

# 무전해 도금법을 이용한 UBM 니켈 형성의 전기화학적 고찰 (Electrochemical Study of UBM Ni Prepared by Electroless Plating)

이재호, 이인건\*, 강탁\*, 김남석\*\*, 오세용\*\*

홍익대학교 신소재공학과

\* 서울대학교 재료공학부

\*\* 삼성전자

## Abstract

The electrochemical behaviors of UBM nickel were investigated. Electrode potential has been changed with the surface composition. Zinc is dissolved into the solution immediately after immersion. Electrode potential has three distinct regions: Zinc dissolution region, transient region and nickel plating region. The effects additives on electrode potential and polarization curves were also investigated. The addition of suppressor lowered the current density which is related with deposition rate.

## 1. Introduction

플립 칩에서 UBM 형성은 솔더와 I/O와의 신뢰성과 관련이 있으므로 매우 중요하다. UBM 금속으로 니켈이 많이 쓰이고 있으며 이때 무전해 도금법을 이용하여 니켈이 도금된다. 무전해 도금은 외부 전기를 사용하지 않으며 무전해 도금은 촉매 표면상에서 금속이온의 선택적 환원반응이 일어나게 하며 도금층 금속 자체의 촉매작용에 의해 도금이 지속되는 자기촉매 반응의 특성을 가지고 있다. 무전해 니켈 도금액은 알칼리성과 산성 니켈도금액으로 나뉘어진다. 알칼리성 도금액은 주로 고속 도금에 사용이 된다. UBM 형성시 징케이트 처리를 미리 하므로 산성 무전해 도금을 사용하였다. 니켈의 환원 시 인이 같이 환원되므로 Ni-P 도금으로 불리기도 한다. 징케이트 처리된 알루미늄 상의 아연 입자는 UBM 무전해 니켈도금에서 촉매적인 역할을 한다. 이때 초기 아연과 니켈간의 치환반응이 일어나게 된다. 치환된 니켈은 무전해 니켈 도금의 시드의 역할을 한다. 본 연구에서는 반응 초기 아연의 치환 반응부터 무전해 니켈 도금까지의 전위의 변화를 전기화학적으로 고찰하였다.

## 2. Experimental Procedure

징케이트 처리가 된 알루미늄 시편을 무전해 니켈 도금 용액에 넣어서 무전해 니켈 도금을 실시하였다. 니켈도금은 니켈원으로 초기에는 염화니켈(Nickel chloride)을 이용하였으나 피트가 많이 발생하여 나중에 황산니켈(Nickel sulfate)을 이용하였다. 환원제로는 차아인산나트륨 (Sodium hypophosphite)를 사용하였으며 착화제로는 구연산나트륨 (Sodium citrate)을 사용하였다. 기타 첨가제로는 말론산 (Maleic acid), 질산납 (Lead nitrate)을 사용하였다. 용액의 pH는 4~6, 온도는 60~90°C 사이에서 실험을 진행하였다.

### 3. Results and Discussion

무전해 니켈도금은 초기 니켈과 아연의 치환반응으로부터 니켈 시드가 형성되고 이 니켈 시드가 활성화 자리로 작용하여 환원제에 의한 니켈 도금이 시작되게 된다. 도금이 진행되는 동안 도금층 표면에서 전극 전위의 변화가 예상되며 또한 전극전위에 여러 첨가제가 영향을 미친다. 전극전위의 변화를 관찰하여 도금 속도와 도금 전위를 추정하였다.

징케이트 처리된 시편을 넣었을때 도금층 표면에서 전극 전위의 변화를 측정하였다. Fig. 1은 시간에 따른 전극 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보면 초기 표면은 알루미늄 위에 아연이 덮여있는 상태이므로 전극전위가 매우 낮은 상태이다. 도금용액에 징케이트 처리된 시편이 침적이 되면 표면의 아연이 녹아나고 니켈이 치환되는 반응이 일어난다. 이 반응은 -1V 정도에서 일어나기 시작한다. 아연과 니켈이 표면에 공존하는 경우에는 아연이 소모되면서 천천히 증가하다가 표면에 니켈층이 덮이면서 급격하게 증가하여 -0.65V 부근에서 정상상태를 유지하게 된다. 이 경우에는 이미 표면의 니켈 시드가 활성화층으로 작용하여 니켈 위에 니켈이 환원제에 의하여 환원되는 상태가 된다. 시간에 따른 전극 전위, 엄밀하게 말하면 혼합전위의 변화는 초기 니켈 생성 시간과 전위를 알려주는 중요한 결과이다.

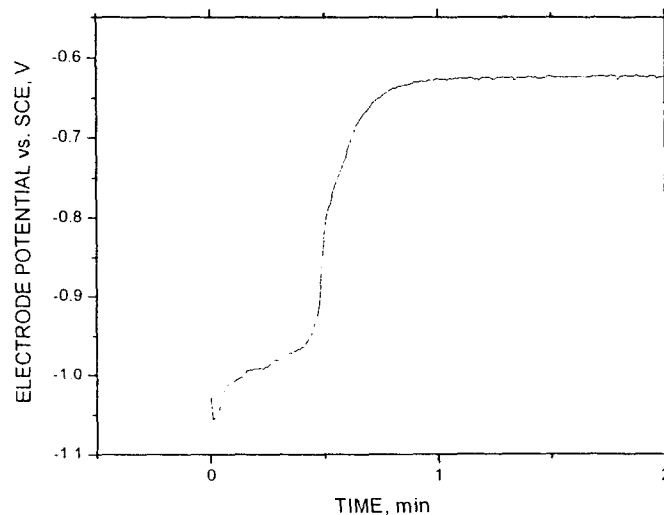


Fig. 1. Electrode potential with time in electroless nickel solution.

각 전극 전위의 전류밀도를 알아보기 위하여 중요한 변곡점이 발생하는 전위에서 정전위 실험을 하고 그때 전류밀도를 측정하였다. 이때 도금 용액 중에 환원제는 넣지 않았다. Fig. 2는 각 전위에서의 전류밀도를 나타낸 그래프이다.

여러 가지 조성 변화에 따른 전극전위와 전류밀도의 변화를 조성을 변화시키면서 음분극곡선을 그려서 관찰하였다. Fig. 3은 첨가제 변화에 따른 음분극곡선을 나타낸 그래프이다. 아무것도 첨가하지 않은 경우 용액중의 착화되지 않은 니켈이온의 환원으로 전류밀도가 크게 나왔으면 전극 전위도 높게 측정이 되었다. 그러나 착화제 없이는 니켈은 쉽게 수산화

물을 형성하여 침전하므로 착화제 없이 무전해 도금을 할 수 없다. Pb 이온(P)과 maleic 산 (M) 구연산나트륨(C)를 첨가함에 따라 전류밀도가 감소하고 전극전위가 낮아짐을 알 수 있다. 전류밀도의 감소는 도금속도의 감소와 정성적으로 일치한다. 균일한 도금층을 얻기 위해서는 첨가제의 첨가가 필수적이므로 도금속도와 도금층의 특성변화를 비교하여 최적화된 조건에서 도금을 하여야 한다.

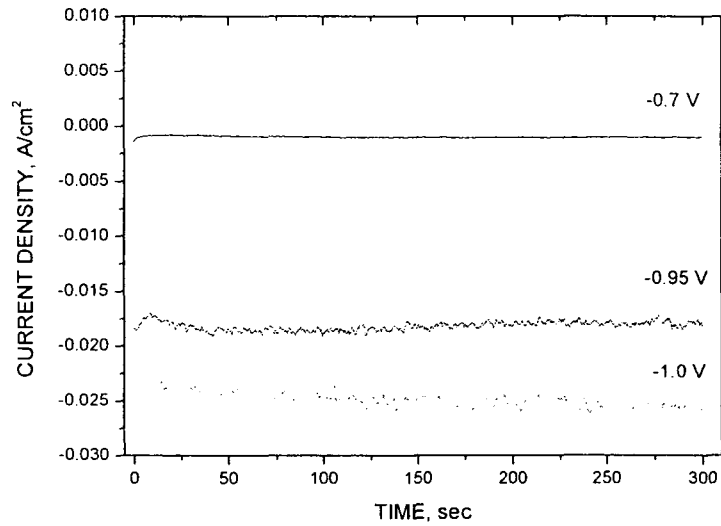


Fig. 2. Potentiostatic curves in electroless nickel bath at different potential.

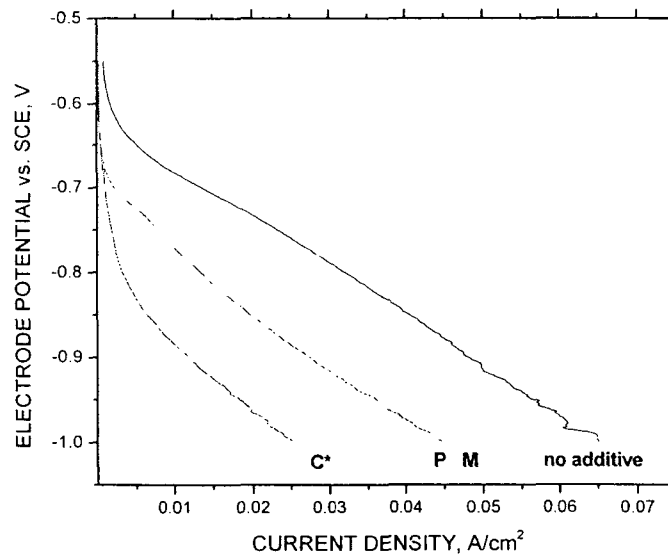


Fig. 3. Current density with electrode potential in electroless nickel solution.

#### 4. Conclusion

징케이트 처리된 시편의 무전해 니켈 도금은 초기 아연과 니켈의 치환반응이 일어나며 이때 치환된 니켈은 무전해 니켈 도금의 핵생성 시드를 형성한다. 표면의 전극전위를 측정하 결과 아연의 용해반응은 용액에 시편을 넣자마자 시작되며 20초 이내에 모든 아연이 녹아나고 니켈 시드가 형성된다. 20초 이후에는 니켈시드 위에 무전해 니켈 도금이 일어나므로 표면 전위가 급격히 증가한 후 일정한 값을 갖는다.

#### Reference

1. G. O. Mallory & J. B. Hajdu eds., "Electroless Plating", AESF, 1990.
2. E. Valva, S. Armyanov, A. Franquet, O. Steenhaut, A. Hubin, J. Vereecken & J. Delphancke, J. of Electrochem. Soc., 148 (2001) C274.
3. K. Azumi, T. Yugiri, T. Seo & S. Fuhimoto, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) C433.