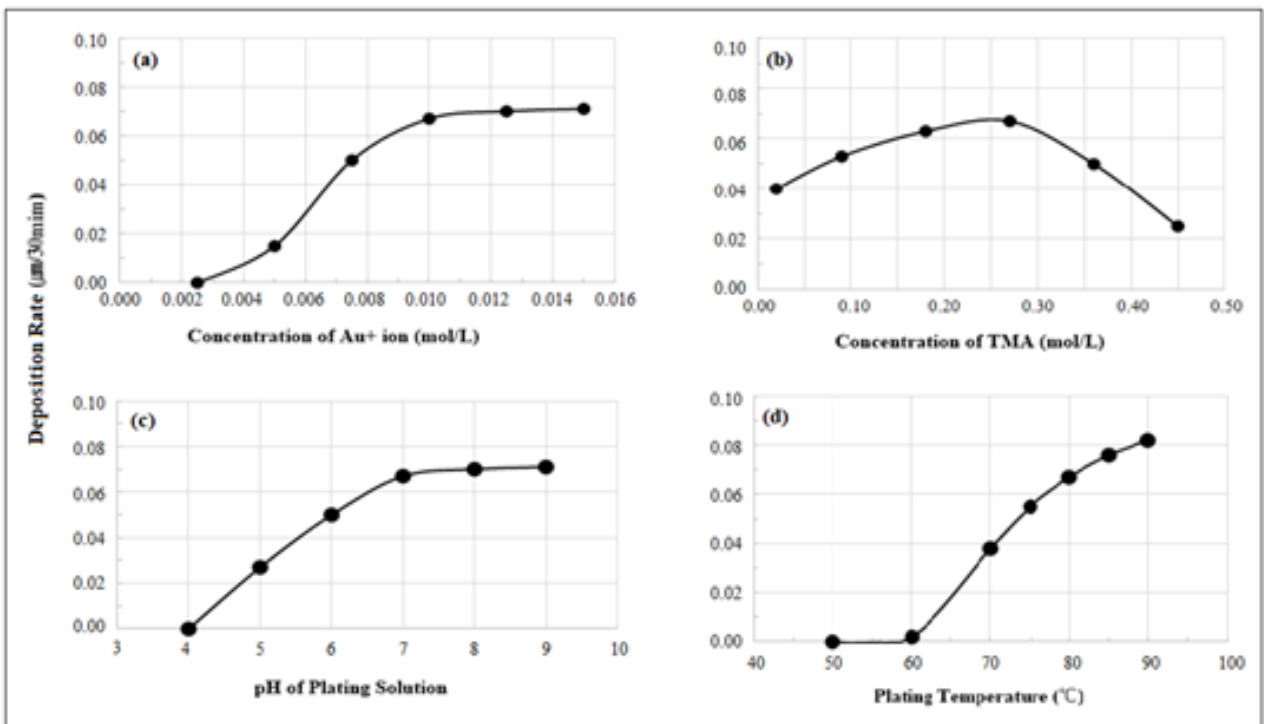


Fig. 2. Effect of component concentration and plating conditions on deposition rate of immersion type Au plating solution. (a)Effect of  $\text{Au}^+$  ion concentration. (b)Effect of TMA concentration. (c)Effect of bath pH. (d)Effect of bath temperature.



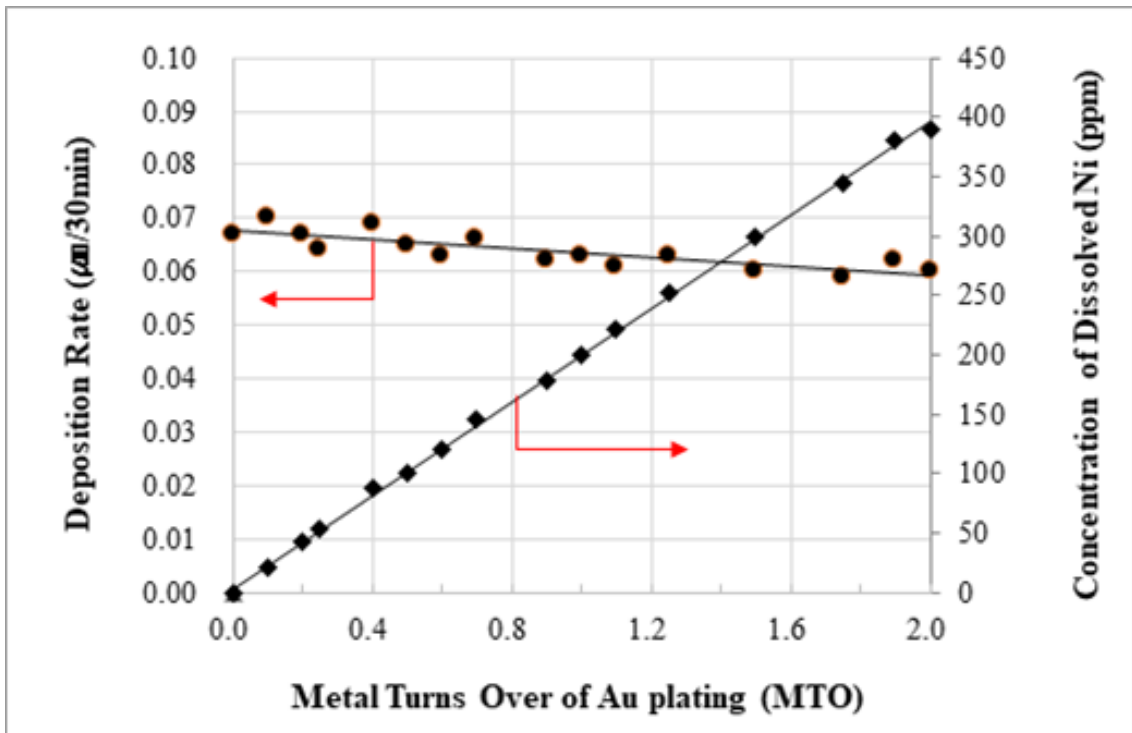


Fig. 3. Changes in deposition rate and concentration of dissolved Ni ions in immersion type Au plating solution according to the used time in continuous plating.

의 유기 오염 등의 문제 발생으로부터 자유로워질 수 있음을 의미한다.

그림 2 (d)에는 도금온도가 치환형 Au 도금의 석출속도에 미치는 영향을 나타내었다. 60 ℃ 이하에서는 치환 도금 반응은 일어나지 않으며, 70 ℃ 이상에서 온도의 증가에 따라 석출속도는 직선적으로 증가하여 90 ℃에서 석출속도는 0.82 µm/30min을 나타낸다.

그림 3은 치환형 도금액의 소모분을 계속 보충하면서 장기간 연속 사용할 경우 도금시간의 경과를 초기 석출시의 도금액 중의 Au<sup>+</sup> 이온의 농도(본 연구에서는 0.01 mol/L) 가 모두 사용되었을 때를 1 metal turn over (MTO)로 정의하고, MTO의 증가에 따른 석출속도의 변화 및 치환 Au 도금액 중으로 하지층 피막이 용출되어 혼입되는 Ni<sup>2+</sup>의 농도를 나타낸 것이다. 사용시간이 경과함에 따라 하지층으로부터 녹아 나오는 Ni<sup>2+</sup>의 농도는 직선적으로 증가하며, Ni → Ni<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>의 반응으로 Ni이 용해되고 Au<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → Au로 환원 석출된다는 치환 도금 반응으로부터, 니켈 1 mole의 용출로 Au 2 mole 이 도금된다는 이론적인 계산과 실제 도금액에서 분석한 Ni의 농도값은 거의 일치한다는 것을 확인하였다. 또, 도금액 중의 Ni의 농도가 증가함에 따라 치환 Au 도금의 석출속도는 서서히 감소하며, 니켈농도가 500 ppm 이상에서는 균질의 Au 도금 피막을 보장할 수 없기 때문에 시판의 도금액에서는 치환 Au 도금액 중의 Ni<sup>2+</sup>의

한계 사용농도를 500 ~ 1000 ppm 이하로 제시하고 있는 것을 그림 3의 결과로부터도 이해할 수 있다.

### 3.2. 자기촉매형 Au 도금액의 석출 거동

그림 4에 본 연구의 자기촉매형 Au 도금의 도금시간에 따른 도금 피막의 두께를 종래의 시안계 Au 도금과 아황산계 비시안 Au 도금과 비교하여 나타내었다. 비교 대상의 시안계 및 아황산계 비시안 자기촉매형 Au 도금액은 시판의 도금액을 사용하였다.

일반적으로 자기촉매형 무전해 도금액의 도금피막 두께는 도금시간의 증가와 함께 거의 직선적으로 증가한다. 본 연구에서도 도금시간 60분까지는 거의 직선적으로 증가하고 그 이상의 도금시간에서는 약간 증가속도는 떨어지고 있으나 도금 시

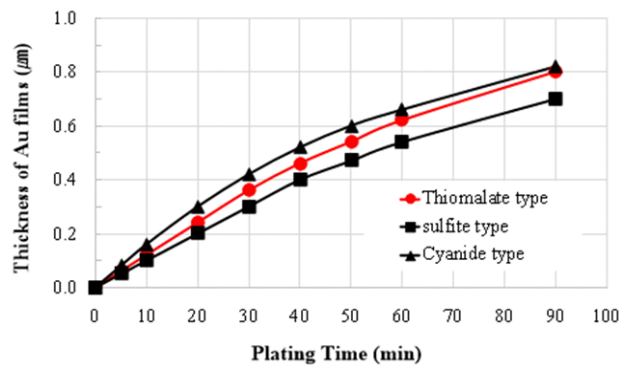


Fig. 4. Relation between plating time and thickness of autocatalytic electroless Au plating film.

간의 증가에 따라 도금피막의 두께는 계속적으로 증가하고 있다는 점이 치환형 도금과는 다른 점이다. 즉 치환형 도금에서는 소지 금속인 Ni-P 피막이 도금된 Au로 완전히 피복되면 도금반응은 정지하게 되나, 환원제의 산화에 의한 전자의 방출이 수용액 중의 Au<sup>+</sup> 이온을 환원시키는 자기촉매형 Au 도금에서는 도금시간의 증가와 더불어 도금 피막두께는 계속적으로 증가한다. 본 연구의 환원형 Au 도금에서는 도금시간 60분에 0.62 μm의 Au 피막이 얻어지며, 기존의 시안계 Au 도금과 거의 동등한 석출속도를 나타내고 있다.

그림 5에는 자기촉매형 Au 도금액 중의 각 성분의 농도 및 도금 조건이 석출속도에 미치는 영향을 나타내었다. 일반적으로 도금액 중의 금속이온의 농도 증가는 석출속도를 증가시키는 인자가 되나, 그림 5 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 본 도금

액 조성에서는 Au<sup>+</sup> 이온의 농도가 0.01 mol/L까지는 석출속도가 증가하고 그 이상의 농도에서는 석출속도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 본 연구에 사용된 도금액 조성에서는 Au<sup>+</sup> 농도 증가가 도금액의 안정성을 악화시켜 석출속도가 감소하고 있는 것으로 생각할 수 있다.

무전해 Au 도금중의 착화제의 종류 및 농도는 도금액의 안정성 및 석출속도에 크게 영향을 미친다. 그림 5 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서의 TMA계 자기촉매형 비시안 Au 도금액에서는 TMA의 농도가 0.1 mol/L 이하의 경우, 도금액의 색상이 황색으로 변색되며 안정성도 떨어지는 황변영역이다. 이 황변영역에서는 도금액의 건육은 가능하나 건육 후 수시간 이내에 피도금체 이외의 도금용기 벽면 등에서 Au 석출반응이 일어나며, 도금액이 불안정하게 되어 연속 사용이

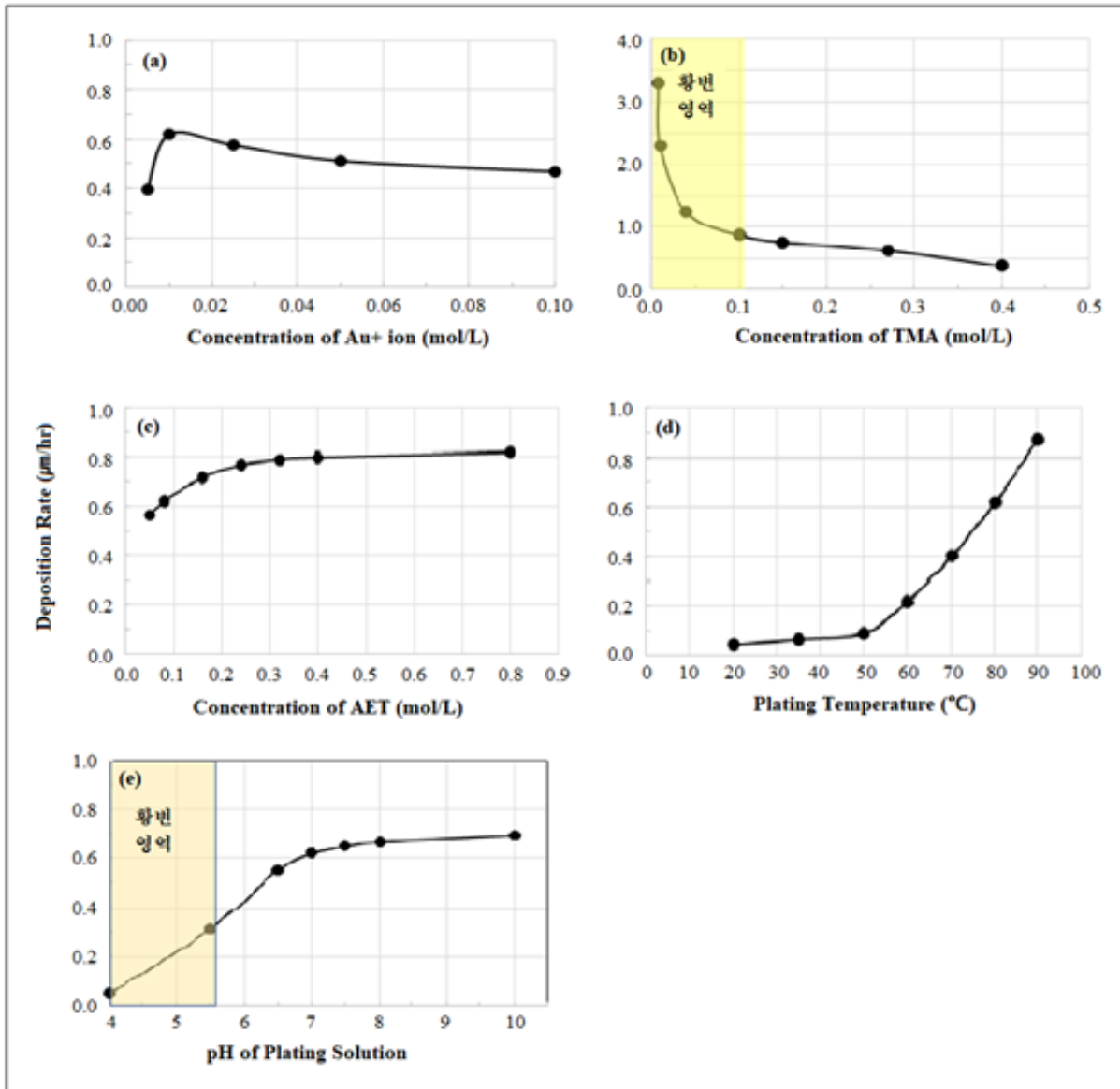


Fig. 5. Effect of component concentration and plating conditions on deposition rate of autocatalytic Au plating solution. (a) Effect of Au<sup>+</sup> ion concentration. (b) Effect of TMA concentration. (c) Effect of AET concentration. (d) Effect of bath temperature. (e) Effect of bath pH.

가능하게 된다. 전 TMA 농도 범위에서 착화제인 TMA의 농도가 증가함에 따라 자기촉매형 Au 도금의 석출속도는 감소하는 경향을 나타낸다. 자기촉매형 무전해 도금에서는 금속이온의 환원전위와 환원제의 산화전위의 차가 도금의 구동력이 된다. 그림 5 (b)에서의 결과는 착화제의 농도가 증가함에 따라 TMA-Au 착체의 환원전위가 낮은(비한) 쪽으로 이동하여 구동력이 되는 전위차가 좁혀져서 결과적으로 석출속도가 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

그림 5 (c)는 환원제인 아미노에탄티올(AET)의 농도가 석출속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. AET의 농도가 0.32 mol/L 까지는 환원제의 농도가 증가함에 따라 석출속도도 서서히 증가하고 그 이상의 AET 농도에서는 석출속도의 증가는 미미하다는 것을 알 수 있다. 환원제의 증가도 금속이온의 증가와 유사한 경향으로 자기촉매 도금 반응의 구동력이 되는 전위차를 증가시키는 역할을 한다는 점으로부터 AET의 농도 증가와 함께 석출속도도 증가한다고 여겨진다.

아미노에탄티올을 환원제로 하는 TMA계 비시안 자기촉매형 Au 도금 반응은 욕온도가 50 ℃ 이하에서는 거의 반응이 일어나지 않으며, 60 ℃ 이상에서는 도금욕 온도의 증가와 함께 석출속도는 거의 직선적으로 증가한다는 것을 그림 5 (d)에서 알 수 있다.

자기촉매형 Au 도금의 pH가 석출속도에 미치는 영향을 그림 5 (e)에 나타내었다. pH 4이하의 산성 영역에서는 아미노에탄티올을 환원제로 하는 자기촉매형 도금 반응은 일어나지 않으며, 도금액 건육에서도 도금액이 황색으로 변하면서 불안정하게 된다. pH 5 이상의 영역에서는 도금액의 pH가 증가함에 따라 석출속도는 증가하여 pH 10인 알칼리 영역에서까지 도금이 가능하다. 그러나 도금액의 pH가 10 이상에서는 불안정해진다.

도금액의 pH의 증가함에 따라 캐소드 분극에서의 환원제인 아미노에탄티올의 산화 전류는 증가하나 아노드분극에서의 TMA-Au 착체의 환원전위는 감소한다는 결과를 본 연구의 저자 등은 보고하고 있다 [33]. 그림 5 (e)에서 pH 7 이상의 영역에서 석출속도가 서서히 증가하는 것은 이 영역에서 환원제의 산화전류는 pH의 증가와 함께 거의 직선적으로 증가하나, TMA-Au 착체의 환원전류값이 감소하기 때문에 고 pH 영역에서는 석출속도 증가율이 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

### 3.3. 용액의 안정성

티오말산을 착화제로 하는 치환형 Au 도금욕의 안정성은, 금염으로서 사용되는 티오말산금염의 제조 프로세스로부터 생각할 필요가 있다. 왜냐하면, 그 금염 중의 착체의 종류, 금 이온의 전자가 수, 불순물의 농도 등이 무전해 Au 도금욕의 안정성 및 석출 거동에 영향을 주기 때문이다. 그림 6에 금염으로서 사용되는 티오말산금염의 제조 프로세스를 나타내었다.

현재, 일반적으로 사용되는 금염의 제조에 있어서는, 왕수에 의한 금의 용해 공정, 왕수 중의 산을 제거하기 위한 탈질산 공정 및 탈염산 공정, 금 착체화 공정이 포함된다. 또는, 금의 용해에 있어서, 왕수의 변동에 0.1 N의 염산 증에 전해시키는 방법도 있다. 어떠한 방법이라도 금이 용해된 염화금산 용액으로부터 염산을 제거하기 위한 탈염산화 공정이 필요하며, 이 공정에서는 암모니아수를 첨가하여 중화시키는 방법이 이용된다. 이 경우에 사용된 암모니아는 수차에 의한 세정으로 제거된다. 그러나, 이 세정 공정에서 유리의 암모니아는 제거되지만, 이미 Au<sup>+</sup>와 암민 착체를 형성하고 있는 아민기는 용액 중에 잔존하게 된다. 이 암민 착체는 매우 라벨(불안정)한 착체이며, 그 환원 전위가 티오말산보다 귀한 전위를 가지고 있기 때문에, 티오말산의 산화 반응 (disulfide화 반응, 2(R-SH)→RSSR + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)로 방출한 전자를 받아 Au<sup>+</sup> 이온은 환원된다. 즉, Au의 석출에 대한

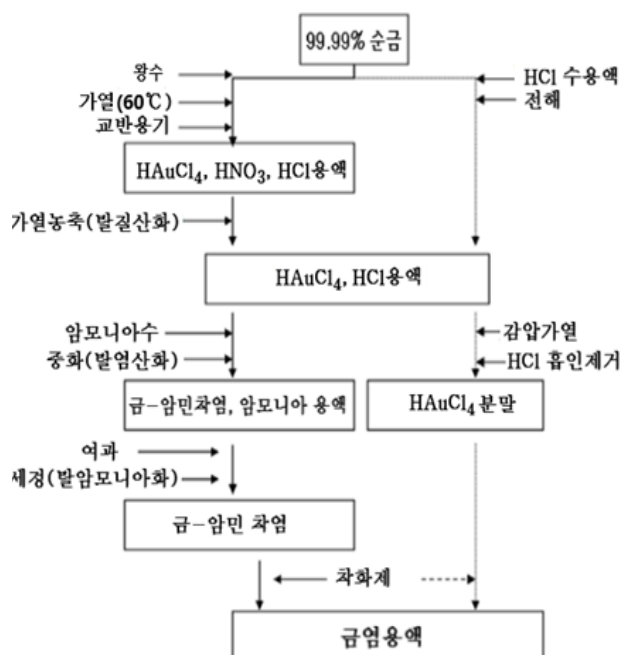


Fig. 6. Process for preparing thiomalic acid-gold (Aurous thiomalate) salt solution.



Table. 4. Changes in NH<sub>3aq</sub> concentration in immersion type Au plating solution.

Solution	A	B	C	D	E	F
NH <sub>3aq</sub> (mol/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
29% NH <sub>3aq</sub> (g/L)	0	2.94	5.87	11.74	29.36	58.72

반응성이 높아지고, 욕은 불안정화되기 쉽다고 생각된다. 이런 이유로 자기촉매형 Au 도금액뿐만 아니라 환원제를 함유하지 않는 치환형 Au 도금액에서도 암모늄 이온을 첨가한 욕에서의 도금액이 불안정해지기 쉽다. 치환형 Au 도금액의 석출 속도에 미치는 암모니아 농도의 영향을 조사하기 위하여 표 4 와 같이 치환형 Au 도금액 중에 암모늄 이온을 첨가하여, 그 농도와 도금액의 안정성 및 석출 속도의 관계를 조사했다.

TMA를 착화제로 하는 치환형 Au 도금액 건조 시 표 4와 같이 암모니아를 첨가한 후 다른 각 성분을 첨가하는 방법으로 건조하였다. 또한, A 욕으로부터 E욕까지는 2 N KOH 용액으로 pH를 7.0으로 조정하였다. F욕은 NH<sub>3aq</sub>를 첨가한 시점에서 pH가 7.0 이상이 되기 때문에, MSA (Methanesulfonic acid)로 pH를 7.0으로 조정하였다.

우선, 건조시의 각 공정에서의 액의 색상 변화를 관찰하여 결과를 표 5에 나타내었다. 이 색상의 변화는 착체의 변화로부터 나오는 것이기 때문에 흥미롭다. 참고로, TMA와 Au의 착체의 색상은 Au<sup>3+</sup>인 경우의 착체([Au(R-S)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>)는 황색이며 Au<sup>+</sup>인 경우의 착체([Au(R-S)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)는 투명하다. 전술한 바와 같이, TMA를 Au<sup>+</sup> 이온의 착화제로서 사용하는 비시안 무전해 Au 도금액은 그 착체의 전기화학적 안정성의 면에서는 매우 우수한 특성을 나타내고 있으나, 가장 큰 단점으로는 수용액에서의 TMA의 자발적 산화이다. 이 자발적 산화는 수용액 중의 용존 산소에 의해 영향을 받는 것으로, 치환형 Au 도금액은 공기 교반에 의해 안정성이 향상되는 경향이 있다. TMA의 산화 반응으로 방출하는 전자를 공기에 빼앗기기 때문에 도금액 중의 TMA-Au 착체가 안정성을 유지할 수 있기 때문이라고 생각된다. 반대로 외부로부터의 공기를 차단하는 조건의 고온에서 보관시 도금액의 안정

Table. 5. Color change of plating solution according to NH<sub>3aq</sub> concentration change in immersion type Au plating solution.

순서	건조 공정	도금액의 색상 변화
①	Beaker에 TMA-Au염 용액을 투입한다	TMA-Au염 용액의 색상은 황색.
②	각 농도의 NH <sub>3aq</sub> 를 첨가	A욕을 제외하고 NH <sub>3aq</sub> 를 첨가한 B~F욕은 황색이 짙어진다.
③	액량을 건조 목표량의 1/2까지 증류수를 추가 투입	액의 색상은 NH <sub>3aq</sub> 의 농도가 증가할수록 황색이 얇게 나타난다. (B>C>D>E≒F>A)
④	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 를 첨가	액의 색상은 변화 없음.
⑤	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 가 완전히 용해된 후 TMA를 첨가	F욕은 황색이 없어지고 맑은 갈색. C,D,E욕은 맑은 황색이며, 색상의 농도는 E>D>C의 순. B욕은 매우 맑은 황색이며 A욕은 거의 투명한 색상.
⑥	Beaker의 내벽을 증류수로 씻으면서 건조 목표량의 70%가 될 때까지 mass-up	색상의 변화는 없음.
⑦	각 도금액의 pH를 측정	A~F의 순으로 4.8, 4.69, 2.81, 3.30, 4.55, 9.09
⑧	2 N KOH로 pH를 7.0으로 조정 (F는 MSA로 조정)	A~E의 색상은 맑은 황색으로 거의 동일. F욕만이 맑은 갈색.
⑨	증류수를 추가하여 건조 목표 액량까지 mass-up	전체적으로 색상은 묽어짐.
⑩	80℃로 온도를 올리고 도금 실시	온도 80℃에서 전 도금액은 거의 투명한 색.

성은 보다 빨리 떨어지는 경향이 있다. 이러한 이유로부터, 밀폐 유리병에 상기 각 도금액을 넣고, water bath의 80 ℃에서 고온보관시험을 실시하였다. 그 결과를 표 6에 나타낸다.

자기촉매형 Au 도금액에서도 동일하게 착화제인 TMA와 환원제인 AET의 자발적 산화는 도금액을 불안정하게 하는 원인이 된다. 메르캅탄인 TMA는 전술한 바와 같이 Au<sup>+</sup> 이온과 전기 화학적으로 안정한 착체를 형성하지만, 수용액 중에서 디설파이드화하여 욕 중의 Au<sup>+</sup> 이온의 농도와 착화제의 농도 밸런스가 무너지고 욕이 불안정해지기 쉽다. 따라서, 도금액 중에, 하이드로퀴논, 카테콜 등의 산화 방지제 등을 첨가할 필요가 있다. 아스코르

Table. 6. Relationship between color change of immersion type Au plating solution and high-temperature storage time.

보관시간	도금액의 상태 및 색상 변화
1 시간	전 도금액은 안정성이 우수한 투명액
2 시간	전 도금액은 안정성이 우수한 투명액
3 시간	D, E, F욕에서 Beaker 벽면에 Au 석출
4 시간	3 시간째로부터 변화없음
5 시간	A욕을 제외하고 B~F욕에서 Beaker 벽면에 Au 석출
6 시간	A욕에서도 Beaker 벽면에 Au 석출

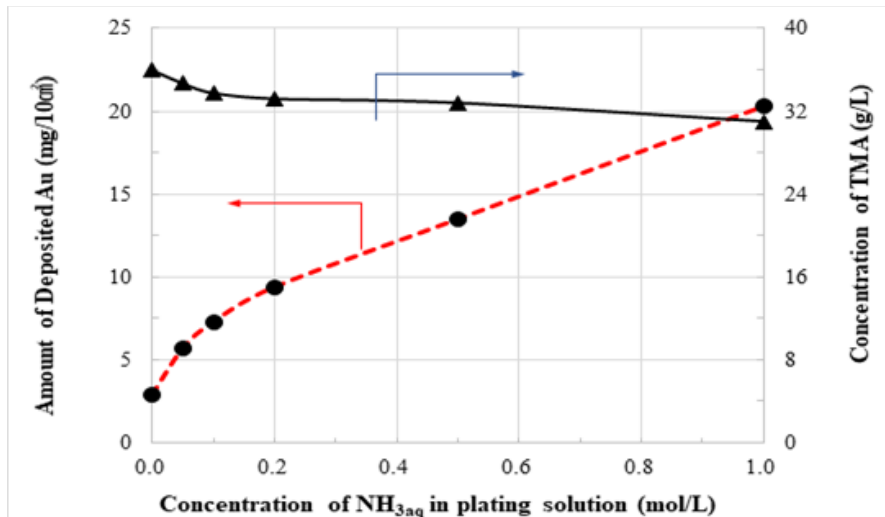


Fig. 7. Effect of  $\text{NH}_{3(aq)}$  concentration on Au deposited amount and TMA concentration in immersion type Au plating solution after 6 hours of plating time.

빈산 또는 티오우레아는 환원제인 아미노에탄티올과 함께 사용할 수 없다.

또,  $2.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$  (양면  $10 \text{ cm}^2$ )의 Au 판을 각 도금욕에 침지하고,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 도금 실시한 경우의 Au 석출량 및 요오드 적정에 의한 TMA의 농도를 분석한 결과를 그림 7에 나타낸다. 본 실험에서는 Au 20 g/L의 티오말산금염 용액에 암모니아수를 0 ~ 1.0 mol/L까지 첨가한 후, 다른 각 성분을 첨가하는 방법으로 건욕한 치환형 Au 도금욕 (Au 2 g/L, TMA 40 g/L) A~F 중에 순금판을 침지하고,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6시간 도금을 실시했을 때의 석출된 Au 피막 두께이다. 이때, 욕의 pH는 2 N KOH 용액 및 Methanesulfonic acid (MSA)를 사용하여 7.0으로 조정하였다. 치환형 Au 도금욕 중의 TMA의 초기 농도는 35.0 g/L이다.

이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 치환 Au 도금욕 중에 첨가된 암모니아의 농도가 높아짐에 따라 Au 석출량은 증가한다. Au판상에 도금한 경우의 결과인 점에서 치환 도금 반응이 아니고 환원 도금 반응이 일어나고 있음을 알 수 있고, 암모니아의 농도가 높은 도금욕에서는 TMA가 환원제로서의 작용을 하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 또한,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  및  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 보관시간 변화 시험에서도 욕 중의 암모니아의 농도가 증가함에 따라 욕의 안정성이 떨어지는 경향이 있는 것을 확인하였다. 이러한 이유로부터, TMA를 착화제로 하는 무전해 Au 도금욕의 안정성을 확보하기 위해서는 금염의 제조 공정에서의 암모늄 이온의 농도 조정이 중요하다는 것이 확인되었다.

비시안 Au 도금욕의 안정성을 약화시키는 가장 큰 또 다른 하나의 요인은  $\text{Cu}^{2+}$  또는  $\text{Fe}^{2+}$  이온 등

의 불순물의 혼입이다. 기본적으로 무전해 Au 도금욕은 치환 반응에서 용해  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 혼입에 대해서는 안정성을 유지하도록 설계되어 있으나 도금 공정 중에 어떤 이유로 (예를 들면, 하지 무전해 Ni 도금 불량에 의한 핀 홀의 발생과 이 핀 홀에서 Cu의 용해, 도금 소재로부터 Fe의 용해), 이러한 이온이 도금욕 중에 혼입됨으로써 무전해 Au 도금욕은 불안정하게 되기 쉽다. 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

- 1) 혼입된 Cu 또는 Fe 금속이 Au 도금욕중에서 용해(산화)할 때 방출된 전자를 받아  $\text{Au}^+$  이온의 환원 속도가 증가한다.
- 2) 혼입된  $\text{Cu}^{2+}$  이온 또는  $\text{Fe}^{2+}$  이온이 메르캅탄의 산화 반응에 촉매가 되어 착화제 또는 환원제의 산화반응 속도가 증가한다.

또한 이러한 현상은 무전해 도금 피막의 표면 결함의 원인이 되고, 솔더링성, 접합 강도 등의 저하를 일으킬 수 있기 때문에, 도금 공정은 전처리 조건의 최적화를 통해 이러한 금속의 용해를 억제할 필요가 있다. 따라서, 무전해 Au 도금욕 중에도 이러한 금속의 용해를 억제하는 역할을 하는 성분 및 용해하여 혼입되는 이온과 안정한 착체를 형성하는 보조착화제의 첨가가 필요하게 될 수도 있다.

한편, 무전해 Au 도금욕의 장기 연속 사용시에는 금염과 환원제 등의 감소 성분을 보충할 필요가 있다. 보충하지 않고 자기촉매형 Au 도금욕을 연속으로 사용했을 경우의 석출 거동의 일례를 그림 8에 나타낸다.  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ 의 동판의 양면에 무전

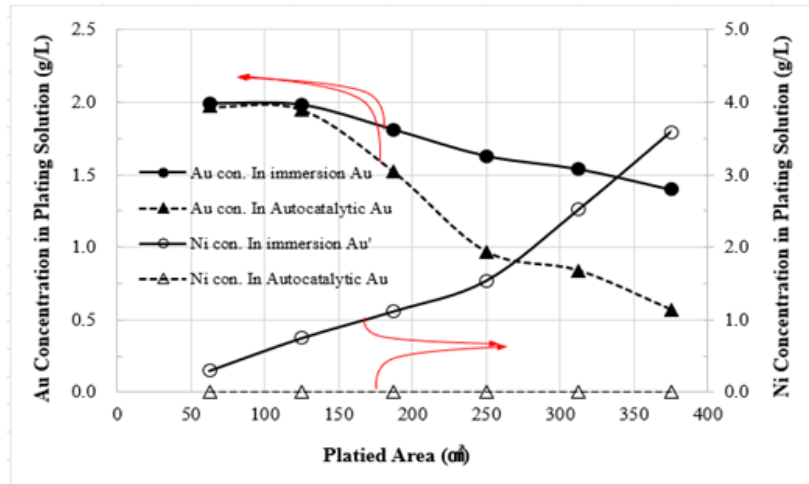


Fig. 8. Concentration changes of Au<sup>+</sup> ions and Ni<sup>2+</sup> ions in continuous plating performed without replenishment of consumed components.

해 Ni-P 도금 치환형 Au 도금을 80 °C에서 30분 간 실시한 후, 자기촉매형 Au 도금욕을 이용하여 욕 부하 1.0 dm<sup>2</sup>/L로 80 °C에서 30분간씩 연속 도금을 실시하여 얻은 결과이다.

치환형 Au 도금 및 자기촉매형 Au 도금 모두 도금 면적 375 cm<sup>2</sup>까지 안정적인 도금이 가능하지만, 125 cm<sup>2</sup> 이상에서 석출 속도가 감소하고 있다. 한편 치환형 Au 도금액 중의 Ni 농도는 크게 증가하지만, 자기촉매형 Au 도금욕 중에서는 차지층으로부터 용출되어 혼입되는 Ni은 검출되지 않았다. 치환형 Au 도금욕 중에서는 250 cm<sup>2</sup> 이상 도금한 욕 중에서 Ni<sup>2+</sup>가 검출되어 375 cm<sup>2</sup>를 도금한 욕에서는 그 농도가 3.59 ppm에 달하고 있다. 따라서, 연속도금에서 도금액의 안정성을 확보하고 균질의 도금 피막을 얻기 위해서는 도금액 중의 각 성분의 분석 및 보충이 필수적이다.

그림 9에는 1.0 dm<sup>2</sup>/L의 욕부하로 80°C에서 자기 촉매형 Au 도금욕에 Au<sup>+</sup> 이온과 각 성분을 분석하고 소모된 양을 보충하면서 연속하여 도금을 실시한 경우의 석출 속도 변화 및 도금욕 중의 Au<sup>+</sup> 이온의 농도 변화를 나타내었다. 그림 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 자기 촉매형 Au 도금욕

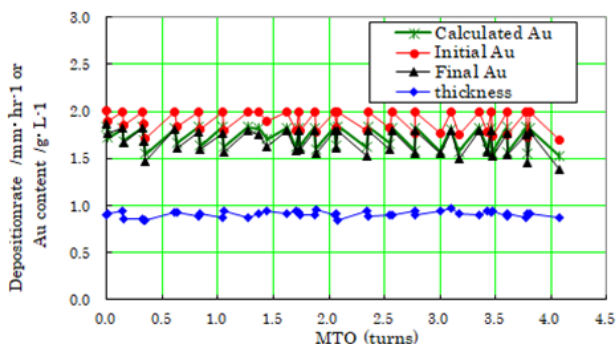


Fig. 9. Stability of autocatalytic Au plating bath in continuous plating.

은 연속 사용에 있어서도 석출 속도는 0.9 ~ 1.0 μm/hr의 범위에서 거의 변화가 없이 일정한 값을 나타내고 있다. 피막의 Au<sup>+</sup>의 중량분을 뺀 Au<sup>+</sup>의 이론 소비량은 도금 후 실제 측정된 욕 중의 Au<sup>+</sup> 농도와 거의 일치하며 4 MTO (metal turns over)까지 도금이 가능하다. 이것은 욕 중에서 소모되는 Au<sup>+</sup>는 그 모두가 도금 반응(석출)에 이용되고 있으며 용기 벽면에서의 이상석출 등의 소모는 없다는 것을 나타내고 있다.

이와 같이, 메르캅탄을 착화제 및 환원제로 하는 비시안 자기 촉매형 Au 도금욕은 비교적 높은 욕 부하에서도 4 MTO 이상까지 균일한 석출거동을 나타내며 욕 안정성도 양호한 상태로 도금이 가능하다는 것이 확인되었다.

### 3.4 . 솔더링 특성

본 연구에서는 솔더링 특성을 나타내는 방법으로 Zero crossing time 시험 및 solder ball 접합강도 시험을 실시하였다. Zero crossing time 시험은 솔더의 젖음성을 평가하는 방법이다. 솔더의 젖음성은 각종 규격에 규정되어 있는 평형법을 이용하여 「제로 크로스 타임」이나 「최대 젖음력 (wetting force)」을 평가하는 수법이 일반적으로 사용된다. 시험방법 (평형법)으로는 용융 솔더에 도금된 시편을 담그면 솔더 액면 상태는 그림 10과 같이 변화한다 [34].

그림 10의 [F]가 젖음력으로서 젖음성 시험기가 전자 저울로 측정하는 힘이 되며, 이 젖음력은 아래 Wilhelmy의 공식에 의해 계산된다.

$$F = \gamma \cos\theta \cdot L - v\rho g$$

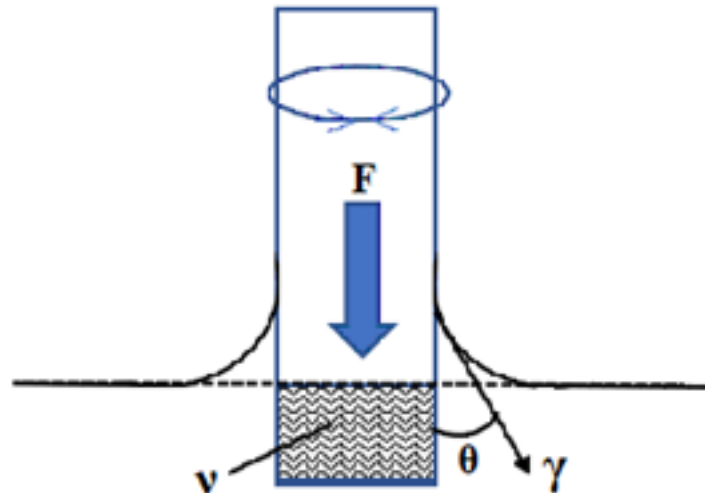


Fig. 10. Liquid level of molten solder.

여기서,

$F$ ; wetting force (mN),  $\theta$ ; 접촉각 ( $^{\circ}$ ),  $L$ ; 접촉길이 (m),  $v$ ; 침적부분의 체적 ( $m^3$ ),  $\rho$ ; 밀도 ( $kg/m^3$ ),  $g$ ; 중력가속도 ( $m/s^2$ )

침지시킨 도금 시편에 대해서 접촉각  $\theta$  방향으로 솔더의 표면 장력  $\gamma$ 이 형성된다. 젖음 시험 시험기는 도금시편에 생기는 상하 방향만의 힘을 계측하기 때문에 도금시편에 생긴 솔더의 표면 장력의 상하 방향의 분력  $\gamma \cos \theta$ 을 계측한다. 이 힘이 도금시편과 솔더가 접촉하고 있는 전 접촉길이  $[L]$ 에서 발생하고 있기 때문에 전체 힘은  $\gamma \cos \theta L$ 이 된다. 또한 액체 (용융 솔더)에 도금시편을 담고 있기 때문에, 침지시킨 도금시편 체적분의 부력이 전자 부품을 위로 들어 올리는 힘이 되기 때문에, 부력  $[v\rho g]$ 을 빼 준다. 이 방법으로 얻은 젖음성 시험법(평형법)에 의해 구해지는 wetting force (젖음력)  $[F]$ 은, 솔더가 도금시편에 젖어있기 때문에 접촉각  $\theta$ 은 예각 ( $90$ 도 이하)을 형성하고, 솔더의 표면 장력에 의해 도금시편이 아래 방

향으로 인장되는 힘을 말한다. 또한, 도금시편이 솔더에 튕겨 졌을 경우, 솔더 액면은 오목 상태가 되어 접촉각  $\theta$ 은 둔각 ( $90$ 도 이상)을 형성하고 있기 때문에,  $\cos \theta$ 가 마이너스의 값이 되기 때문에, 젖음력  $[F]$ 는 마이너스가 되어 도금시편이 위로 들어 올리는 힘이 된다.

또, Wilhelmy의 계산식에 있어서, 용융 솔더 내에 도금시편을 담고 끝난 후에는, 접촉각  $\theta$  이외의 항은 변화하는 일이 없다. 이 때문에, 젖음성 시험기가 젖음력  $[F]$ 을 시간축에 대해 계측하고 있는 것은, 시간축에 대한 접촉각  $\theta$ 의 변화가 된다. 그림 11에는 메니스코그래프에 의한 솔더 젖음성 측정 방법의 예를 나타내었다.

도금시편이 용융 솔더와 접촉한 후, 지정한 깊이까지 침지하는 경우 침지 체적의 증가 및 접촉각  $>90$ 도보다 값은 마이너스로 이행하게 된다. 설정한 깊이까지 완전히 침지하고 정지시키면 이 이후에는 시간의 경과와 함께 접촉각이 감소해 거쳐  $F < 0$  (접촉각  $< 90$ 도)로 이행하게 된다. 설정한 시간

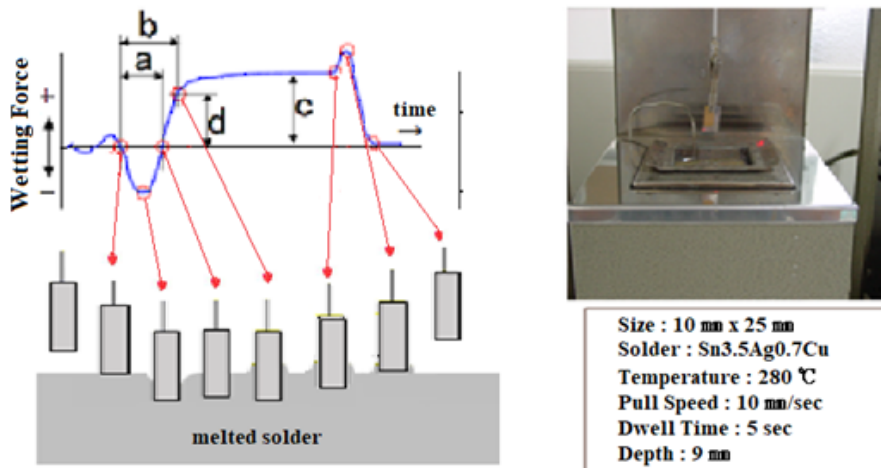


Fig. 11. Method of measuring solder wettability by meniscograph.



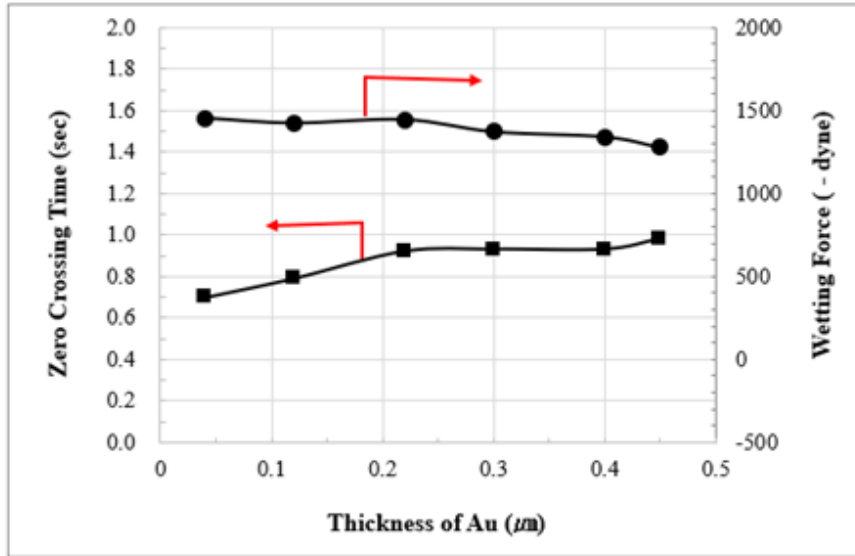


Fig. 12. Effect of Au plating thickness on zero crossing time and wetting force.

(수초) 후, 시편을 솔더에서 끌어올려 측정을 종료한다. 측정에 의해 얻어진 상기의 그래프로부터, 하기의 방법으로 평가를 실시한다.

제로크로스타임: a, 젖는 시간: b, 최대 젖음 힘( $F_{max}$ ): c, 젖는 안정성: d/c(침적으로부터  $3/2 F_{max}$ 까지의 시간)

그림 12에는 Cu 시편상에 무전해 Ni-P 피막을 하지로서 사용하고, 치환형 Au 도금을 0.05 μm 실시한 후 자기촉매형 Au 도금시간을 변경시켜 얻은 Au 도금 피막의 두께가 솔더 젖음성을 제로 크로싱 타임에 미치는 영향을 나타내었다. 도금된 Au 피막의 두께가 증가함에 따라 제로크로싱타임은 증가하고 있다. 이는 Au 피막 두께의 증가함에 따라 도금시편에 용융솔더가 젖는 시간이 증가함을 의미하며 솔더링 특성이 떨어진다는 것을 의미한다. 실제 산업용 용도에서 프린트배선기판의 솔더볼을 실장하기 위한 Ni/Au 공정에서는 Au 0.05 μm 를 사용하고 있는 이유를 그림 12의 결과로부터 알 수 있다.

그러나 Au wire bonding을 하기 위한 Au 피막의 두께는 약 0.3 μm 정도를 사용하고 있다는 것으로부터 wire bonding의 접합강도는 제로크로싱타임과 다른 결과를 나타낸다는 것을 유추할 수 있다. 한편 젖음력은 Au 피막 두께가 0.04 μm로부터 0.22 μm 까지는 거의 동등한 값을 나타내고 있으나, 0.3 μm 이상부터는 두께의 증가와 더불어 젖음력은 감소하고 있다. 이러한 결과로부터 Au 피막의 두께가 0.3 μm 이상은 솔더링 특성의 약화를 가져온다고 유추할 수 있다.

최근의 솔더링 특성은 솔더의 젖음성 뿐만 아니

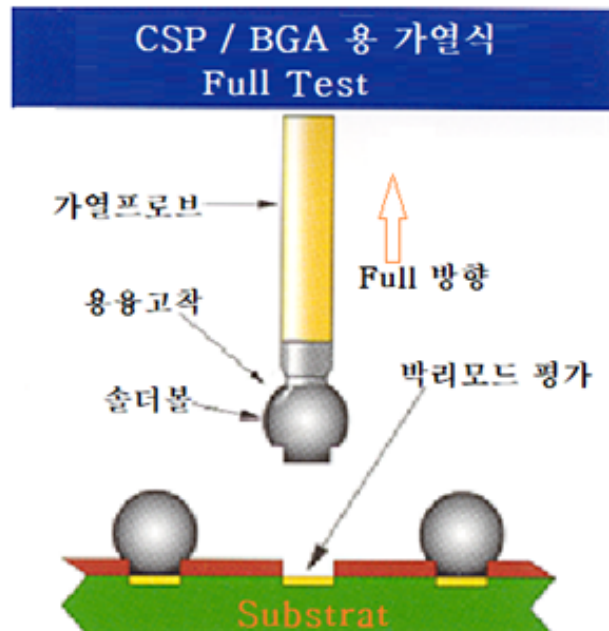


Fig. 13. Schematic diagram of solder ball bonding strength tester.

라 접합강도가 더 중요하게 요구되고 있다. 이는 솔더로 접합시킬수 있는 패드 등의 면적이 한정되어 있으며 점점 좁아지고 있기 때문이다. 그림 13에는 ball grid array (BGA)용 가열식 솔더볼 접합강도의 모식도를 나타내었다. 본 연구에서는 0.40 mm 패드 크기의 BGA 패키지에 0.75 mm 크기의 Sn3.5Ag0.7Cu 솔더볼을 실장하여 솔더볼과 Au 피막 사이의 고온 접합강도를 측정하였다.

전술한 바와 같이 프린트배선기판의 Ni/Au 공정에서는 Au 0.05 μm를 사용하고 있으며 무전해 Ni 도금 후 치환 Au 공정(Electroless Ni and Immersion Gold (ENIG))으로 완성된다. 즉 Au 피막의 두께는 0.1 μm 이하이며 치환 Au 도금 후에 자기촉매형 Au 도금에 의한 후막 Au 도금



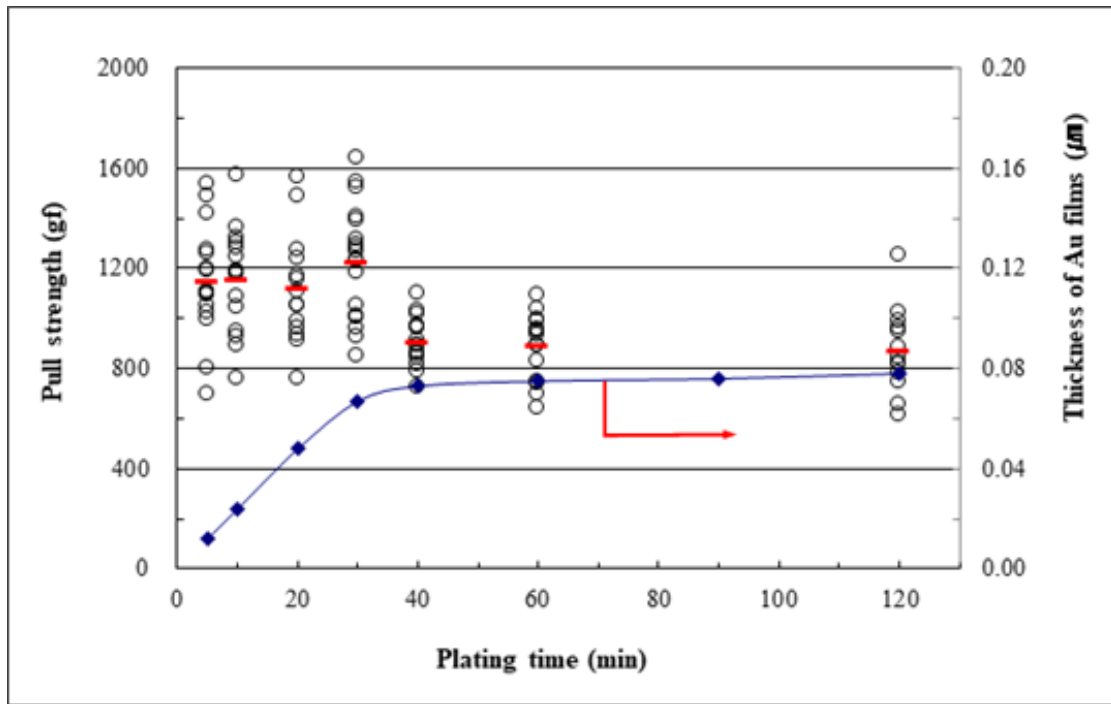


Fig. 14. Effect of Au plating thickness on solder ball bonding strength.

은 실시하지 않는다. 그림 14에는 Au 도금 두께가 0.01 µm ~ 0.08 µm 범위인 ENIG 피막 상에 형성된 솔더볼의 접합강도에 미치는 Au 피막 두께의 영향을 나타내었다. 본 연구에서는 각 두께당 약 20개의 솔더볼 접합강도를 측정하여 그 결과 (○표) 및 평균값 (—표)을 나타내었다. 전술한 바와 같이 도금시간 30분까지는 도금된 Au 피막의 두께가 선형적으로 증가하고, 도금시간이 40분을 초과하면 석출속도는 감소함 Au 피막 두께는 서서히 증가한다. 솔더볼의 접합강도는 Au 도금시간 30분 정도인 피막 두께 0.05 µm까지는 거의 동등한 값을 나타내며 그 이상의 Au 두께에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 전체적으로 0.06 µm 이상의 두꺼운 Au 피막상의 솔더볼 접합강도가 0.05

µm 이하의 얇은 Au 피막상의 솔더볼 접합강도보다 낮음을 알 수 있다.

또한, 무전해 도금된 Ni-P 합금 피막과 Au 피막의 솔더링 층 단면을 SEM으로 관찰하고 솔더 볼 접합 계면을 EDAX로 분석하여 그 결과를 그림 15에 나타내었다. Au 금속은 솔더층으로 완전히 확산하여 Ni-P 피막상 뚜렷한 Au 층의 경계를 보이지 않고 있다. Ni은 Sn과 금속간화합물로 쉽게 솔더층으로 확산되고, 그 후 무전해 도금된 Ni층에 존재하는 P이 잔류하여 Ni-P 층과 솔더층 계면에 확산속도가 느린 P가 농축되어 있는 P-rich 층이 형성된다는 것은 잘 알려져 있다. 솔더볼의 접합강도 측정에서 파단은 Ni-P 층과 솔더층계면의 P-rich층 주변에서 발생한다. 그러나 본 연구

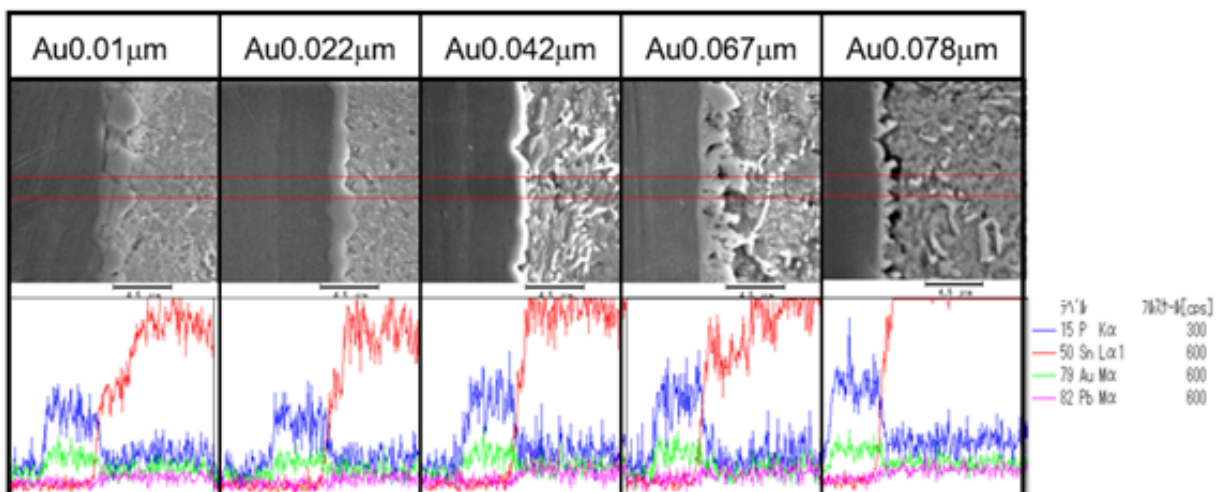


Fig. 15. Cross-sectional SEM images of bonding interface and distribution of some elements at various thicknesses of electrolessly plated Au films.

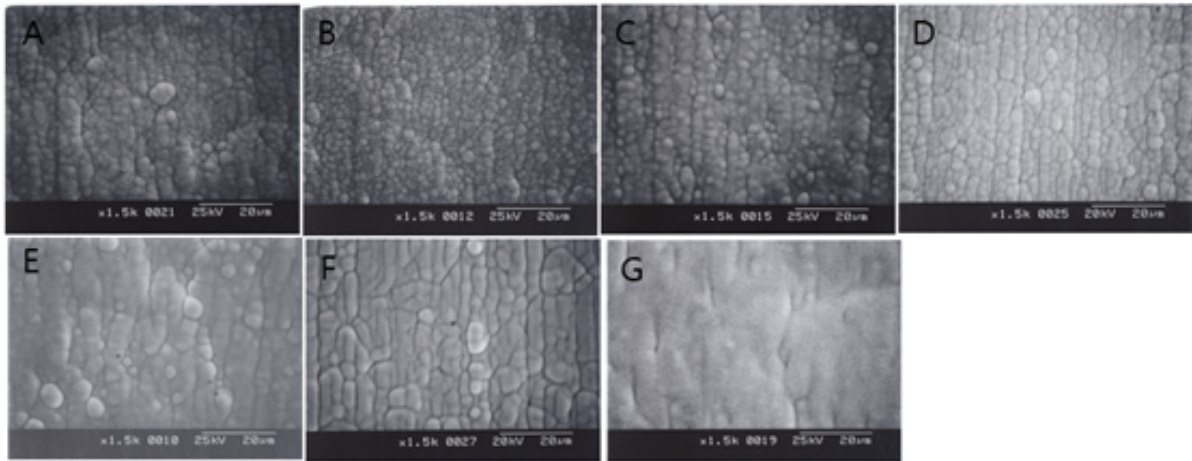


Fig. 16. SEM images of plating films obtained from various different electroless Ni-P plating baths.

의 그림 15에서 알 수 있는 바와 같이 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 또는 AuSn<sub>4</sub>의 금속간 화합물(IMC)과 P-rich층의 형성은 Au 피막의 두께에 의해 영향을 받는다. 즉, Au 피막의 두께가 증가함에 따라 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>층의 두께는 감소하나 AuSn<sub>4</sub>의 두께는 증가한다. 그리고 0.01 μm, 0.022 μm 또는 0.078 μm의 Au 피막 두께에서는 Ni-P 층과 솔더층의 계면에서 P-rich층이 관찰되지 않는다는 점으로부터 솔더볼 접합강도의 감소는 반드시 P-rich층의 형성과 관련이 있다고 할 수 있는 것은 아니다.

Au 피막상의 솔더볼 접합 강도에 미치는 하지층 무전해 Ni-P 피막의 영향을 조사하기 위하여 그림 16과 같이 입자사이즈 및 표면 형상이 다른 7종의 무전해 Ni-P 피막을 준비하고 그 위에 0.05 μm의 치환형 무전해 Au 도금을 실시한 후의 솔더볼 접합 강도를 측정하였다. 그 결과를 그림 17에 나타내었다.

그림 17의 결과로부터 각각의 무전해 Ni-P 도금욕으로부터 얻어진 Ni-P 합금 피막상에 치환형

Au 도금을 실시하는 경우, 솔더볼 접합강도는 D욕 > C욕 > A욕 > B욕 > F욕 > E욕 > G욕의 순서로 접합 강도가 높다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 그림 16의 무전해 Ni-P 피막의 입자사이즈와 연관시켜 생각해 보면 치밀한 표면 구조를 나타내고 입자사이즈가 상대적으로 작은 A욕, B욕, C욕 및 D욕으로부터 얻어진 무전해 Ni-P 피막을 하지로 하는 경우에는 높은 솔더볼 접합 강도를 나타내는 반면, 입자사이즈 큰 E욕, F욕 및 G욕으로부터의 무전해 Ni-P 피막을 하지로 하는 경우에는 치환 Au 도금의 솔더볼 접합 강도는 상대적으로 낮은 값을 보여준다. 특히, 표면에 불순물의 존재로 표면 입자의 경계가 불확실한 G욕으로부터의 Ni-P 피막 상에 도금된 Au 도금 피막에서는 다른 Ni-P 도금 피막상의 Au 도금 피막에 비해 낮은 솔더볼 접합강도 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이처럼 무전해 Au 도금 피막 상의 솔더볼 접합강도는 그 하지층으로 사용되는 무전해 Ni-P 도금 피막의 영향을 받으며, P함량 뿐만 아니라 표면 형상 및 입자사이즈 등도 무전해 Au 도금 피막의 솔더볼 접합강도에 영향을 미친다.

### 4. 결론

무전해 Au 도금액의 요구는 인쇄회로기판의 소형화, 전자기기의 소형화에 따라 증가하고 있으며, 전 세계적인 환경보호의 관점에서 시안화물이 없는 용액이 기대되고 있다. 이러한 관점에서 티오말산을 착화제로 사용하고 아미노에탄티올을 환원제로 사용하는 비시안계 치환형 무전해 Au 도금액 및 자기촉매형 Au 도금액을 개발하고 그 석출 거동 및 피막특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

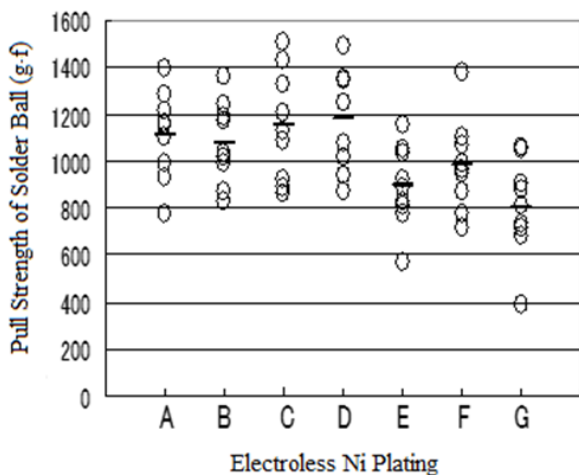


Fig. 17. Comparison of solder ball bonding strength of electroless Au plating film on Ni-P plating film of various underlayers.

- 1) 비시안계 치환형 Au 도금액의 최적 도금액 조성은 0.01 mol/L의 Au<sup>+</sup> 이온, 0.27 mol/L의 티오말산 및 0.15 mol/L의 인산이수소칼륨이었으며, 자기촉매형 Au 도금액의 최적 도금액 조성은 0.01 mol/L의 Au<sup>+</sup> 이온, 0.27 mol/L의 티오말산, 0.40 mol/L의 아미노에탄티올 및 0.15 mol/L의 인산이수소칼륨이었다.
- 2) 무전해 Au의 석출속도는 욕 온도 80 °C, pH 7.0에서 치환형 Au 도금액으로부터 0.067 μm/30분이었으며, 자기촉매형 Au 도금액으로부터 0.62 μm/hr로 종래의 시안계 Au 도금액과 동등한 수준의 석출거동을 나타낸다.
- 3) 본 연구에서 신규로 개발된 비시안계 무전해 Au 도금액을 사용하는 연속도금에서 비시안계 치환형 Au 도금액은 혼입되는 Ni<sup>2+</sup> 이온의 농도가 400 ppm까지, 금속사용량 2 MTO 이상까지 우수한 욕안정성을 나타내며, 자기 촉매형 Au 도금액은 비교적 높은 욕 부하에서도 4 MTO 이상까지 균일한 석출거동을 나타내며 욕 안정성도 양호한 상태로 도금이 가능하다는 것이 확인되었다.
- 4) 도금된 Au 피막의 두께가 증가함에 따라 제로크로싱타임은 증가하며, 솔더볼의 접합강도는 Au 도금시간 30분 정도인 피막 두께 0.05 μm까지는 거의 동등한 값을 나타내며 그 이상의 Au 두께에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 전체적으로 0.06 μm 이상의 두꺼운 Au 피막상의 솔더볼 접합강도가 0.05 μm 이하의 얇은 Au 피막상의 솔더볼 접합강도보다 낮다는 것을 확인하였다.
- 5) 무전해 Au 도금피막의 솔더링 특성은 하지층으로 사용되는 무전해 Ni-P 도금 피막의 영향을 받으며, 치밀한 표면 구조를 가지고 입자사이즈가 작은 무전해 Ni-P 피막을 하지로 하는 경우에 높은 솔더볼 접합 강도를 나타낸다.

## References

- [1] W. J. Daukler, D. J. Resnick, W. A. Johnson, A. W. Yanof, A new operating regime for electroplating the gold absorber on x-ray masks, *Microelectron. Eng.*, 23 (1994) 235-238.
- [2] W. Chu, M. L. Schattenburg, H. I. Smith, Low-stress gold electroplating for x-ray masks, *Microelectron. Eng.*, 17 (1992) 223-226.
- [3] T. Osaka, Y. Okinaka, J. Sasano, M. Katod, Development of new electrolytic and electroless gold plating processes for electronics applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7 (2006) 425-437.
- [4] Y. Yoneda, K. Nakamura, Packaging technology for imaging LSI, *Fujitsu*, 63 (2012) 489-495.
- [5] Y. Ejiri, T. Sakurai, Y. Arayama, K. Suzuki, Y. Tsbomatsu, S. Hatakeyama, S. Arike, Y. Hiroshima, K. Hasegawa, Electroless Ni/Pd/Au plating for semiconductor package substrates (I) - Influence of the electroless Ni plating thickness on the solder ball joint reliability, *J. Japan Inst. Electron. Packag.*, 15 (2012) 82-95.
- [6] J. W. Schulze, M. Datta, T. Osaka, Eds., *Microelectronic packaging*, CRC Press, FL, U.S.A. (2005).
- [7] J. Jasper, D. Shiels, Gold bumps off the danger list, *European Semiconductor*, 22 (2000) 86.
- [8] E. L. Wooten, K. M. Kissa, A. Y. Yan, E. J. Murphy, D. A. Lafaw, P. F. Hallemeier, D. Maack, D. V. Attanasio, D. J. Fritz, G. J. McBrien, D. E. Bossi, A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 6 (2000) 69.
- [9] T. Hiramori, M. Ito, M. Yoshikawa, A. Hirose, K. F. Kobayashi, Interfacial reaction and joint strength of Sn-Ag base solders on electroless Ni-P/Au plating, *J. Japan Inst. Electron. Packag.*, 6 (2003) 503-508.
- [10] B. Li, N. Li, G. Luo, D. Tian, Acceleration effect of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the immersion gold plating on Ni-P surface from a sulfite based electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 302 (2016) 202-207.
- [11] T. Osaka, Y. Okinaka, J. Sasano, M. Kato,

- Development of new electrolytic and electroless gold plating processes for electronics applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7 (2006) 425-437.
- [12] F. H. Reid, W. Goldie, Gold plating technology, F. H. Reid and W. Goldie, Eds., Electrochemical Publications, Ltd., Ayr. Scotland, U.K. (1974).
- [13] J. Ushio, O. Miyazawa, H. Yokono, A. Tomizawa, Electronic device plated with gold by means of an electroless gold plating solution, European Patent Application EP 021789, April 29 (1987)
- [14] I. Takashi, Development of a Non-cyanide electroless gold plating bath, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 52 (2001) 410.
- [15] Y. Shindo, H. Honma, Study of non-cyanide electroless gold plating, *Proceeding of the 84th Surface Finishing Society of Japan*, (1991) 163.
- [16] Y. Sato, T. Osawa, K. Kaieda, K. Kobayakawa, Cyanide-free electroless gold plating from a bath containing disulfiteaurate and thiourea or its derivatives, *Plat. Surf. Finish.*, 81 (1994) 74.
- [17] A. Sullivan, P. A. Kohl, The autocatalytic deposition of gold in nonalkaline, gold thiosulfate electroless bath, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2250.
- [18] T. Inoue, S. Ando, H. Okudaira, J. Ushio, A. Tomizawa, H. Takehara, T. Shimazaki, H. Yamamoto, H. Yokono, Stable non-cyanide electroless gold plating which is applicable to manufacturing of fine pattern printed wiring boards, *Proceeding of 45th IEEE electronic Components Technology Conf.*, (1995) 1059.
- [19] I. Takashi, S. Ando, J. Ushio, H. Okudaira, H. Takehara, T. Ota, H. Yamamoto, H. Yokono, A very stable non-cyanide electroless gold plating bath using thiourea and hydroquinone as a cooperating double reductant system, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 49 (1998) 1298-1304.
- [20] M. Kato, K. NiKura, S. Hoshino, I. Ohno, Electrochemical behavior of electroless gold plating with ascorbic acid as a reducing agent, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 42 (1991) 729.
- [21] M. Kato, Y. Yazawa, Y. Okinaka, Electroless gold plating bath using ascorbic acid as reducing agent – Recent improvement, *Proceedings of the AESF Technical Conference, 'SUR/FIN '95'*, (1995) 805.
- [22] H. Honma, A. Hasegawa, S. Hotta, K. Hagiwara, Electroless gold plating by disulfiteaurate complex, *Plating Surf. Finish.*, 82 (1995) 89-92.
- [23] N. Hattori, K. Iwamatsu, K. Naito, K. Okuno, Y. Yazawa, K. Kuroiwa, M. Kato, Electroless gold plating technology for usage of ascorbic acid as reducing agent, *Proceedings of the 2001 ICEP*, (2001) 166.
- [24] S. Dimitrijević, M. R. Vujasinović, V. Trujić, Non-cyanide electrolytes for gold plating – a review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 6620 – 6646.
- [25] D. Mason, Precious metals plating. II: Time for gold sulfite?, *Plating Surf. Finish.*, 73 (1986) 20.
- [26] Y. Okinaka, Significance of inclusions in electroplated gold films for electronics applications, *Gold Bull.*, 33 (2000) 117.
- [27] P. A. Kohl, Eds., *Modern electroplating*, Joan Wiley&Sons Hoboken, Ontario, Canada (2010) 115.
- [28] A. Gemmler, W. Keller, H. Ritcher and K. Ruess, High-performance gold plating for microdevices, *Plating Surf. Finish.*, 81 (1994) 52.
- [29] A. Maner, S. Harsch and W. Ehrfeld, Mass production of microdevices with extreme aspect ratios by electroforming, *Plating Surf. Finish.*, 75 (1988) 60.
- [30] T. A. Green, S. Roy, Speciation analysis of Au(I) electroplating baths containing sulfite and thiosulfate, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) C157.
- [31] H. Nawafune, M. Tanikubo, S. Mizumoto, Electroless gold plating using L-cysteine as reducing agent & its deposition mechanism, *Plating Surf. Finish.*, 90, (2003)

- 
- [32] Electroplating Research Society, Eds., Environmentally-coordinated plating technology, Daily Industrial Newspaper (2006) 62.
- [33] The Korean Institute of Surface Engineering, Eds., Electroless plating, Practical Surface Treatment Technology (2014) 44.
- [34] H. Sampei, Evaluation methods of solder wettability, J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 58 (2007) 219.