

Effect of pH on electroless nickel plating

정승준, 김병춘, 박종은, 이흥기, 박수길
충북대학교 공업화학과, 우석대학교 화학공학과

Seung-Jun Jung, Hyo-sop Choi, Jong-Eun Park, Soo-Gil Park, Ju-Seong Lee
Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University
Dept. of Chemical Engineering, Woosuk University

Recently, high-density printed circuit boards(PCB) become indispensable with the miniaturization of electronic components. Nickel is deposited on the copper patterns and followed by the gold deposition for improving connection reliability between the printed circuit boards and the electronic components. Conventionally, electrodeposition has been applied to metalization of copper patterns. However, metalization by this method is not applicable for the isolated fine and concentrated patterns. Therefore, metalization technology of the fine patterns by electroless plating is required in place of electrodeposition. The application of electroless nickel plating for interconnection with solder strongly relies on the solderability and the interactions between nickel and solder. Factors such as phosphorus content of the deposit, additive and bath temperature may influence solderability of the electroless nickel deposit. So, solderability of electroless nickel / gold deposits was investigated with substrates plated changing the condition of nickel solution.

1. 서 론

전자제품, 정보통신기기의 경박 단소화 추세에 따라 인쇄회로기판(PCB)의 초미세회로설계 기술이 요구되고 있다. 이에 무전해 니켈 도금은 인쇄회로기판과 전자제품 사이의 접합 신뢰성을 향상시키기 위해 인쇄회로기판의 구리 패턴 위에 도금에 널리 사용된다. 그리고 금도금이 행하여진다. 일반적으로 전해도금은 구리 패턴의 금속화에 사용된다. 그러나, 전해 도금의 금속화 방법으로는 절연된 아주 미세하고 고집적화된 패턴에는 부적합하다. 그러므로, 무전해 도금을 이용한 미세 패턴의 금속화 기술이 전해도금을 대신하여 요구되어지고 있는 실정이다. 무전해 니켈도금의 특성으로는 적은 도금면적이라도 니켈 도금 층이 무정형합금으로 되기 때문에 두께가 두꺼워 wu 도 경정위자의 성장이 생기지 않으며 균일한 표면을 얻을 수 있는 큰 특징을 갖는다. 더욱이, 무전해 니켈 도금은 알루미늄과 구리와 같은 전도성 금속 사이에 오랜 기간 동안 안정한 확산 방지층으로의 역할을 할 수 있고, 내식성, 내마모성 등이

우수하다. 이러한 특성이 앞에서 언급한 것같이 package substrate의 표면처리 방법인 전해도금 방법에서 리드선이 필요치 않은 무전해 니켈/금도금의 적용이 확대되고 있는 실정이다. 그러나, solderball을 이용한 packaging에서 전해도금에서 나타나지 않는 접합력의 문제가 제기되고 있다. 지금까지 알려진 solderball 접합력의 원인으로는 무전해 니켈이 환원제인 차아인산나트륨의 화학적 환원작용으로 인해 니켈 금속이 형성될 때 인과의 합금형태로 형성된다. 여기에서 주목할 만한 점은 마지막 표면처리로의 금도금과는 큰 상관없이 니켈과 인의 합금형태에서 인의 함량에 따라 packaging 시 solderball의 접합력에 많은 영향을 미친다. 이에 무전해 니켈 도금시 니켈과의 합금으로 형성되는 인의 함량을 인위적으로 조정함으로써 니켈 금속층 내의 인의 함량에 따른 solderball 점착력을 알아보려고 하였다. 인의 함량을 조정할 수 있는 인자로는 니켈 도금속의 pH를 조절하여 실험하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 조건 및 절차

실험 시료는 Ball grid array (BGA) 기판을 사용하였다. 도금 공정은 그림 1에 나타났다. 무전해 니켈도금은 일반적으로 시료 표면의 유기물, 오염물 등을 제거하기 위한 단계이고, 그 후 산처리를 통해 시료 표면의 약간의 굴곡을 형성시켜서 도금을 용이하게 한다. 그리고 구리가 니켈과의 자촉매 작용이 없기 때문에 팔라듐 촉매 단계를 거친 후 구리 표면 위에 니켈 도금을 형성시킨다. 마지막 금속화단계로 치환형 금도금을 한다. 금도금을 하는 이유는 표면의 산화방지 및 패키징 시 금속접합의 신뢰성을 높이기 위해서이다. 니켈 도금은 80 °C에서 15분과 20분의 도금 시간으로 도금하였고, 치환형 금도금은 85 °C에서 4분 도금하였다. 니켈의 pH의 조절은 니켈용액 약 5ml를 취하여 pH meter로 측정하였다. 니켈용액의 pH를 올릴 때는 10% 암모니아수로 조정하고 역으로 10wt% 황산용액으로 조정하였다.

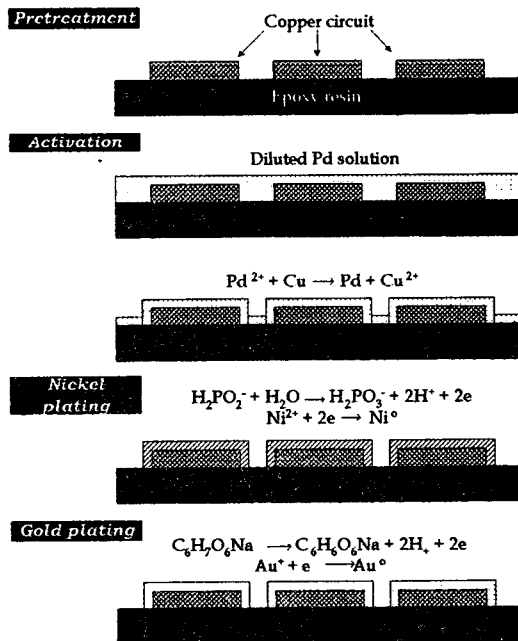


그림 1. 무전해 니켈/금도금의 모식도.

2.2 solderball shear test

그림 2에서와 같이 무전해 니켈을 마치고 치환형 금도금을 끝낸 BGA 기판을 표면을 air blowing

으로 표면의 먼지 등을 제거한 후 solderball을 슬더 페이스트로 부착 부위에 고정시킨 후 약 180 °C의 고온의 reflow를 통과시켜 solderball을 부착시킨다.

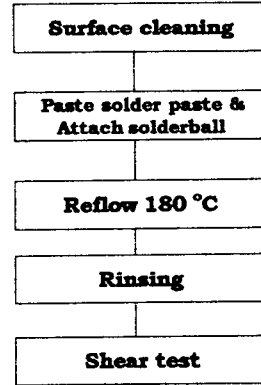


그림 2. Solderball 부착 순서도.

그림 3에서 보여지듯이 강제적으로 solderball을 한쪽에서 힘을 가해 떼어내어 그 표면의 Sn-Pb solder의 wet된 부분과 니켈 표면이 드러나는 dewet된 부분을 관찰하였다.

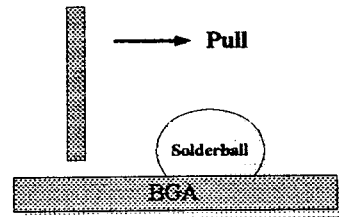


그림 3. solderball shear test 방법.

본 실험에서 시료로 준비된 BGA 기판은 solderball의 solderability와 gold wire의 bondability를 요구하기 때문에 무전해 도금으로 금속화를 실행하는 것에 문제점이 있다. 금도금의 두께를 유지하는데 bondability에서는 금도금 두께가 요구되지만 solderability의 경우에는 크게 관계하지 않는다.

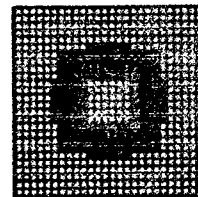


그림 4. 실험에 사용된 BGA 기판의 윗면 사진.

3. 결과 및 토론

3.1 니켈욕의 pH에 따른 석출량의 변화

대개, 환원제의 산화반응은 여러 가지 무전해 도금에서 도금욕의 pH에 의존한다. 니켈욕의 pH가 증가할수록 니켈 도금의 석출량이 선형에 가까워져 증가하는 경향을 보였다. 도금 시간이 20분일 때 pH 4.0에서 약 2.4 μm 의 두께를 얻었고 pH가 6.0에서는 6.4 μm 로 전자에 비해 약 2.5배의 도금두께의 증가를 보였다. 그에 반해 금도금의 경우는 니켈도금보다는 1/50의 도금두께를 나타내기에 큰 변화를 나타내지 않았다.

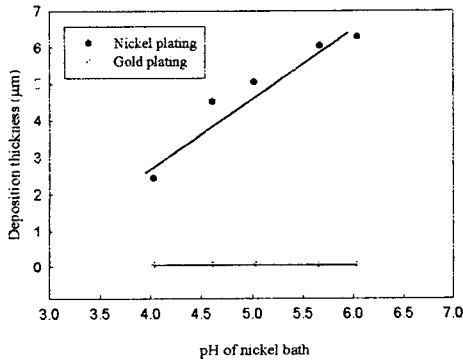


그림 5. 니켈욕 pH의 변화에 따른 니켈도금과 금도금 두께 변화.

3.2 무전해 도금욕의 온도변화에 따른 석출량의 변화

그림 7에서 보여지듯, 니켈 도금욕의 온도를 75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가시켜 그에 따른 니켈 도금 두께를 관찰하였다. 온도가 증가함에 따라서 욕내의 반응의 세기가 증가하여 상대적으로 낮은 온도에서보다 많은 수소 기체를 발생시키며 도금되는 현상을 나타내었다. 세 개의 샘플을 사용하였을 때 거의 동일한 선형을 그리며 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 욕 내의 환원제와의 반응이 비교적 안정적이어서 차아인산나트륨이 물과의 반응으로 자기 분해되는 비생산적인 반응에 관여하지 않고 온도가 상승하더라도 선형적인 석출을 보인 것으로 보아 미루어 알 수 있었다. 이에 반해 그림 7의 금도금의 경우는 3개의 샘플을 금도금욕의 온도를 달리하여 동일한 도금시간인 3분을 도금하였을 때는 0.05 μm 에서 0.07 μm 로 약각

의 변화를 보이며 석출되는 경향을 나타내었다. 도금두께가 니켈의 경우와는 상대적으로 아주 큰 차이를 보이기에 나타나는 약간의 변화인 것으로 사료된다.

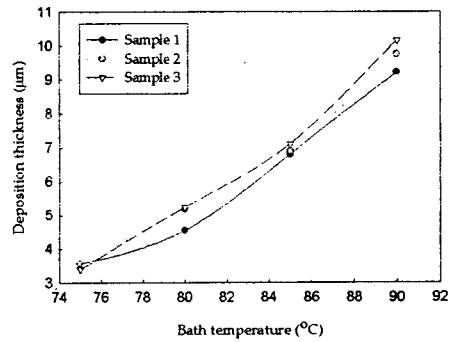


그림 6. 니켈 도금욕의 온도에 따른 도금두께 변화.

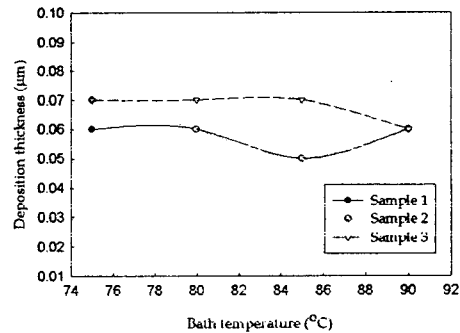


그림 7. 금도금욕의 온도변화에 따른 도금 두께 변화.

3.3 무전해 니켈/금도금의 solderability

무전해 니켈/금도금의 solderability는 전해도금에서 나타나지 않는 약한 접착력의 문제로 연구되어지고 있다. 전해도금과 달리 무전해 니켈도금시 환원제인 차아인산나트륨이 산화되어 니켈이온과 반응하여 금속 니켈을 석출시키는 반응에서 부반응으로 차아인산이온과 환원제의 자기 분해에서 발생하는 수소와 반응하여 인을 형성시킨다. 그러므로, 금속 니켈이 Ni-P의 형태로 존재하게 되는데 이는 전해니켈도금의 순수한 matrix Ni과는 상이한 형태로 존재하기에 니켈과 함께 존재하는 인이 무전해 니켈도금에서의 solderability의

약점의 주요 원인으로 분석 보고되고 있다. 무전해 니켈/금도금의 solderability를 향상시키기 위한 한 방법으로는 인(P)의 함량을 7-8 %로 유지하는 것이 지금까지 산출된 결과인 것으로 보아 무전해 니켈 도금시 인을 조절할 수 있는 인자인 pH를 조정함으로써 도금된 시료들을 가지고 그 표면을 wet된 상태와 dewet된 상태를 구분하여 그 양상을 wet %로 나타내었다. 그림 8이 그에 대한 그래프이다.

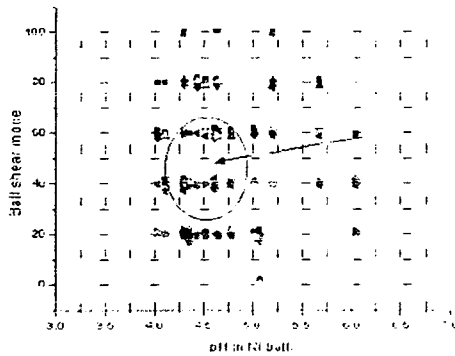


그림 8. 무전해 니켈도금육의 pH변화에 따른 solderball wet %.

solderball wet %를 보면 pH가 4.0에서 5.0사이에서, solderball 20wet % ~ 80wt %에서 밀집분포를 보이고있다. 이것은 pH 4.0 ~ 5.0에서 시료 전체에 형성된 solderball의 경향성이 균일함을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 solderability의 신뢰성을 고려할 때 pH의 범위를 넘어서는 안된다.

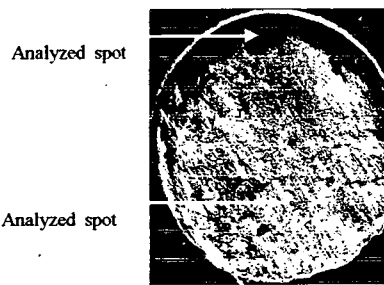


그림 9. solderball 테스트 후 결함층 표면의 SEM사진 (Ni-P층과 Sn/Pb층)

윗쪽의 검은색을 나타내는 부분이 Ni-P층을 나타내고 아래 부분은 Sn-Pb solder층을 나타낸다. 이 두 부분의 EDX 성분 분석은 아래의 table에

나타내었다. dewet된 부분 즉, Ni-P 표면의 성분 분석이 표 1에 나타내었다. 약 9.65 %의 Sn이 존재하고 니켈과 인의 성분 함량비가 약 6:1로 나타났다. 표 2에서는 wet된 부분인 Sn-Pb solderball의 단층된 표면이다. 약 85 %의 함량이 Sn-Pb의 성분에 포함되고 수 %의 니켈과 인의 함량이 분석되었다.

Table 1. Ni-P 층의 성분분석

Element	Weight %
P	10.86
Ni	61.85
Cu	1.28
Sn	9.65
Au	16.37
Total	100.00

Table 2. Sn-Pb 층의 성분분석

Element	Weight %
P	3.41
Ni	1.09
Cu	0.31
Sn	44.56
Pb	40.32
Au	10.31
Total	100.00

4. 결론

무전해 Ni/Au의 도금에서 solderability에 크게 영향을 끼치는 P에 대한 영향을 알아보기 위해 무전해 니켈 도금육의 pH를 변화시켜 그에 대한 도금 특성을 알아보았다.

무전해 니켈 도금육의 pH가 4.0에서 6.0으로 증가할수록 니켈 석출량이 선형으로 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 그에 따른 solderball 점착력의 wet %의 결과로는 pH에 영향을 받는 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] Z. Mei, P. Callery and J. Glazer, "Interfacial Fracture of Mechanism of BGA Packages on Electroless Ni / Au", *Advances in Electronic Packaging* 1997, *Proc InterPack '97*, 2,1543-1550 (1997)
- [2] Chwan-Ying Lcc, Kwang-Lung Lin, *Jpn. Appl. Phys.* 33, 4708 (1994)