

# 징케이트 공정 변화에 따른 무전해 니켈 도금 막의 접착력향상 (Adhesion improvement of electroless plated Ni layer by modifying zincating process)

이성기, 진정기, 김영호  
한양대학교, 재료공학과

Phone:(02)2290-0405, Fax:(02)2293-7445, E-mail: hexa@ihanyang.ac.kr

## Abstract

The adhesion of electroless plated Ni layer on Al/Si substrates has been investigated. The zincating treatment was conducted with a conventional method and a modified method. In a modified method, ultrasonic agitation was applied during zincating. Adhesion strength was evaluated by a pull-off test. The ultrasonic agitation during zincating increased the nucleation density of Zn particles and refined Zn particle size. the adhesion strength of electroless Ni layer deposited on the modified zincated surface was higher than that on the conventionally zincated surface. the improvement of adhesion was attributed to the fine and dense Zn particles.

## 1. Introduction

솔더 범프를 이용한 플립칩 기술은 솔더의 알루미늄에 대한 낮은 젖음성 때문에 젖음성이 큰 Cu, Ni등이 포함된 산화보호층/젖음층/접착층의 다층의 금속층을 필요로 한다. 이러한 다층의 금속층을 하부 금속층(Under bump metallurgy)라 부르며 [1], 이러한 하부 금속 층을 형성하는 방법으로는 지금까지 증발 증착법, 스퍼터링, 전해 도금법 등의 사진식각 공정과 고가격의 진공 장비를 이용하는 복잡한 공정들을 주로 사용되어 왔으므로 경제적인 저가 공정 및 공정 단순화에 대한 필요성이 부각되었다 [2]. 이러한 문제의 해결책으로 저가의 공정을 이용하여 솔더 범프를 형성하고자 하는 연구가 진행되고 있으며, 알루미늄 패드 위에 선택적인 범프 형성이 가능하기 때문에 스퍼터링, lithography, 전해 도금 등의 다른 공정에 비해 범프 형성 공정이 간단하며 저렴한 무전해 도금공정이 플립칩 공정에서 폭넓게 연구되고 있다. 이러한 무전해 니켈 도금 공정은 전해 도금에 비해 요철에 관계없이 균일한 두께 증착을 할 수 있고, 모든 알루미늄 패드에 범프 형성이 동시에 가능하므로 웨이퍼 단위의 공정(Wafer level packaging)이 가능하다. 무전해 도금이 이러한 특성은 범프형성 공정 단계를 간단하게 하며 큰 비용감소 효과를 가져올 수 있는 것으로 알려져 있다 [2-3]. 알루미늄 패드 위에 무전해 도금 막을 형성시키기 위해서는 징케이트 처리는 필수적인 단계이며 [2], 징케이트 용액에서 치환 반응에 의해 알루미늄 상에 아연을 석출시킨 후 이를 무전해 니켈 도금하면 비교적 접착력이 우수한 니켈 층이 도금되는 공정이 확립되어있다.[1-3] 그러나 이 방법을 플립칩 공정기술에 그대로 적용하는데 문제가 있다. 즉 기존의 방법에 비하여 금속층간의 낮은 접착력으로 인한 신뢰성이 확보되지 않아 실제 공정적용에 많은 문제점을 나타내고 있다. 현재까지 도금 층의 낮은 접착성을 개선시키는 방법으로 다단계 징케이

트 처리 및 징케이팅 용액 중에 첨가제의 첨가 등의 방법이 제시되고 있다.[4] 이러한 방법들은 모두 징케이팅 처리 중에 증착되는 아연 층을 조밀하고 매끈하게 함으로써 후의 공정인 무전해 니켈 도금 막의 접착력을 향상시키려고 하였다[1-4]. 실제로 무전해 도금 막의 접착력은 아연입자층의 표면형상(Morphology)에 크게 의존하며 [2], 일반적인 징케이팅 처리에 의한 접착력 개선은 보통 다단계 징케이팅 처리 방식(Multiple zincating process)을 통해 이루어지고 있다[1-4]. 하지만 다단계 징케이팅 처리는 여러 번의 징케이팅 처리에 따른 상대적인 공정의 복잡성을 지니고 있고, 다단계 징케이팅 공정 중에 부가되는 산 처리 공정과 징케이팅 시간의 증가로 알루미늄 패드의 용해량을 증가시키는 문제점을 지니고 있다 [1].

따라서 본 연구는 기존의 징케이팅 처리방법을 개선하여 도금층간의 접착력을 향상하고, 알루미늄 자체의 용해량을 최소화하면서 알루미늄 박막 표면에 무전해 니켈 도금 층이 잘 부착 되도록 하기 위해 초음파 교반을 이용하여 징케이팅 처리 방법을 개선하는 연구를 하였다.

## 2. Experimental Procedure

### 2-1. Pre-treatment

유기용매에 의하여 세척된 P-Type 실리콘웨이퍼 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 알루미늄( $2\ \mu\text{m}$ )을 증착한 후 10% 수산화나트륨에 의한 알칼리 세척과 30% 질산에 의한 산 처리 공정을 각각 10 초간 실시하여 알루미늄 기판 표면에서의 부유하는 불순물 및 산화 막을 제거하였다.

### 2-2. Zincating treatment

징케이팅 처리는 알루미늄 표면을 활성화 처리하여 니켈이 무전해 도금이 이루어질 수 있도록 하기 위해 실시된다. 징케이팅 처리방법은 기존의 단순 담금 징케이팅 처리 방식과 징케이팅 처리 중에 초음파 교반을 실시한 하였다. 각 실험 조건에 따라서 증착이 완료된 아연층의 표면 형상은 SEM (Scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다.

### 2-3. Electroless Ni plating process

무전해 니켈 도금은 징케이팅 공정 변수에 따른 니켈 도금 막의 균질한 특성을 얻기 위하여 한국도금 재료공업 주식회사의 상용화 도금 용액을 사용하였다. 도금중 용액의 이온 농도 변화를 막기 위해 도금 욕의 크기를 시편에 비해 매우 크도록 하였고, 온도 상승에 따른 pH변동을 줄이기 위하여 30분에서 1시간정도의 포화 시간을 갖고 pH를 4.5로 유지하였다. 증착시 항온조내의 온도는  $80\ ^\circ\text{C}$ 를 유지하도록 하였고 항온조 내의 온도 편차는  $80\ ^\circ\text{C}$ 에서  $\pm 2\ ^\circ\text{C}$  였다.

### 2-4. Reliability test

개선된 방법으로 증착된 Ni/Zn/Al 다층 박막의 신뢰성을 평가하기 위한 접착력 측정방법으로 Pull tester (SEBASTIAN V-A)기를 사용하였으며 분리된 각각의 파단 면은 SEM과 EDS를 사용하여 관찰하였다.

## 3. Results and Discussion

일반적으로 징케이팅 횟수가 증가할수록 더욱 치밀하고 매끄럽고 연속적인 아연 막을 형성하게 되는 반면 알루미늄 패드의 두께가 줄어들게 된다. Fig.1과 Fig.2는 첫 번째와 두 번

째 단계의 징케이트 처리를 거쳐 형성된 시편의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 것처럼 징케이트 처리 횟수와 초음파 처리를 실시한 경우에 더욱 더 조밀해지고 연속적인 아연 막이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 1(a)와 Fig. 2(a)는 기존 방식으로 징케이트 처리된 알루미늄 표면의 징케이트 처리 회수에 따른 표면 형상 변화를 보여주고 있다. 이 그림들은 징케이트 처리 회수가 증가함에 따라서 증착되어지는 아연 입자의 수도 많아지고 미세해지고 있음을 나타내고 있으며 5초 동안 한 단계 징케이트 처리시 (Fig. 1), 같은 처리시간의 징케이트 처리 과정 중에 초음파 교반을 실시하였을 때 생성되어진 표면 형상 (Fig. 1(b))은 기존 방식으로 생성된 시편 (Fig. 1(a))과 비교할 때 단위 면적당 아연 입자의 개수는 훨씬 미세하고 생성된 아연 입자수도 많음을 알 수 있다. Fig. 2는 두 단계 징케이트 처리후의 표면 형상을 보여주고 있다. 그림에서 관찰된 바와 같이 두 단계 징케이트 처리에서도 초음파 교반 방법을 도입한 징케이트 처리는 기존에 방식에 비하여 좀더 미세하고 조밀한 아연 층을 생성함을 알 수 있다. 또한, 초음파 교반 방식을 적용한 징케이트 처리 과정에서도 징케이트 처리 회수가 증가함에 따라 더욱 치밀하고 연속적인 아연 층이 형성되고 있음을 알 수 있다. 이러한 원인은 초음파 교반이 아연입자의 환원을 방해하는 수소 가스들의 표면 흡착률을 줄어들게 하여 많은 수의 미세하고 조밀한 아연입자가 생성되는 것이라고 생각할 수 있다 [5].

Table 1은 한 단계 징케이트처리를 실시한 시편의 pull test 결과이다. 기존 방식을 사용하여 징케이트 처리한 아연 층위로 니켈 박막을 증착시킨 경우의 pull strength는 19.2 kg/mm로 측정되어 초음파 교반 방식을 사용하여 징케이트 처리한 시편의 pull strength (60.1 kg/mm)와 비교해 볼 때 훨씬 낮은 접착력을 보여 주고 있다. 이러한 경향은 두 단계 징케이트 처리의 경우에서도 비슷한 결과를 보인다 (Table 2). 즉 기존 방식의 경우의 26.8 kg/mm로 초음파 교반 방식의 경우 측정된 44.6 kg/mm의 pull strength값에 비하여 낮은 접착력 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 초음파 처리에 의하여 아연입자의 표면형상이 개선되어 생성된 결과이며 측정후 관찰된 파단면은 Fig. 3과 4에서 나타내었다. Fig. 3은 한 단계 징케이트 처리된 시편의 pull test 시 생성된 파단면을 나타낸다. Fig. 3(a)은 기존의 한 단계 징케이트 처리 방식을 이용하여 증착된 아연 층위로 무전해 니켈 도금을 실시하여 Pull test를 실시한 경우로 파괴 형태는 대부분 Ni/Al 계면에서 파괴가 일어났고, 시편의 일부분에서 Si/Al 계면에서의 파괴가 일어났다. Fig.3(b)는 징케이트 처리시 초음파 교반을 실시하여 아연 층을 형성한 후 무전해 니켈 도금을 실시한 시편을 가지고 Pull test를 실시한 경우로 부분적으로 Al/Si 계면에서 파괴가 일어났지만 대부분은 실리콘 내부 파괴를 나타내었다. 이러한 파괴 형태는 Pull test시 측정되는 접착력 값에서도 다른 값을 나타냈다. Fig. 3(a)과 같이 Ni/Al 계면에서의 파괴는 낮은 접착력 값으로 나타났고, Fig.3(b)와 같은 실리콘 내부의 파괴 형태는 Pull test 시 높은 값으로 나타나고 있다 (Table 1).

두 단계 징케이트 처리된 시편의 Pull test 시 생성된 파단면은 Fig. 4(a)와 Fig.4(b)와 같다. Fig. 4(a)은 기존의 두 단계 징케이트 처리 방식을 이용하여 증착된 아연 층위로 무전해 니켈 도금을 실시하여 Pull test를 실시한 경우로 파괴 형태는 대부분 Al/SiO<sub>2</sub> 계면과 Ni층에서의 혼합 파괴가 일어났고, 초음파 교반을 실시하여 아연 층을 형성한 후 무전해 니켈 도금을 실시한 시편의 Pull test 시 파단 면은 Al/SiO<sub>2</sub> 계면에서 파괴를 나타내었다 [Fig.3(b)]. 이러한 파괴 형태에 의하여 Pull test 시 측정되는 접착력 값은 두 단계 징케이트 처리의 경우에서도 초음파 교반을 실시 한 시편의 경우 상대적으로 높은 접착력 값을 나타내었다

(Table 2). 위의 결과들은 아연 입자를 바탕으로 니켈 박막의 성장이 이루어지고 있기 때문에 아연 입자의 분포가 미세한 분포를 갖는 경우가 니켈 핵 생성 및 결합 면적이 증가하게 되어 접착력이 증가된 것으로 생각되며, 결과적으로 징케이트 처리시 초음파 교반 방식은 접착력 개선 방법들 중에 유용한 하나의 방법으로 사용될 수 있음을 보여 주고 있다.

#### 4. Conclusion

무전해 니켈 증착을 위해 사용되는 징케이트 처리 공정중 초음파 교반 공정을 도입함으로써 아연입자의 표면 형상을 개선 시켰으며, 결과적으로 니켈 층과 알루미늄 패드사이의 접착력을 향상 Pull test 방법을 통하여 확인하였다. 이러한 접착력의 향상은 징케이트 처리 공정 중 초음파 교반이 아연 입자의 밀도를 증가시킴으로써 후속 공정인 무전해 니켈 도금시 증착되는 니켈입자가 아연 입자와 결합할 수 있는 면적이 넓어지기 때문으로 생각 할 수 있다.

#### Acknowledgement

본 연구는 한국과학재단 전자패키지재료연구센터의 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사 드립니다.

#### References

- [1] K.L. Lin, S.K. Chen, S.Y. Chang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 8 (1997) 253-257.
- [2] G.Qi, X. Chen, Z. Shao, *Thin Solid Films* (to be published).
- [3] K.L. Lin, S.Y. Chang, *Thin Solid Films* 288 (1996) 36.
- [4] K. Azumi, T. Yugiri, M. Seo, S. Fujimoto, *Journal of the Electrochemical Society* 148(2001) C433.
- [5] R. Walker, *Ultrasonics Sonochemistry* 4(1997) 39-43.

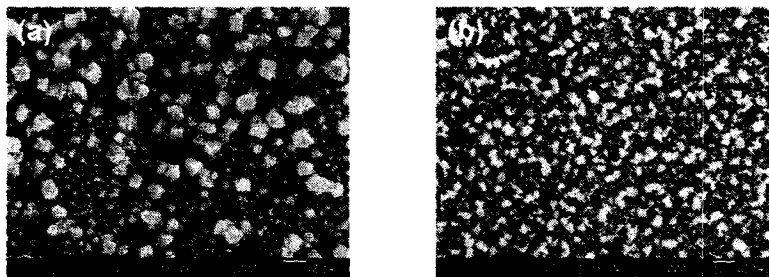


Fig. 1. Surface morphologies of single zincated specimen: (a) SEM image of using conventional method which was deposited for 5 s, (c) SEM image of using ultrasonic agitation method which was deposited for 5 s, and (b) and (d) higher magnification images of (a) and (c), respectively.

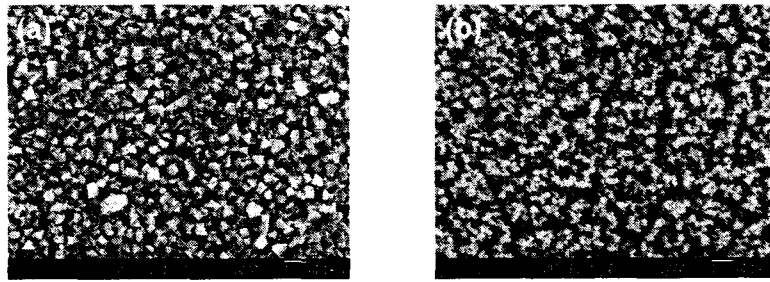


Fig. 2. Surface morphologies of double zincated specimen: (a) SEM image of using conventional method which was deposited for 5 s-5 s, (c) SEM image of using ultrasonic agitation method which was deposited for 5 s-5 s, and (b) and (d) higher magnification images of (a) and (c), respectively.

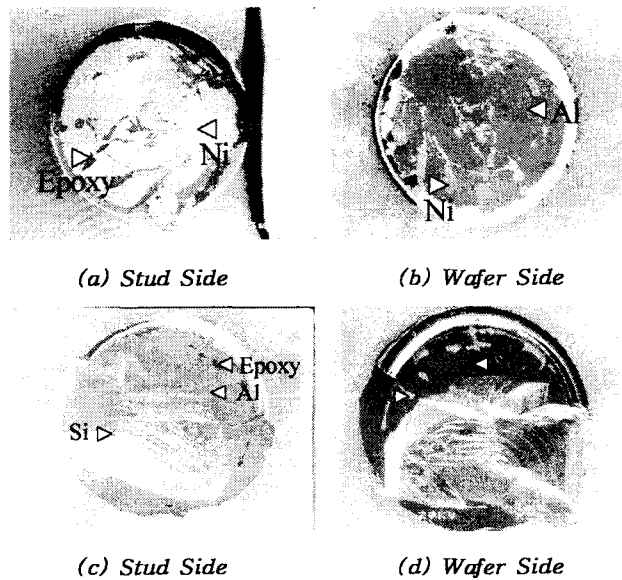


Fig. 3. SEM micrographs after pull test: Fracture surfaces of single zincated samples by (a-b) conventional method (30 s), and (c-d) ultrasonic agitation method (20 s).

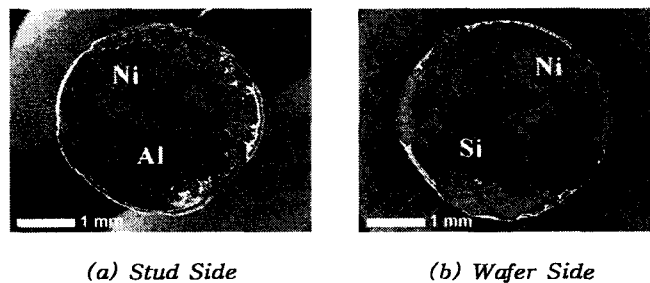
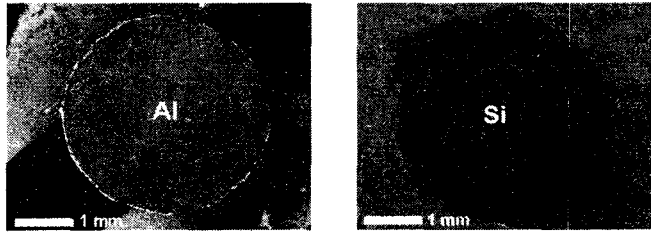


Fig. 4. SEM micrographs after pull test: Fracture surfaces of double zincated samples for 5 s - 5 s by (a-b) conventional method, and (c-d) ultrasonic agitation method.



(c) Stud Side

(d) Wafer Side

Fig. 4. (Continued)

Table 1. Pull-off test results for single zincate treatment.

Zincating process	Ni layer thickness	Zincating time	Pull-off test results	
			Pull strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Standard deviation
Conventional method	2 μm	5 s - 5 s	26.8	4.6
Ultrasonic agitation method	2 μm	5 s - 5 s	44.9	5.1

Table 2. Pull-off test results for double zincate treatment

Zincating process	Ni layer thickness	Zincating time	Pull-off test results	
			Pull strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Standard deviation
Conventional method	2 μm	30 s	19.2	5.0
Ultrasonic agitation method	2 μm	20 s	60.1	12.9