



비시안 무전해 Au 도금의 석출거동에 미치는 하지층 무전해 Ni-P 도금 조건의 영향

김동현^{a*}, 한재호^b

^a주식회사엠에스씨, ^b주식회사이씨텍

Effect of underlayer electroless Ni-P plating on deposition behavior of cyanide-free electroless Au plating

DongHyun Kim^{a*}, Jaeho Han^b

^aMSC Co., Ltd., Incheon, 21698, Republic of Korea

^bECTECH Co., Ltd., Incheon, 226165, Republic of Korea

(Received 27 April, 2022 ; revised 30 August, 2022 ; accepted 21 September, 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. In most cases, internal connection between device and package and external terminals for connecting packaging and printed circuit board are electroless Ni-P plating followed by immersion Au plating (ENIG) to ensure connection reliability. The deposition behavior and film properties of electroless Au plating are affected by P content, grain size and mixed impurity components in the electroless Ni-P alloy film used as the underlayer plating.

In this study, the correlation between electroless nickel plating used as a underlayer layer and cyanide-free electroless Au plating using thiomalic acid as a complexing agent and aminoethanethiol as a reducing agent was investigated.

Keywords : cyanide-free plating; electroless Au plating; Immersion plating; Autocatalytic plating; deposition rate.

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 분야에서는 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 IC 패키지, 반도체 디바이스 등의 접합에 사용된다. 이러한 전자 부품의 Au 도금은 이전부터 시안계 전기 Au 도금액이 주로 사용되어 왔으며, 최근 전자부품의 고밀도 실장화, 헤파치화 등과 더불어 회로의 미세화 및 전기적으로 고립된 부분의 비율이 증가에 의해 무전해 Au 도금 수요가 증가하고 있다 [6].

무전해 Au 도금으로는 금속염으로 시안화금칼

*Corresponding Author: Donghuyn Kim
MSC Co., Ltd., Incheon
E-mail: kaneta0929@naver.com

름, 착화제로 시안화칼륨, 환원제로 디메칠아민 보란 (DMAB) 등을 사용하는 고 pH욕이 사용된다. 착화제로 사용되는 KCN 및 Au(I) 시안화물 착체 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 는 전기 Au 도금 및 무전해 Au 도금에서 도금액의 안정성을 확보하는 데 매우 중요한 역할을 한다. 그러나 시안화합물은 독성이 대단히 강하기 때문에 작업자의 건강과 작업 환경 및 관리상의 안전문제가 있으며, 산성에서는 독성이 강한 시안화수소가스를 발생하기 때문에 고 pH 영역에서 사용되고 있다는 점은 세라믹 IC 패키지 소재나 회로의 마스크에 사용되는 레지스트를 침해한다. 또한, 미량의 Ni^{2+} 이온의 혼입에 의해 욕 안정성이 현저하게 저하한다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 난점을 이유로, 시안화합물을 함유하지 않고, 안정성이 양호한 중성 도금욕의 새로운 무전해 Au 도금욕의 개발이 요구된다. 이러한 배경하에서 개발되어진 비시안 도금액의 대부분은 아황산계 착화제욕이다 [7] ~ [11]. 그러나 아황산염계 비시안 Au 도금욕에서 Au^+ 는 $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 의 형태로 존재하며, 이 용액은 방치하면 용액 중의 과잉 아황산염이 자발적으로 분해되어 Au^+ 이온과 아황산염 이온을 형성하여 도금액이 불안정하게 되기 쉽다 [12].

저자 등은 티오말산을 착화제로 하고 아미노에탄티올을 환원제로 하는 새로운 타입의 비시안무전해 Au 도금을 개발하여 그 전기화학적 특성 및 착체 결합 메커니즘 등에 대하여 보고하였다 [13] ~ [16].

한편 실장 분야에 있어서 디바이스와 패키지의 내부 접속, 패키징과 프린트 기판을 접속하기 위한 외부 단자, 그 밖에 반도체 디바이스를 패키징하지 않고 직접 기판에 탑재하는 베어 칩 실장 등에는 대부분 접속 신뢰성 확보를 위해 접속 단자측에 주로 행해지는 표면 처리는 Au/Ni의 2층 도금이며, 독립된 회로에서는 무전해 Ni-P 도금 후 치환형 무전해 Au 도금 (Electroless Ni and Immersion Gold : ENIG)을 실시하거나, Ni-P 층과 Au 층 사이에 Pd층을 삽입하는 무전해 Ni-P / 무전해 Pd / 치환 Au 도금 ((Electroless Ni, Electroless Pd and Immersion Gold : ENEPIG)공정이 행해진다. 이러한 공정에서의 최종적으로 실시되는 무전해 Au 도금의 석출거동 및 피막특성은 하지층 도금으로서 사용되는 무전해 Ni 도금액 조성 및 도금 조건에 의해 결정되는 Ni-P 합금 피막 중의 P 함유율, 결정입자사이즈,

혼입된 불순물 성분 등의 영향을 받는다는 많은 보고가 있다 [17] ~ [24].

본 연구에서는 착화제로 티오말산을 함유하고, 환원제로 아미노에탄티올을 사용하는 새로운 타입의 무전해 Au 도금액 개발에 있어서 하지층으로 사용되는 무전해 니켈 도금 피막이 그 위에 실시되는 치환형 무전해 Au 도금 및 자기촉매형 Au 도금의 석출거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

무전해 Au 도금은 무전해 Ni-P 도금을 하지층으로 실시한 후 치환형 Au 도금 및 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 50g/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 활성화 처리를 실시한다. 그런 다음 전처리된 기판을 80 °C에서 30분 동안 무전해 Ni-P 도금액에 침지하여 두께 5.0 μm 의 Ni-P 피막을 얻었다. 무전해 Ni-P 도금욕은 젯산과 글루타민산 등 2종의 착화제를 함유하는 산성 도금액을 사용하였다. 본 연구에 사용한 무전해 Ni-P 도금액 조성 및 도금 조건을 표 1에 나타내었다.

무전해 Ni-P 도금 후 0.01 mol/L의 Au^+ 이온, 0.27 mol/L의 Thiomalic acid, 0.15 mol/L의 인산이수소칼륨 및 일부 첨가제가 포함된 치환형 Au 도금액에 80 °C에서 20분간 침지하여 0.05 μm 의 Au 피막을 형성하고, 최종적으로 Au^+ 이온

Table 1. Composition of electroless Ni-P plating solution and plating conditions.

Component	Concentration and condition
NiSO_4	0.078 mol/L
NaH_2PO_2	0.200 mol/L
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	0.240 mol/L
$\text{NaOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.010 mol/L
NH_3aq	25 ml/L
Additive	10 ml/L
pH	4.5
Temperature	85°C

Table 2. 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

0.01 mol/L, Thiomalic acid 0.27mol/L, 2-아미노에탄티올 0.40 mol/L, 인산이수소칼륨 0.15 mol/L 및 일부 첨가제를 포함하는 자기촉매형 Au 도금액에 기판을 80 °C에서 60분간 침지하여 0.6 μm 이상의 Au 피막을 형성하였다. 본 연구에 사용된 치환형 비시안 무전해 Au 도금액 및 자기촉매형 비시안 무전해 Au 도금액의 조성 및 도금 조건을 표 2 및 표 3에 나타내었다.

또, 무전해 도금된 Ni 피막 및 Au 피막의 두께는 형광X선 두께 측정기를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하지층 무전해 Ni-P 석출속도 및 P 함량이 무전해 Au 도금의 석출 거동에 미치는 영향

자기 촉매형 무전해 Au 도금은, 무전해 Ni-P 도금 \rightarrow 치환형 Au 도금 \rightarrow 자기 촉매형 Au 도금의 순서로 행해진다. 이 경우, 치환형 Au 도금 및 자기 촉매형 Au 도금은 하지 도금막으로서 사용되는 무전해 Ni-P 도금액의 종류 및 도금조건에 의해, 그 석출 거동이 영향을 받는다. 또, 하지층 Ni-P 도금액의 종류뿐만 아니라, 그 무전해 Ni-P 도금의 전처리 등에도 영향을 받고, 부적절한 전처리 조건의 경우에, 금 도금 피막의 변색이나 편홀 등의 결함이 생긴다 [25, 26].

우선 하지층 무전해 Ni-P 도금 시간을 변화시켜 각각 다른 두께의 Ni-P 피막을 형성시킨 후 하지층 Ni-P 도금피막 두께가 치환형 Au 도금 및 자기촉매형 Au 도금의 석출속도에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 막 두께를 변화시켜 얻어진 무전해 Ni-P 피막상에 치환형 Au 도금을 80°C에서 30분간 실시한 결과와, 그 후 자기 촉매형 Au 도금을 80 °C에서 30분간 실시한 결과를 석출속도 $\mu\text{m/hr}$ 로 환산하여 나타낸

Table 3. Composition of autocatalytic Au plating solution and plating conditions.

Component	Concentration
Au(I)Thiomalate	0.01 mol/L
Thiomalic Acid	0.27 mol/L
2-Aminoethanethiol	0.40 mol/L
Potassium Dihydrogen Phosphate	0.15 mol/L
pH at 25 °C	7.0
Bath temperature	80 °C
pH adjustment	KOH

것이다.

치환형 무전해 Au 도금속도는 하지층으로 사용된 무전해 Ni-P 도금 피막의 Au 도금액 중에서의 내식성, 즉 산화속도에 의해 영향을 받는다. 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 하지층 Ni-P 도금피막의 두께가 1 μm 이하인 경우를 제외하고는 Ni-P 피막 두께가 낮을수록 치환형 Au 및 자기촉매형 Au 도금속도는 커진다. 이는 Ni-P 도금피막의 두께가 낮은 경우에는 도금피막이 치밀하지 못하기 때문에 입계부식이 활발해지면서 Ni의 용해량이 증가와 함께 무전해 Au 도금속도는 증가하는 것으로 보여진다. Ni-P 도금피막의 두께가 5 μm 이상에서 Ni-P 피막은 치밀해지며 그 하지층 상에서 균일한 무전해 Au 도금 반응이 일어날 수 있기 때문에 공업적으로도 Cu 회로상 무전해 Ni 후 무전해 Au 도금 공정에서 하지층 Ni-P 피막의 두께를 5 μm 이상으로 요구하고 있다는 사실도 본 연구의 결과와 일치한다.

그림 2에는 하지층으로 사용되는 무전해 Ni-P 도금의 pH를 변화시켜 얻어진 무전해 Ni-P 도금의 석출속도 및 Ni-P 합금 중의 P 함량을 나타내었다. 무전해 Ni 도금액의 pH가 4.0~5.25의 범위에서는 pH가 증가함에 따라 Ni의 석출 속도는

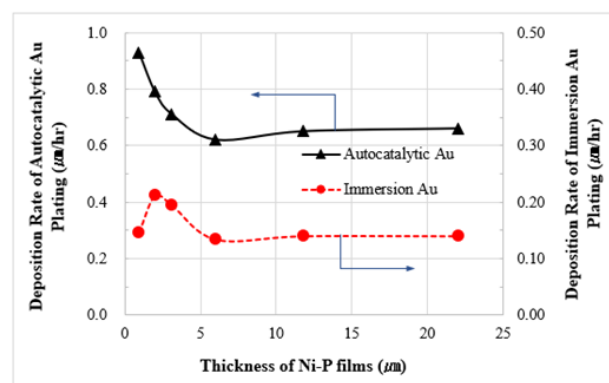


Fig. 1. Effect of electrolessly deposited Ni-P thickness on deposition rate of electroless Au plating

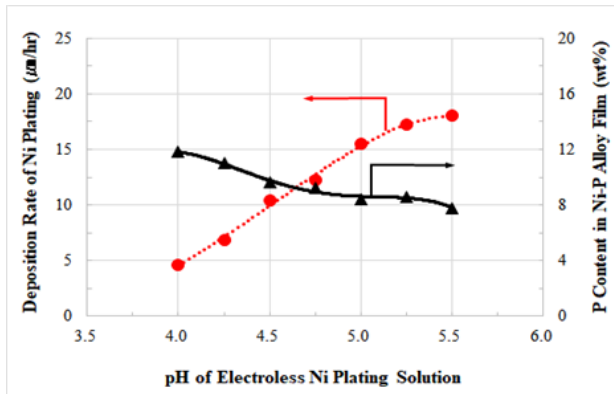


Fig. 2. Effect of bath pH on deposition rate of electroless Ni-P plating and P content in the Ni-P films.

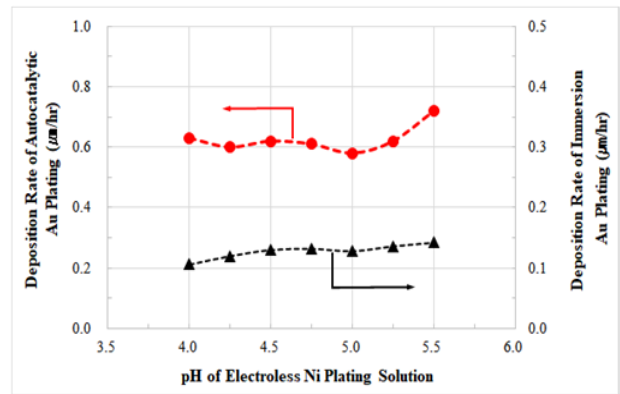


Fig. 3. Effect of bath pH of electroless Ni-P plating on deposition rate of electroless Au plating.

거의 직선적으로 증가하고 pH가 6.0 이상에서는 거의 변화가 없다. 무전해 Ni 도금욕의 pH가 증가함에 따라, 그 욕으로부터 얻어진 피막 중의 P의 함유율은 감소한다. pH가 4.5~5.0의 범위에서는, P의 함유율이 12.0 wt% 전후의 피막이 얻어졌다.

다음으로 하지층 무전해 Ni-P 도금의 pH를 변화시켜 얻은 P 함량이 다른 하지층 상에 무전해 Au 도금을 실시한 경우의 석출거동을 조사하였다. 그림 3에는 pH를 변화시켜 얻어진 무전해 Ni-P 도금층을 하지층으로 사용하여 치환형 Au 도금과 그 위에 환원형 Au 도금을 실시한 경우의 석출속도의 변화를 나타내었다. 환원형 Au의 석출 속도는 무전해 Ni-P 도금욕의 pH가 5.0까지는 거의 동등한 값을 나타내고 있으나, 그 이상의 pH 범위에서는 석출속도가 상승한다. 치환형 Au 도금욕의 석출속도는 하지층 Ni-P 도금의 pH가 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보인다. 이는 하지층 Ni-P 도금 피막 중의 P 함유량과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 즉, Ni-P 도금의 pH가 증가함에 따라 피막 중의 P 함유량은 감소하며, P 함유량의 감소는 결정성의 향상 및 입자 사이즈의 증가시키게 된다. 그 결과로 입계부식이 증가하게 되면서 Ni-P 하지층의 용해(Ni의 산화) 속도가 증가하고 Au 치환반응속도가 증가하게 되는 것으로 설명할 수 있다[26, 27].

그림 4는 무전해 Ni-P 도금욕 중의 황산니켈의 농도가 얻어진 무전해 Ni-P 도금의 석출속도 및 Ni-P 합금 중의 P 함량에 미치는 영향을 나타내었다. 무전해 Ni-P 도금욕 중의 NiSO₄의 농도가 증가함에 따라 Ni의 석출 속도는 완만하게 증가하고, 얻어진 Ni-P 피막 중의 P의 함유율은 서서히 감소한다.

무전해 Ni-P 도금욕 중의 금속이온의 농도가

증가하면 석출속도는 증가하고, 이와 더불어 피막 중의 P의 함유율은 감소하는 것은 다른 무전해 Ni-P 도금욕의 경우에도 나타나는 일반적인 현상이나, 그 절대값은 도금액 조성 및 도금조건에 따라 다르게 나타난다 [28] ~ [30]. 본 연구에서는 NiSO₄의 농도 0.078 mol/L (Ni 4.58 g/L)에서 P 함유율은 약 8.6 wt%인 중P 타입의 Ni-P 피막이 얻어졌다. 금속이온의 증가함에 따라 P 함유율이 감소하는 이유는, 도금욕 중의 금속이온의 증가가 전체 석출량을 증가시키는 원인이 되지만 그 중의 P 석출량은 일정하게 되기 때문에 전체적으로 Ni-P 합금 중의 P의 비율은 감소하는 것으로 설명할 수 있다 [6], [26].

무전해 Au 도금의 석출속도에 미치는 무전해 Ni-P 도금액 중의 NiSO₄ 농도의 영향을 조사하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 자기촉매형 Au 도금의 석출 속도는 본 연구의 무전해 Ni-P 도금욕 중의 NiSO₄의 농도 범위에서는 일정한 값을 나타내고 있으나, 치환형 Au 도금의 석출속도는 하지층을 형성할 때의 무전해 Ni-P 도금액 중의 NiSO₄의 농도가 0.070 mol/L에서 0.075 mol/

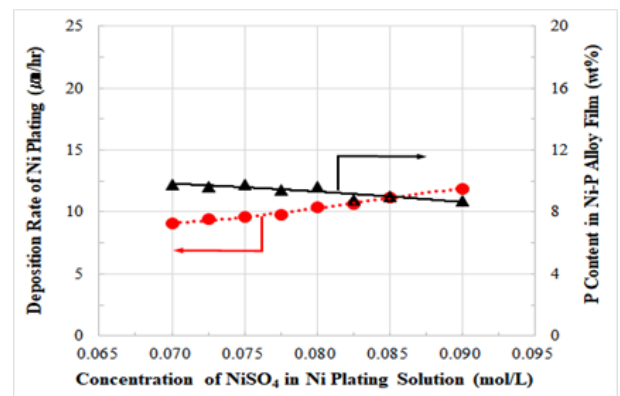


Fig. 4. Effect of NiSO₄ concentration on deposition rate of electroless Ni-P plating and P content in the Ni-P films.

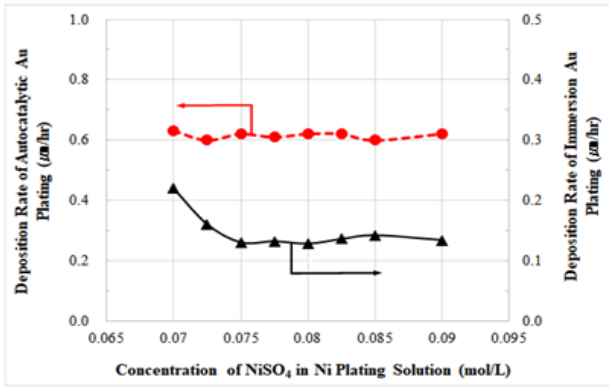
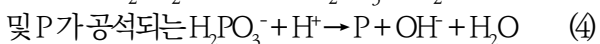
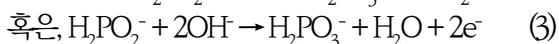
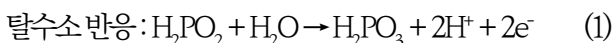


Fig. 5. Effect of NiSO₄ concentration in electroless Ni-P plating on deposition rate of electroless Au plating.

까지는 감소하며, 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. Ni-P 도금 후 치환형 Au 도금을 실시한 후 자기촉매형 Au 도금을 실시하기 때문에 자기촉매형 Au 도금의 석출속도는 하지층 Ni-P 피막의 영향을 적게 받는다. 그러나 치환형 Au 도금의 석출속도는 하지층 Ni-P 피막의 용해속도와 깊은 관련이 있기 때문에 P 함량이 높은 피막일수록 Ni-P 피막의 용해속도, 즉 치환형 Au 도금액 중에서의 내식성이 증가하여 석출속도는 느리게 나타난다.

다음으로 무전해 Ni-P 도금액 중의 차아인산나트륨의 농도가 얻어진 무전해 Ni-P 도금의 석출속도 및 Ni-P 합금 피막중의 P 함량에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 무전해 Ni 도금액 중의 차아인산나트륨의 농도를 변화시킨 욕에서 얻어진 Ni-P 도금 피막의 석출속도는 차아인산나트륨의 농도 증가와 더불어 증가하여, 그 농도가 0.20 mol/L로 최고치를 나타내고 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 한편 피막 중의 P의 함유율은 증가하고, 욕 중의 차아인산나트륨 농도가 0.225 mol/L까지 증가하고 이상에서는 거의 일정한 값을 갖는다.

이는 차아인산나트륨의 산화반응 및 P의 공석 기구가



라는 점을 고려할 때, 반응 (1) ~ (4)의 모든 반응은 H⁺ 이온 또는 OH⁻ 이온이 작용하고 있기 때문에 각 반응의 반응속도는 차아인산나트륨의 농도

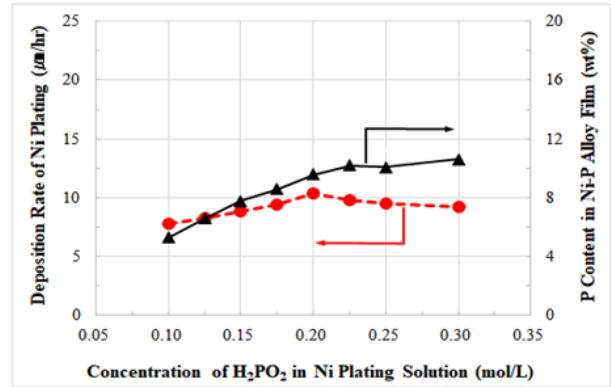


Fig. 6. Effect of H₂PO₂ concentration on deposition rate of electroless Ni-P plating and P content in the Ni-P films.

뿐만 아니라 pH의 영향을 크게 받는다는 것을 예상할 수 있다 [28].

본 연구에서도 일정 농도까지는 차아인산나트륨의 농도가 증가함에 따라 석출속도가 증가하고 P 공석율도 증가하고 있으나, 일정농도 이상에서는 석출속도 및 P 공석율이 증가하지 않고 거의 일정하거나 감소하는 경향을 보여준다.

무전해 Ni-P 도금액 중의 차아인산나트륨의 농도가 그 위에 행해지는 무전해 Au 도금의 석출속도에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 무전해 Au의 석출 속도에 미치는 무전해 Ni 도금액 중의 차아인산나트륨의 농도의 영향은 그다지 크지 않다.

무전해 Ni-P 도금의 기본욕 조건에서 글루타민산나트륨의 농도를 0.00 mol/L ~ 0.10 mol/L 까지 변화시켜 얻어진 석출속도 및 합금 도금 피막중의 P 함유율을 그림 8에 나타내었다. 일반적으로 무전해 Ni-P 도금에서 착화제의 농도 증가는 Ni²⁺ 이온의 환원전위를 낮게 하여 석출속도의 감소를 가져온다. 그러나 본 연구에 사용된 무전해 Ni-P 도금액과 같이 2종의 착화제를 함유하고 있

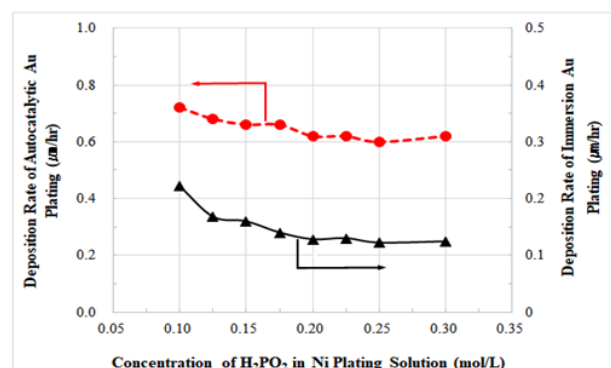


Fig. 7. Effect of H₂PO₂ concentration in electroless Ni-P plating on deposition rate of electroless Au plating.

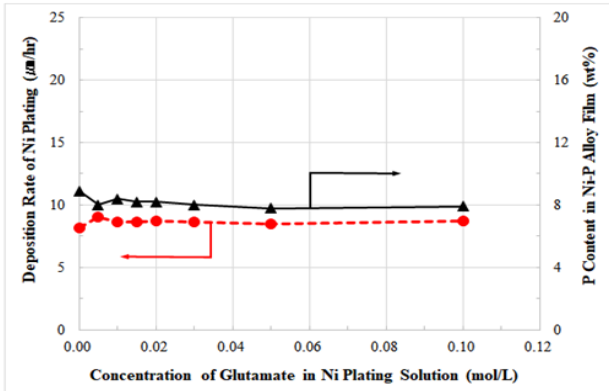


Fig. 8. Effect of sodium glutamate concentration on deposition rate of electroless Ni-P plating and P content in the Ni-P films.

는 경우에는 어느 1종의 착화제가 Ni^{2+} 이온의 환원전위를 낮게 하는 역할(주착화제)을 하면 다른 1종은 pH 완충 작용 혹은 안정화 작용의 역할(보조착화제)을 하는 경우가 많다. 그림 8의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서의 글루타민산의 농도 증가는 석출속도 및 P 함유율에 거의 영향을 미치지 않는다. 다만 글루타민산을 함유하지 않는 젖산 단독 착화제에 비해 글루타민산을 소량이라도 함유하고 있는 젖산-글루타민산 2중 착화제에서 석출속도는 증가하고 P 함유율은 감소한다는 것을 알 수 있다.

이렇게 얻어진 무전해 Ni-P 도금피막을 하지층으로 사용하여 그 위에 비시안 치환형 무전해 Au 도금 및 자기촉매형 무전해 Au 도금을 실시한 경우의 석출속도를 그림 9에 나타내었다. 하지층 Ni-P 도금액 중의 글루타민산 농도의 변화는 그 위에 형성되는 무전해 Au 도금의 석출속도에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

무전해 Ni-P 도금액 중의 젖산 농도의 변화는 석출속도 및 피막 중의 P 함유율에 영향을 미친다. 그림 10에서 알 수 있는 바와 같이 도금액 중의 젖산의 농도가 0 mol/L 인 경우, 즉 글루타민산 단독착화제에 비해 젖산의 첨가에 의해 석출속도는 증가하나, 0.05 mol/L 이상의 젖산 농도에서는 농도가 증가함에 따라 석출속도는 거의 직선적으로 감소하고 있다. 이는 본 연구에 사용된 무전해 Ni-P 도금액 중에서 젖산이 주착화제로 역할을 하고 있다는 것을 의미하며, 주착화제의 농도가 증가함에 따라 Ni^{2+} 이온의 환원전위를 낮게 하여 석출속도의 감소를 가져온다는 것을 의미한다. 한편, 무전해 Ni-P 도금액 중의 젖산의 증가는 얻어진 피막중의 P 함유율의 증가를 가져온다. 전술한 바와 같이 무전해 Ni-P 도금의 석출속도가 감

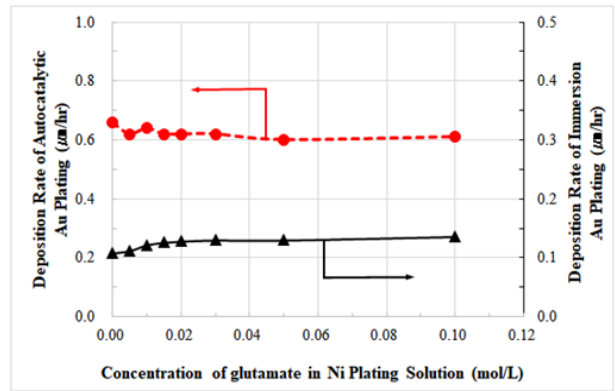


Fig. 9. Effect of sodium glutamate concentration in electroless Ni-P plating on deposition rate of electroless Au plating.

소하면서 P 함유율이 증가한다는 일반적인 무전해 Ni-P 도금에서의 경향을 여기서도 볼 수 있다. 피막 중의 P 함유율은 젖산 농도가 0.0 mol/L 일 때 8.1 wt% 로부터 젖산의 농도 증가와 더불어 계속 감소하여 젖산의 농도가 0.48 mol/L에서 10.6 wt%의 P 함유율을 나타낸다. 기본 조건인 도금액 중의 젖산 농도 0.24 mol/L에서 얻어진 피막 중의 P 함유율은 8.6 wt%를 나타낸다.

그림 11에는 무전해 Ni-P 도금액 중의 젖산의 농도를 변화시켜 얻은 Ni-P 합금 피막을 하지층으로 사용하여 그 위에 치환형 무전해 Au 도금 및 자기촉매형 무전해 Au 도금을 실시했을 경우의 석출속도의 변화를 나타낸 것이다. 치환형 Au 도금의 석출속도는 하지층 Ni-P 도금액중의 젖산의 농도가 증가함에 따라 직선적으로 감소한다. 이는 하지층 무전해 Ni-P 피막 중의 P 함유율이 증가하면서 결정입자가 작고 치밀해지면서 무전해 Au 도금액 중에서의 Ni-P 피막의 내식성의 증가, 즉 산화속도의 감소로 치환형 Au 도금의 석출속도는 감소하는 경향을 나타낸다고 여겨진다. 한편, 자기촉매형 Au 도금의 석출속도는 하지층 Ni-P

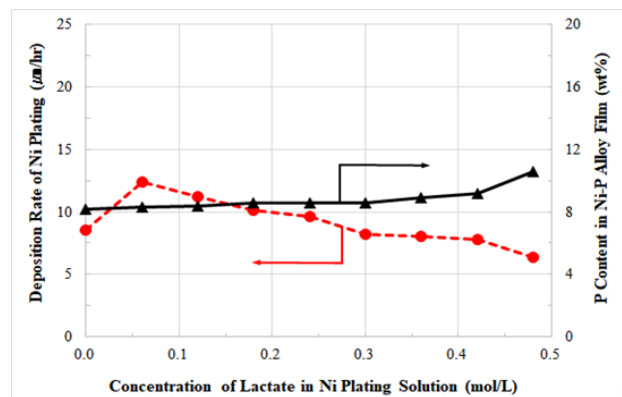


Fig. 10. Effect of lactic acid concentration on deposition rate of electroless Ni-P plating and P content in the Ni-P films.

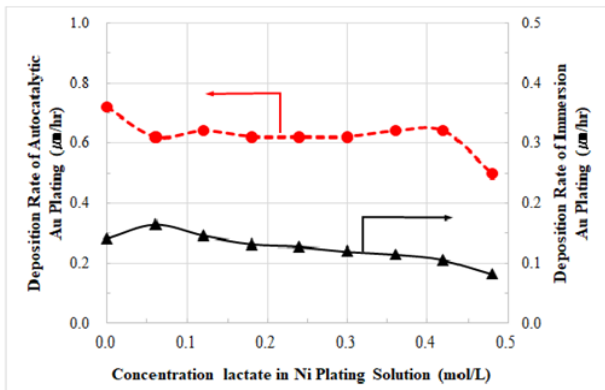


Fig. 11. Effect of lactic acid concentration in electroless Ni-P plating on deposition rate of electroless Au plating.

도금액 중의 젖산의 농도가 0.0 mol/L인 경우와 0.48 mol/L인 경우를 제외하고는 거의 일정한 값을 나타낸다. 이는 하지층 Ni-P 피막상에 치환형 Au 도금을 실시하고 그 위에 다시 자기촉매형 Au 도금을 실시하기 때문에 자기촉매형 Au 도금은 하지층 Ni-P 도금 피막의 조성 및 결정구조의 영향을 적게 받는다는 것을 의미한다.

4. 결론

티오말산을 착화제로 사용하고 아미노에탄티올을 환원제로 사용하는 새로운 타입의 비시안계 무전해 Au 도금액에 있어서, 도금액 개발에 있어서 하지층으로 사용되는 무전해 Ni-P 도금 피막이 그 위에 실시되는 치환형 무전해 Au 도금 및 자기촉매형 Au 도금의 석출거동에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 하지층으로 사용되는 무전해 Ni-P 도금 피막의 두께가 낮을수록 치환형 Au 및 자기촉매형 Au 도금속도는 커진다.
- 2) 하지층 무전해 Ni-P 도금액의 pH가 증가함에 따라 Ni-P 도금피막의 석출 속도는 증가하고, 그 욱으로부터 얻어진 피막 중의 P의 함유율은 감소한다. 환원형 Au의 석출 속도는 무전해 Ni-P 도금액의 pH가 5.0까지는 거의 동등한 값을 나타내며, 치환형 Au 도금액의 석출속도는 하지층 Ni-P 도금의 pH가 증가할수록 서서히 증가한다.
- 3) 무전해 Ni-P 도금액 중의 Ni^{2+} 이온의 농도 증가는 Ni-P 도금의 석출 속도를 완만하게 증가시키고, 얻어진 Ni-P 피막 중의 P의 함유율은 서서히 감소한다. 그 위에 형성된 치환형 Au 도금의 석출속도는 무전해 Ni-P 도금액 중의 $NiSO_4$

의 농도가 0.070 mol/L에서 0.075 mol/L까지는 감소하며, 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 한편, 자기촉매형 Au 도금의 석출 속도는 본 연구의 $NiSO_4$ 의 농도 범위에서는 일정한 값을 나타내었다.

- 4) 무전해 Ni-P 도금 피막의 석출 속도는 차아인산나트륨의 농도 증가와 더불어 증가하여, 피막 중의 P의 함유율은 증가한다. 무전해 Au의 석출 속도에 미치는 무전해 Ni 도금액 중의 차아인산나트륨의 농도의 영향은 그다지 크지 않다.
- 5) 젖산-글루타민산 2중 착화제를 사용하는 무전해 Ni-P 도금액에서는 젖산이 주착화제로 역할을 하고 있으며, 주착화제인 젖산의 농도가 증가함에 따라 Ni-P 도금의 석출속도 감소와 피막중의 P 함유율의 증가를 가져온다. 치환형 Au 도금의 석출속도는 하지층 Ni-P 도금액중의 젖산의 농도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하며, 자기촉매형 Au 도금의 석출속도는 하지층 Ni-P 도금액 중의 젖산의 농도의 영향을 거의 받지 않는다.

REFERENCE

- [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. Okinakab, 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. Hiroyama, 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] I. Kato, H. Terashima, H. Watanabe and H. Honma, Influence of electroless Ni-P film condition on wire bondability, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 62(1) (2011) 47-53.
- [7] 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)
- [8] I. Takashi, Development of a non-cyanide electroless gold plating bath, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 52 (2001) 410.
- [9] Y. Shindo, H. Honma, Study of non-cyanide electroless gold plating, *Proceeding of the 84th Surface Finishing Society of Japan*, (1991) 163.
- [10] 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.
- [11] A. Sullivan, P. A. Kohl, The autocatalytic deposition of gold in nonalkaline, gold thiosulfate electroless bath, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2250.
- [12] S. Dimitrijević, M. R. Vujasinović, V. Trujić, Non-cyanide electrolytes for gold plating – A review, *J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 6620 – 6646.
- [13] J. Han, D. Kim, 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, *J. Surf. Sci. Eng.* 55(2), (2022) 102-119.
- [14] J. Han, D. Kim, Analysis of cyanide free electroless Au plating solution by capillary electrophoresis, *J. Surf. Sci. Eng.* 55 (2022) 120-132.
- [15] J. Han, J. Lee, N. V. Phuong, D. Kim, A Newly Developed Non-Cyanide Electroless Gold Plating Method Using Thiomalic Acid as a Complexing Agent and 2-Aminoethanethiol as a Reducing Agent, *Corros. Sci. Tech.*, 21 (2022) 89-99.
- [16] D. Kim, Comparison of Deposition Behavior and Properties of Cyanide-free Electroless Au Plating on Various Underlayer Electroless Ni-P films, *J. Surf. Sci. Eng.* 55 (2022) 202-214.
- [17] K. Nishiyama, H. Watanabe, The type and application of electroless gold plating, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 48 (1997) 393.
- [18] T. Yamamoto, H. Watanabe, K. Izawa, H. Honma, Effect of electroless nickel/displacement gold plating process on strength of solder Joint, *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, 6 (2003) 339-344.
- [19] A. Chinda, N. Miyamoto, O. Yoshioka, Gold plating thickness and soldering reliability of solder balls for electroless gold plated TAB tape carrier, *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, 3 (2000) 308-314.
- [20] F. Taniguchi, F. Ando, A. Takashima, Thermal fatigue and mechanical reliability of FBGA solder joints, *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, 4 (2001) 56-62.
- [21] H. Ohata, Y. Momokawa, E. Kouno, M. Tsunemasu, Y. Tanaka, The destruction mode and the life cycle times of the chip size package mounted on the circuit board by the bending test, *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, 4 (2001) 519-522.
- [22] H. Matsuki, H. Ibuka, H. Saka, A TEM observation of solder joints of an electronic device, *J. Jpn. Inst. Metals*, 64 (2000) 213-217.
- [23] Y. Kariya, K. Nakamura, M. Ohtsuka, H. Tanaka, 6th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (2000) 415.
- [24] T. Sugizaki, K. Tajima, T. Sasaki, H. Nakao, Y. Fukuda, T. Kimura, Effect of electroless nickel/immersion gold finishing on BGA solder joints, *J. Japan Inst. Electron. Packag.*, 4 (2001) 124-127.
- [25] Electroplating Research Society, Eds.

- , Environmental Coordinated Plating Technology, Daily Industrial Newspaper, (2006) 62.
- [26] H. K. Lee, S. H. Son, H. Y. Lee, J. M. Jeon, A study on the ENIG surface finish process and its properties, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 40 (2007) 32-38.
- [27] T. Laurila, V. Vuorinen, Combined thermodynamic-kinetic analysis of the interfacial reactions between Ni metallization and various lead-free solders, Materials 2 (2009) 1796-1834.
- [28] E. Bradley, K. Banerji, Effect of PCB finish on the reliability and wettability of ballgrid array packages. In Proc. 45th Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, NV, USA, May 21-24 (1995) 1028-1038.