

아황산금나트륨염을 이용한 Au 범프용 금도금층의 표면형상 및 우선적 결정 성장방향

김인수 · 양성훈 · 박종완
한양대학교 공과대학 금속공학과

Surface Morphology and Preferred Orientation of Gold Bump Layer formed
by using $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$

In-Soo Kim, Sung-Hoon Yang, Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

초 록 아황산금나트륨염을 이용하여 형성된 약 $20\mu\text{m}$ 금도금층의 표면형상 및 우선적 결정 성장 방향에 대하여 전류밀도, 온도, 농도, pH, 교반속도, 금이온농도가 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 표면형상은 cathode 근처의 금이온농도가 증가하는 조건[전류밀도($13.0\text{mA}/\text{cm}^2 \rightarrow 4.6\text{mA}/\text{cm}^2$), 온도 ($30^\circ\text{C} \rightarrow 60^\circ\text{C}$), pH($12.0 \rightarrow 9.0$), 교반효과($0\text{rpm} \rightarrow 3200\text{rpm}$), 금이온농도($10\text{g}/1 \rightarrow 14\text{g}/1$)]로 갈수록 porous한 조직에서 미세한 조직으로의 변화가 관찰되었다. X선분석에 의하면 금도금층의 결정성장의 주방향은 표면형상과 밀접한 관계를 나타내었으며 표면형상이 미세화되는 조건인 전류밀도($13.0 \rightarrow 4.6\text{mA}/\text{cm}^2$), pH($12.0 \rightarrow 9.0$)는 감소 할수록, 온도($30^\circ\text{C} \rightarrow 60^\circ\text{C}$), 교반속도($0\text{rpm} \rightarrow 3200\text{rpm}$), 금이온농도 ($10\text{g}/1 \rightarrow 14\text{g}/1$)는 증가 할수록 결정성장의 주회절피크는 (111)에서 (220)으로 그 성장면이 변하고 있음이 조사되었다.

Abstract Surface morphology and preferred orientation of $20\mu\text{m}$ gold electrodeposit formed from aqueous solution of the sodium gold sulfite were studied in terms of current density, plating temperature and Au concentration. As the current density changed from $13.0\text{mA}/\text{cm}^2$ to $4.6\text{mA}/\text{cm}^2$, the solution temperature from 30°C to 60°C , pH from 12.0 to 9.0, agitation speed from 0 rpm to 3200rpm and Au concentration from $10\text{g}/1$ to $14\text{g}/1$, local Au concentration near the cathodic surface increased. With increasing the Au concentration, the surface morphology changed from porous structure to fine-grained structure. Furthermore, it was observed that the preferred orientation of the Au layer changed from (111) to (220) upon the same variation in the Au concentration. The surface morphology and the preferred orientation of the Au layer were found to be closely related to each other.

1. 서 론

금은 높은 전기전도성, 낮은 접촉저항, 좋은 용접성, 높은 부식저항으로 인하여 커넥터, PCB(Printed Circuit Board) 등 전기, 전자부품 전반에 많이 응용되고 있다¹⁻⁴⁾. 현재 금도금에 이용되는 금이온 염으로는 크게 시안계 염과 비시안계염이 있으며 시안계로는 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 염을, 비시안계로는 $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ 염이 가장 널리 이용되고 있다.

$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ 염은 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 염에 비하

여 균일전착성(throwing power), 연성(ductility), 경도(hardness), 비독성(non-toxic)이라는 측면에서 전기, 전자 산업에서의 응용이 유리하기 때문에 그 중요성이 점차 증대되고 있다^{1,5)}.

한편 최근에 전자, 정보, 산업기기의 소형화, 경량화, 박형화에 따라 반도체 소자는 다기능화, 다핀화, 고속화 및 고신뢰성을 갖는 소자로 변화하고 있다. 반도체 소자가 이와 같은 기능을 가지면서 변화함에 따라 기존의 실장기술을 대체할 새로운 실장기술 개발이

절실히 요구되고 있다. 그러나, 기존의 wire bonding 기술은 capillary의 size로 인해 pad와 pad사이의 pitch를 줄이는데 한계가 있으며, 연결시 wire loop로 인하여 부피를 감소시키는 데에도 한계에 이르고 있다. 이와같은 단점을 극복하기 위하여 가장 주목받는 차세대 bonding기술이 TAB(Tape Automated Bonding)기술이다. 이 기술은 기존의 wire bonding 기술과는 달리 bump라고 하는 매개체를 사용하여 bonding시키는 기술이다. 따라서 wire bonding에 비하여 pad pitch의 size를 최소화시킬 수 있으며 wire loop로 인한 불필요한 부피를 줄일 수 있고, bonding length의 감소로 인한 고신뢰성을 이룰 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. bump 형성시 요구되는 특성으로는 ① 균일한 bump높이, ② 하부도금 번짐방지, ③ 지경도 도금, ④ 상부표면의 평활화 ⑤ 표면의 거칠음 등이 있으며 이중 표면의 거칠음은 bump의 TAB실장 시 Sn과 Au의 더 넓은 bonding 표면을 얻기 위해 필요한 것이다¹³⁾.

따라서 본 실험은 아황산금나트륨염을 이용한 Au-Sn bonding을 위한 gold bump용 금도금층에 대한 기초 연구로서, 전류밀도, 온도, pH, 교반속도, 금이온농도에 따른 표면형상 관찰 및 우선적 결정 성장방향, 경도를 측정하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 XRD(X-ray diffraction), Microhardness tester 등을 이용하여 금도금층을 조사하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 시편제작과 전처리

본 실험에서 사용한 시편은 $1.23 \times 1.23 \times 0.1$ cm 크기의 Pd 시편을 사용하였다. 도금시킬 Pd 표면을 균일화 시키기 위하여 $1\mu\text{m}$ diamond paste를 사용하여 표면을 일정한 경면상태로 연마하였다. 연마 후 표면위의 유지를 제거 시키기 위하여 alkaline solvent degreasing을 하였으며 세척과정을 거친 후 도금층을 형성시켰다.

2. 2. 도금장치 및 도금조건

본 연구에 사용한 실험장치는 직류전원(LWD scientific MiniPULSIR 303)에 전류계(KEITHLEY 196 SYSTEM DMM)를 직렬로

Table 1. Standard Bath Composition and Operating Conditions for Gold Plating

Composition (g/l) and Operating Conditions	
Au as $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$	10
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
Na_2SO_3	90
Temperature ($^\circ\text{C}$)	50
pH	10
Cathodic current density (mA/cm ²)	8.6
Agitation (rpm)	1600

연결하여 욕조에 흐르는 전류밀도를 측정하며 전압계(KEITHLEY 175 Autoranging multimeter)를 병렬로 연결하여 욕전압을 측정하도록 설계되었다. 욕조는 온도 조절계가 연결되어 있는 중탕욕조를 사용하였다. 교반의 영향을 알아보기 위하여 저항으로 교반의 속도를 임의 조절할 수 있는 교반기를 사용하였으며 교반체로는 1cm 크기의 스크류를 사용하였다. Anode 전극으로는 니오븀에 백금이 도금되어 있는 1.5×3 cm 크기의 메시형태를 사용하였으며 anode와 cathode사이의 거리는 5cm로 고정시켰다. 한편 본 실험에서 사용한 용액에서 금이온의 공급원으로는 아황산금나트륨염을 사용하였다. 용액의 안정화를 위한 유리아황산 이온의 공급원으로서 Na_2SO_3 를 첨가하였고 원활한 전류흐름을 위한 전도염과 pH의 급격한 변화를 방지하기 위한 완충체로서 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였다. pH의 조절을 위해서 KOH와 H_2SO_4 를 이용하였다. Table 1.에 나오는 조성을 기본조성으로하여 금이온농도는 6, 10, 14 g/l, 전류밀도는 4.6, 8.6, 10.6, 13.0 mA/cm², 온도는 30, 40, 50, 60 $^\circ\text{C}$, pH는 9.0, 10.0, 11.0, 12.0에서 교반속도는 0, 700, 900, 1600, 3200rpm의 조건에서 각 실험 변수의 영향을 조사하였다.

2. 3. 시편분석

본 실험에서는 전류밀도, 온도, pH, 교반속도, 농도에 따라 형성된 금도금층의 표면형상 및 우선적 결정 성장방향, 경도를 관찰하였다. 도금막의 우선방위를 나타낼 때는 조직계수(texture coefficient)를 사용하거나 x선 로킹 커브(X-ray rocking curve)의 반가폭으로 정

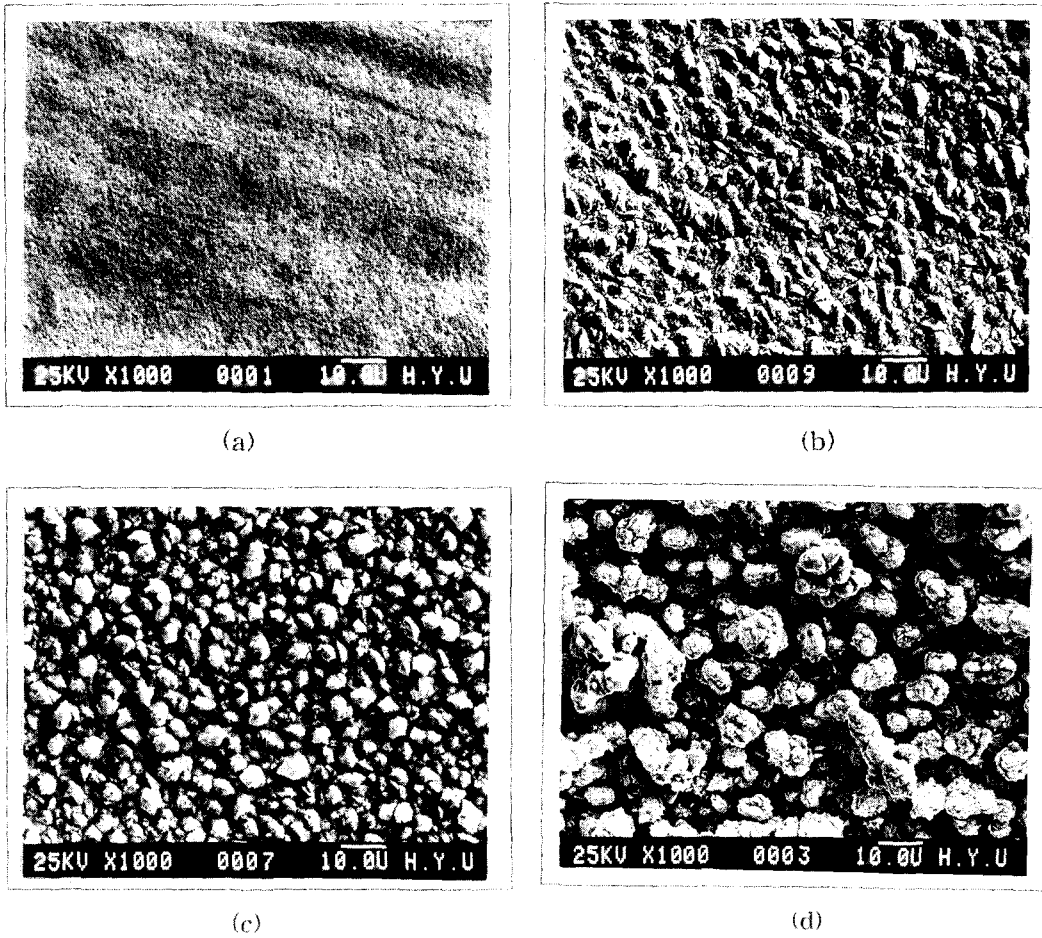


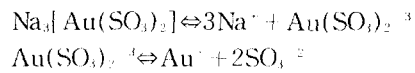
Fig. 1 SEM micrographs of the surface morphology of gold electrodeposits at various current densities
 (a) 4.6mA/cm² (b) 8.6mA/cm² (c) 10.6mA/cm² (d) 13mA/cm²

량화 한다⁶⁾. 그러나 집합조직 계수나 로킹커브의 반가폭은 X선 회절강도와 거의 비례하므로 본 연구에서는 Kwang-Lung Lin⁷⁾과 R. J. Morrissey⁸⁾의 연구방법과 동일하게 XRD (X-ray diffraction, RIGAGUSA, X-ray source : Cu K α , 가속전압 : 35kV, 전류 : 20mA)의 상대적인 intensity를 측정하여 우선방위를 측정하였다. 한편 전착조건에 따른 표면관찰 및 경도를 측정하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy JEOL社, JSM 35CF)과 Microhardness Tester(MATSUZAWA·SEIKI社, MAT70-UL)를 이용하였다. 경도측정은 25g으로 10초동안 3회씩 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 표면형성 관찰

본 실험에서는 전류밀도, 온도, pH, 교반속도, 금이온농도에 따른 표면형태를 관찰하였다. 이때 도금용액속에서 Na₂[Au(SO₃)₂]의 반응식은 아래와 같다⁹⁾.



$$K = \frac{[\text{Au}^+][\text{SO}_3^{2-}]^2}{[\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{2-}]} \approx 10^{-10} \dots\dots\dots(1)$$

아황산금나트륨의 평형상수는 반응식 (1)과 같이 약 10⁻¹⁰으로 KAu(CN)₂의 10⁻³⁸에 비하여

Table 2. Relative Intensity of Diffraction Peaks at Various

(a) current densities, (b) temperatures, (c) pHs, (d) Au concentrations and (e) agitation speeds

(a)

Peak	Current Density(mA/cm ²)			
	4.6	8.6	10.6	13.2
(111)	100	100	100	100
(200)	142	65	37	38
(220)	1810	536	187	38
(311)	54	87	72	28

(b)

Peak	Temperature(°C)			
	30	40	50	60
(111)	100	100	100	100
(200)	45	62	96	12
(220)	75	210	536	8208
(311)	70	96	87	266

(c)

Peak	pH			
	9	10	11	12
(111)	100	100	100	100
(200)	20	66	50	52
(220)	897	536	402	236
(311)	125	87	90	77

(d)

Peak	Au concentration(g/l)		
	6	10	14
(111)	100	100	100
(200)	34	66	355
(220)	115	536	855
(311)	36	87	0

(e)

Peak	Agitation Speed(rpm)		
	0	900	1600
(111)	100	100	100
(200)	50	66	60
(220)	30	225	536
(311)	30	42	87

약 10²⁵정도 크므로 용액의 안정화를 위하여 SO₃²⁻ 이온의 첨가가 필요하며 해리된 Au⁺ 이온이 cathode 쪽으로 이동하여 금도금층을 형성시키게 된다.

Fig. 1는 전류밀도에 따른 표면형태의 변화를 나타내고 있다. 전류밀도가 감소(13.0mA/cm²→4.6mA/cm²) 할수록 표면형태는 d→a의 형태로 치밀하게 변화하였으며 전류밀도가 증가함에 따라 표면형태가 거칠어지는 이유는 Holombon⁽²⁾의 연구에서 밝힌 바와 같이 전류밀도가 증가하면서 확산층의 급격한 두께증가로 인하여 초기에 형성된 peak 부분에 전착되어 거친표면이 형성된다고 사료된다.

Fig. 2는 도금액 온도에 따른 표면형태의 변화를 나타내고 있으며 온도가 증가할수록 표면형태는 a→d의 형태로 치밀하게 변화하였다. 온도가 증가하면서 증가된 금이온의 확산계수는 cathode의 확산층의 두께를 감소시키며 따라서 cathode의 금이온 농도를 증가시킨다. cathode에 증가된 금이온들은 초기에 형성된 peak부분에 전착되기 보다는 오히려 무질서하게 전착되어 표면을 치밀하게 형성시키는 것이라고 사료된다.

용액의 pH 안정도를 살펴보면 중성 및 산성 pH 조건에서 용액은 불안정하여 아래식(2)와 같은 반응이 일어난다. pH 4.7~8 조건 하에서 강력한 환원제인 S₂O₄²⁻ 이온의 형성은 용액속에서 금이온을 점차적으로 환원시켜 용액의 불안정을 가져오며 pH 4.7 이하에서는 반응식(3)과 같이 SO₃²⁻이온의 파괴가 일어나서 아황산금나트륨염은 일반적으로 pH 8.5 이상의 알카리조건에서 도금시킨다.⁽¹⁰⁾

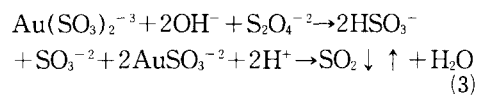
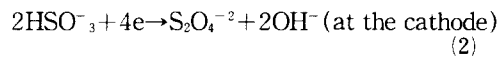
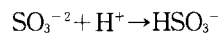


Fig. 3은 pH의 영향을 보여주고 있다. pH가 감소함에 따라 치밀한 조직으로 변화함을 알 수 있었으며 이것은 pH가 감소함에 따라 반응식(1)과 같이 Au(SO₃)₂⁻³이온이 Au이온으로 해리되어 cathode 근처에 금이온 농도를 증가시키기 때문이라고 생각된다. pH가 감소함

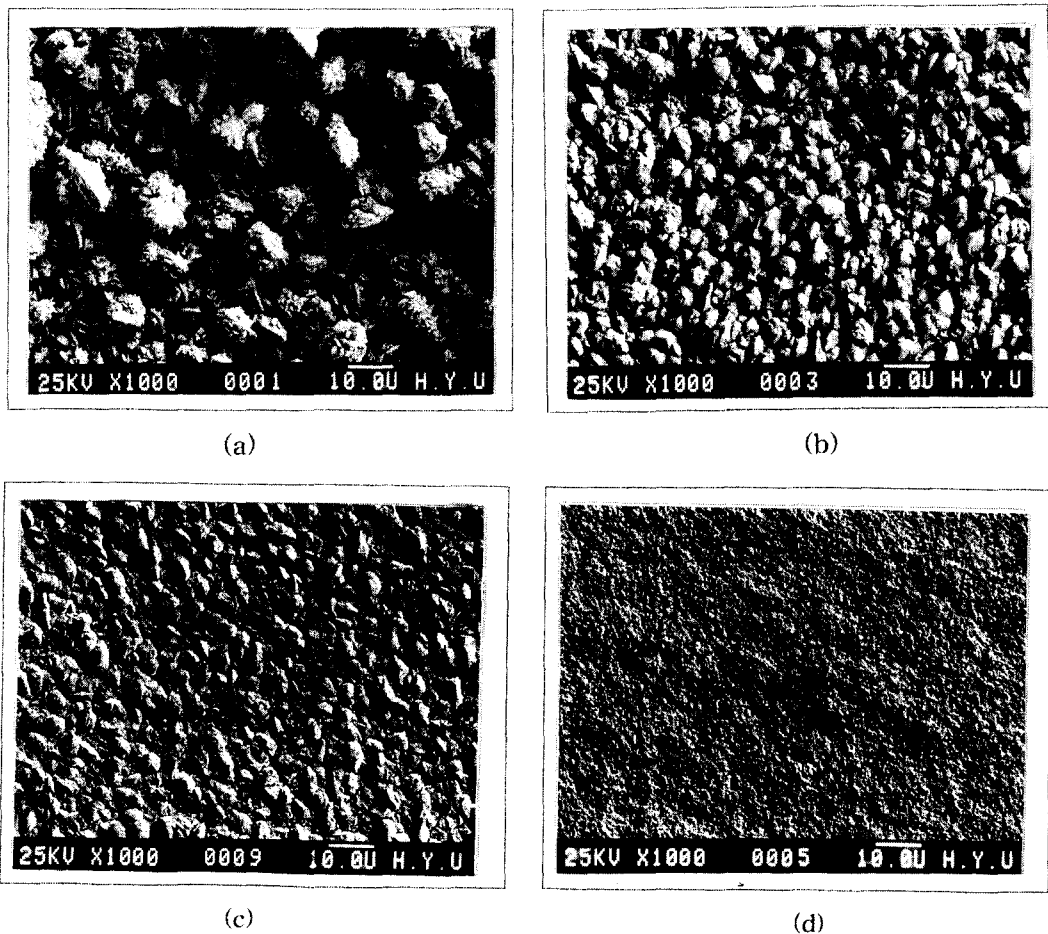
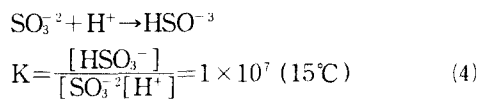


Fig. 2 SEM micrographs of the surface morphology of gold electrodeposits at various plating temperature (a) 30°C (b) 40°C (c) 50°C (d) 60°C

에 따라 아래의 반응식의 SO_3^{2-} 이온 농도의 감소는 식(1)에서 정반응을 유도하여 Au^+ 이온의 농도를 미소하게나마 증가시킬 것으로 생각된다^{9, 10)}.



또한 식(4)에서의 반응은 흡열반응으로 본 실험온도인 50°C에서의 반응은 SO_3^{2-} 이온의 농도를 더욱 감소시켜 식(1)에서의 정반응을 더욱 가속시킬 것이라고 생각된다. 이와같이 용액내에서 금이온농도의 증가가 결정성장에 영향을 미쳐서 pH가 감소할수록 치밀한 조직

으로 형성된다고 사료된다.

Fig. 4는 교반속도에 따른 표면형태의 변화를 나타내고 있다. 교반속도가 0rpm → 1600rpm으로 증가하면서 조직은 치밀하게 변화하였으며 1600rpm → 3200rpm으로 증가시켰을 때 조직의 큰 변화를 확인하지 못하였다. 조직이 치밀하게 변화된 이유는 교반속도가 증가함에 따라 확산층의 감소로 인한 cathode 근처의 농도증가가 온도의 영향과 마찬가지로 결정성장에 영향을 미쳤다고 사료되며 1600rpm 이상에서는 확산층의 두께가 거의 일정함을 유지하여 조직에 큰 변화가 일어나지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 5는 금이온농도에 따른 표면형태의 변

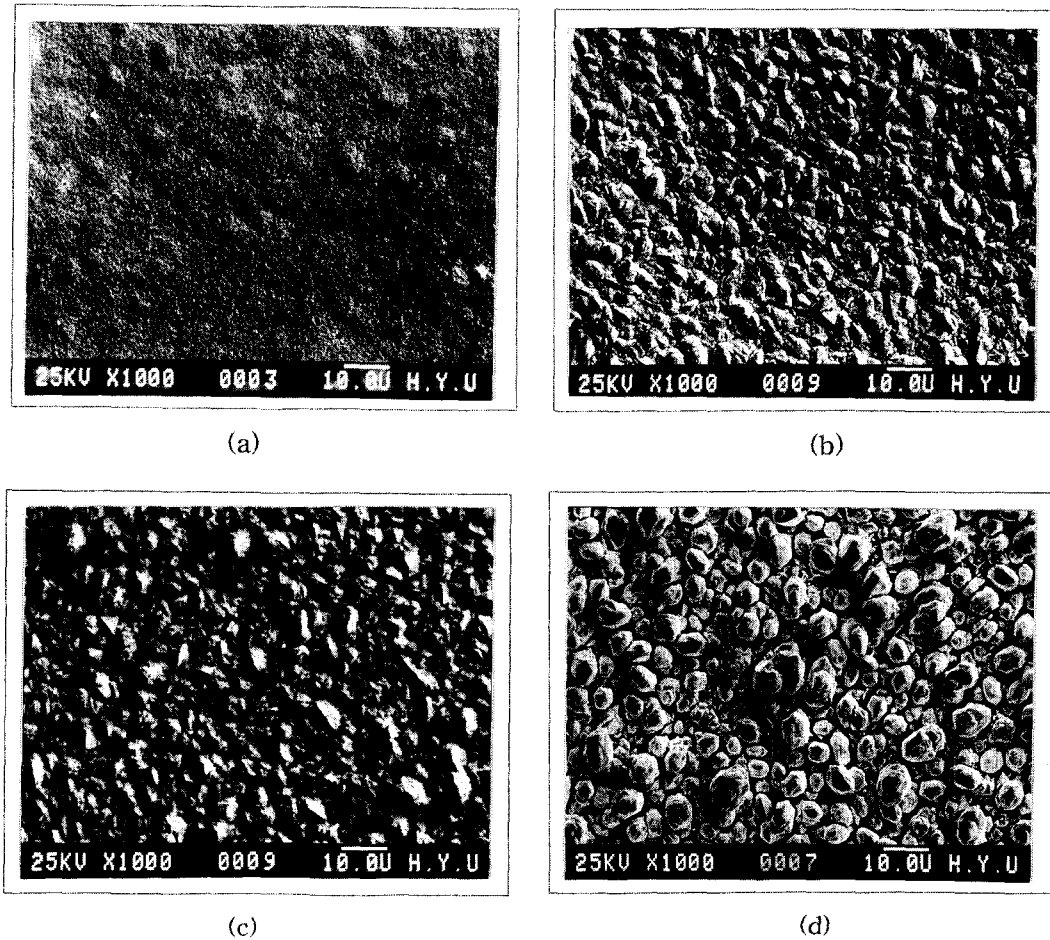


Fig. 3 SEM micrographs of the surface morphology of gold electrodeposits at various pH values
(a) 9 (b) 10 (c) 11 (d) 12

화를 나타내고 있으며 금이온농도가 증가할수록 표면형태는 치밀하게 변화함을 나타내고 있다. 이것은 bulk 용액속의 농도증가가 확산층의 농도기울기를 가파르게 만들어 cathode 근처의 농도증가에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다.

이상과 같은 실험에서 볼 때 표면형태는 cathode 근처의 농도에 의하여 변화되는 것으로 생각되며 cathode의 농도가 증가할수록 cathode 표면을 치밀하게 변화시키는 것으로 사료된다.

3. 2. 우선적 결정성장 방향

도금층의 결정학적 성장방향을 분석하기 위하여 XRD(X-ray diffraction) 방법을 이용하

였다. 순도 99.99%의 금분말에 대한 상대적인 회절세기를 나타내고 있는 ASTM(American Standard Testing Materials) 회절자료¹¹⁾를 보면, (111)면을 100으로 놓았을 때 (200)은 46, (220)은 32, (311)은 33으로 나타나 있다. Table 2(a)는 전류밀도의 변화에 따른 각면의 회절세기의 변화를 나타내고 있다. (111) peak를 100으로 놓았을 때 상대적인 강도를 나타내고 있으며 전류밀도가 감소할수록 ASTM 회절자료에 비하여 (111)에 대한 (220) peak의 상대적인 회절세기가 증가하는 것으로 보아 (220)으로의 결정이 성장함을 알 수 있었으며 이것은 R.J. Morrissey⁹⁾의 연구와 잘 일치하고 있다. table 2(b)는 온도에

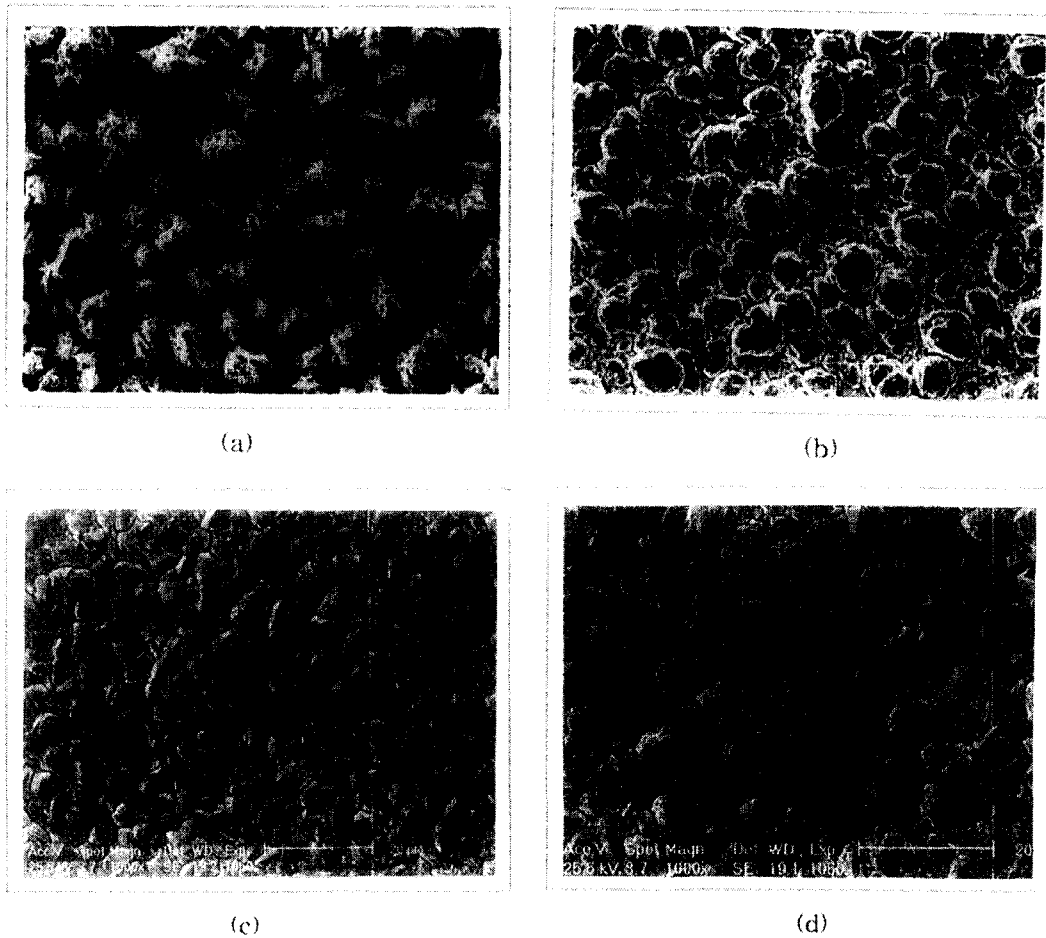


Fig. 4 SEM micrographs of the surface morphology of gold electrodeposits at various agitation speeds
(a) 0rpm (b) 900rpm (c) 1600rpm (d) 3200rpm

대한 영향을 나타내고 있다. 온도가 증가할수록 ASTM 회절자료에 비하여 (111)에 대한 (220) peak의 상대적인 회절세기가 증가하였으며 도금층은 온도가 낮을 경우에는 (111) 방향으로, 온도가 증가하면 (220) 방향으로 성장하는 것으로 판단된다.

Table 2(c), (d), (e)는 pH, 금이온 농도, 교반 효과에 따른 결정성장 방향을 나타내고 있다. pH는 낮을수록, 금이온 농도 및 교반효과는 증가할수록 ASTM 회절자료에 비하여 (111)에 대한 (220) peak의 상대적인 intensity가 증가하였으며 이것으로 (220)으로의 결정이 성장하는 것으로 생각된다.

전기도금층의 결정학적 성장방향에 관하여

Pangarov¹²⁾는 결정학적 성장방향은 2차원 핵의 형성에너지와 관련이 있으며 형성에너지는 금이온이 cathode에 전착할때의 과전압과 관련이 있다고 보고하고 있다. 그의 연구에 의하면 낮은 과전압 상태(낮은 전류밀도, 높은 온도, 활발한 교반)에서 면심입방정 금속은 (111)면으로의 성장이 가장 낮은 에너지를 갖고 있으며 그의 연구는 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 염을 이용한 금도금층 및 Ag, Cu등의 결정학적 성장방향 연구에는 잘 적용되고 있으나 sulfite염을 이용한 금도금층의 성장 방향과는 상이한 결과를 나타내고 있다.

본 실험 및 R.J. Morrissey⁸⁾의 연구결과를 보면 오히려 낮은 과전압 상태(낮은 전류밀

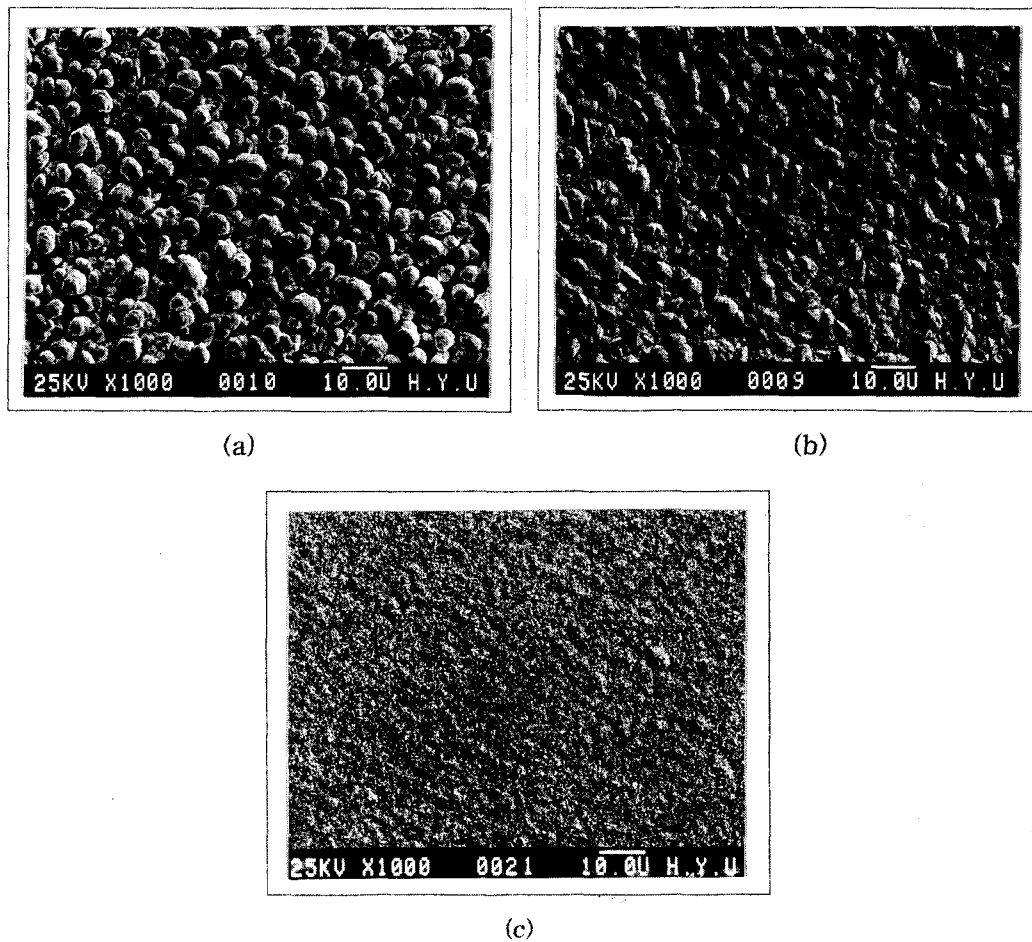


Fig. 5 SEM micrographs of the surface morphology of gold electrodeposits at various Au concentrations
(a) 6 g/l (b) 10 g/l (c) 14 g/l

도, 높은 온도, 활발한 교반, 높은 금이온 농도)에서는 (220)방향으로 성장하다가 과전압이 증가할수록 (111) 방향으로 성장하는 결과를 나타내었으며 이와같은 결과에 대해서는 아직도 확실한 이유는 규명되고 있지 않다.

3. 3. 경도측정

경도측정에는 microhardness tester를 이용하여 한 시편당 10번측정한 값의 평균값을 구하였다. 도금층의 경도값은 도금층의 형태, 전위, 결합, 결정 성장방향등 여러가지 요인들의 복합적인 작용으로 나타나는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

Fig. 6은 전류밀도와 온도 및 pH 변화에 따른 경도의 변화를 나타내고 있다. 결정 성장

면의 관점에서 보았을 때 가장 조밀한 면인 (111)면으로 성장하는 조건들이 가장 높은 경도치를 나타내야 되나, 본 실험에서는 오히려 (220)면으로 성장하는 조건들로 갈수록 더욱 높은 경도를 나타내는 것으로 보아 경도값은 결정 성장방향에 의하여 영향을 받기보다는, 도금층의 표면형태에 의하여 영향을 받은 것으로 사료된다. 즉 전류밀도가 증가할수록 조밀한 조직에서 porous한 조직으로의 변화가 영향을 미친것으로 사료된다.

FCC의 결정구조는 이방성을 가지고 있으며 이로 인해 강도, 경도의 차이를 가져온다. 이론적으로는 (111)이 (220)보다 더 큰 경도값을 가져야 하지만 (111)과 (220)이 같이 존

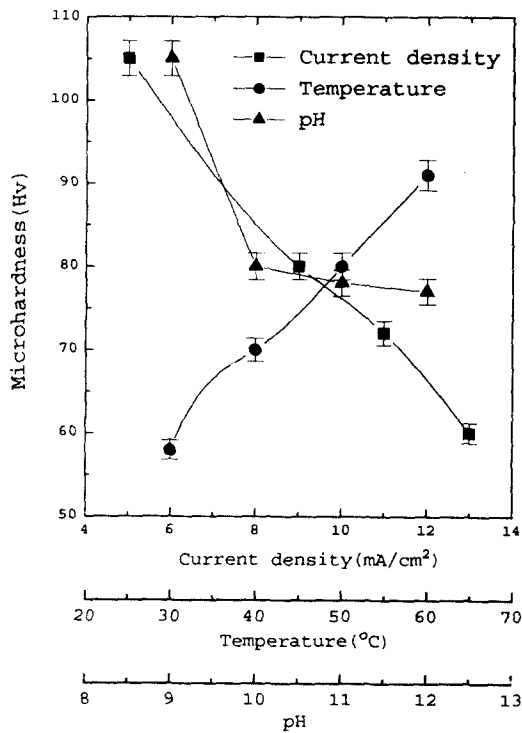


Fig. 6 The variation of microhardness depending on the current density, plating temperature and pH

재하는 random한 조밀구조에서는 내부결함이 더 큰 영향을 준다고 사료된다.

한편 gold bump형성을 위한 금도금층의 경우 bonding을 용이하게 하기 위해 경도가 낮아야 하는데 본 실험에서는 도금공정의 제반 조건에 따라 경도가 55-105Hv 정도로 측정되었다. 따라서 TAB표면실장법에 가장 적절히 적용할 수 있는 gold bump는 비시안계 sodium gold sulfite를 사용하여 높은 전류밀도, 낮은 온도, 높은 pH를 가지는 조건에서 형성시키는 것이 좋다고 본다. 또한 이러한 경도값은 열처리 등을 통하여 misfit dislocation 등의 내부결함을 줄임으로써 더욱 낮출 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

1) 아황산금나트륨염을 이용하여 형성시킨 금도금층의 표면형태는 cathode 근처의 금이온 농도가 증가하는 조건[전류밀도(13.0mA/cm²→4.6mA/cm²), 온도 (30°C→60°C), pH(12.0

→9.0), 교반효과(0rpm→3200rpm), 금이온농도(10 g/l→14 g/l)]으로 갈수록 porous한 조직에서 치밀한 조직으로 변화하였다.

2) 결정성장 방향은 도금층의 표면형태와 밀접한 관계를 나타냈으며 도금층이 치밀하게 성장할수록 결정성장면은 (111)→(220)으로 변화하였다.

3) 금도금층의 경도값은 비시안계 sodium gold sulfite를 사용할 경우 높은 전류밀도, 낮은 도금온도, 높은 pH의 조건에서 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Frank H. Reid and William Glodie, Gold Plating Technology, 1st Ed., pp. 1, Electrochemical publication (1974)
2. Shinichi Wakabayashi, Akihiko Murata and Norio Wakabayashi, Plating and Surface Finishing, 69(8), 63(1982).
3. 白井紀子, 吉村俊; 表面技術, 40(4), 37 (1989)
4. Fredrick A. Lowenheim, Modern Electroplating, 3rd Ed., pp. 1 Wiley-Interscience publication (1973)
5. Jean Horkans and L.T. Romankiw, J. Electrochem. Soc., 124(10), 1499(1977)
6. B.D. Cuility, Elements of X-ray Diffraction, 2nd Ed., pp. 81
7. Kwang-Lung Lin and Wu-Chien Liu, J. Electrochem. Soc., 138(11), 3276(1991)
8. R.J. Morrissey and A.M. Weisberg, Trans, IMF., 53, 9(1975)
9. John A. Dean, LANGE HANDBOOK OF CHEMISTRY, 4th ed., McGRAW-HILL Publication (1992)
10. L.G. Holmbom and B.E. Jacobson, Plating and Surface Finishing, 74(9), 74(1987)
11. ASTM Powder Diffraction File, NO 4-784
12. N.A. Pangarov, Electrochimica Acta, 7, 139(1962)
13. James Traut, Judy Wright and Jeannie Williams, Plating and Surface Finishing 77 (9), 49(1990)