

무전해금 제품의 Black Pad 현상



이 진 호
(대덕전자㈜ 연구소장)



이 민 하
(대덕전자㈜ 연구소 연구원)

1. 서 론

지난 수십 년간 PCB(Printed Circuit Board)의 표면 finish 기술로 HASL(Hot Air Solder Leveling)가 주로 사용되어 왔다. HASL은 solderability가 좋고 가격이 저렴하나 환경에 유해한 납이 함유되어 있어 환경 문제를 일으키고, 표면 평활성이 떨어지기 때문에 fine pitch 부품 실장에는 부적합해 다른 표면 finish 기술의 필요성이 대두되고 있다. HASL외 현재 사용되고 있는 표면 finish기술들로는 ENIG(Electroless Nickel Immersion Gold), 전해 Nickel-Gold도금, OSP(Organic Solderability Preservative), 무전해 주석,

무전해 Silver도금, Palladium도금 등이 있다(표1). 그 중에서 ENIG법은 전기 전도성이 뛰어나며 표면이 평활하고 쉽게 표면이 산화되지 않아 soldering성이 우수하고 wire bonding도 가능하고 제품의 보존 기간이 길기에 점점 그 사용은 늘어나고 있는 추세이다. 90년대 중반까지 2%대에 머물던 ENIG 방법은 90년대 후반에 10%이상으로 증가하여 2000년에는 14%에 이를 것으로 예상된다.^[1]

ENIG처리 제품에서 문제가 되는 현상으로는 Soldering시 Pad일부가 Soldering이 안되며 겹게 보이는 Black Pad가 있다. 이 Black Pad현상이 실제 assembly 공정에서 발생되는 확률은 ppm 단위로 전체 제품에서 차지하는 비율은 아주 작다. 하지만 이 불량은 Nickel층 위의 금이 Soldering시 Solder에 녹아버린 뒤에나 Nickel 층 위에서 발견되므로 부품 실장 전에는 알 수가 없다. PCB업체나 assembly 업체에서 부품 실장 전 검사를 할 수 없기 때문에 신경이 곤두세워지는 불량이다. 현재 이 불량은 발생 확률이 아주 적고 아주 오랫동안 사용되어온 Finish이기에 한국, 일본의 assembly 업체에서는 문제 삼고 있지 않으나 미국이나 유럽에서는 불량 원인을 이론적으로 접근하며 ENIG 자체의 신뢰성을 의심해 타 Finish로 대치하고 있는 상태이다.

따라서 본고에서는 이러한 Black Pad의 원인과 현상과 방지책들에 대해 알려진 것들을 종합 고찰해 보기로 한다.

표 1. 표면 finish 비율 변화 (TMRC data, 2000년은 추정)

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
HASL	71.5	75.3	72.9	59.7	67.8	67.1	64.3
Fused Tin-Lead	10.0	5.2	4.1	5.0	2.7	4.1	4.0
OSP's	12.7	15.9	17.3	28.2	19.2	11.3	9.9
ENIG	3.8	1.5	2.0	5.8	8.3	11.5	14.1
Other	2.0	2.1	3.7	1.3	2.0	6.0	7.0

2. 본 론

2.1 ENIG공정

무전해 Nickel 도금은 경도, 내마모성이 우수한 성질을 가지며 Nickel층 위에 금도금을 할 경우 기지 금속인 구리와 금간의 diffusion barrier 역할을 할 수 있는 장점으로 인해 널리 사용되고 있다. 게다가 무전해 Nickel 도금은 아주 균일하게 도금되기 때문에 fine pitch SMT(Surface Mount Technology)와 BGA(Ball Grid Array)를 위한 finish 공정으로 사용된다.^[2] 일반적으로 이렇게 Nickel도금 한 후에 내식성 및 solder와의 친화성을 갖도록 하기 위해 금도금을 실시하게 되는데 Gold층을 무전해로 올리는 방법 중 많이 사용되는 것으로 Immersion gold 공정을 들 수 있다. Immersion gold 공정은 표면의 Nickel 원자를 Gold원자로 직접 치환하는 방법으로 이론상 self-limiting이며 pore가 거의 없는 보호층을 형성해 주게 되는 장점을 가진 공정이다. 무전해 금도금 표면은 뛰어난 solderability, 전도성을 가진다.

ENIG공정 중 무전해 Nickel 도금시 중요한 변수로 pH, 온도, P농도 등이 있다. pH의 변화가 크면 Nickel의 두께 및 표면 형상이 변하게 되며 도금할 때의 온도는 Nickel및 금의 두께를 좌우하는 큰 변수가 된다. Immersion gold 공정시에는 pH, 온도와 금농도 등이 중요한 변수가 되며 금도금 과정은 Nickel산화와 연결되므로 금도금 두께 역시 Nickel과 P의 결합 상태에 큰 영향을 주게 된다.

2.2 Black Pad

Black Pad는 부품을 assembly했을 때 pad 부위가 검은색 내지 진한 회색으로 변색되며 pad의 일부내지 전부가 soldering되지 않아 떨어짐 내지는 파괴가 일어나게 되는 현상이다.(그림1,2) Soldering공정 후 파괴가 발생할 수 있는 부분으로는 Substrate와 Cu의 접합부, Cu층과 Nickel간의 접합부, bulk solder와 Nickel의 접합부 등이 있다. 이러한 부위들 가운데 가장 취약한 부위에서 파괴가 일어나게 되는데 pull test 및 계면 관찰을 이용하여 연구한 결과에 의하면 다른 부위에 비해 solder와 Nickel의 접합부위가 가장 취약한 것으로 보인다.^[3,4] Soldering시에는 Ni-Sn intermetallic이 형성되면서 접합은 solder와 Nickel간에 이루어지게 된다. 또한 표면의 얇은 금 도금 층이 solder내로 확산되어 Nickel층과 solder사이의 결합력을 증가시키게 된다. 반면 Nickel층 표면이 산화되면 intermetallic이 생성되지 못해 solder와 Nickel만의 결합에 의해 접합이 유지되어야 한다. 그러나 산화된 Nickel층에 solder가 잘 접합되지 못하므로 이 부위에서 부품이 떨어지거나 작은 충격에 의해서도 파괴가 일어나는 것이다. Black pad가 생성된 부위의 특징으로는 Nickel의 Grain Boundary가 갈라져 마치 진흙이 마르며 터진 듯한 모습을 갖

게 되는 mud crack이 있다.(그림3) 또한 표면이 rough하며 P의 함량이 높아진다. 이렇게 Black Pad는 부품 설치 후 soldering을 거친 후에야 나타나는 현상이므로 사전 검사를 통한 불량 제거는 현실적으로 불가능하다.

2.3 Nickel층의 미세 구조

Immersion gold공정에 들어가기 전의 Nickel의 미세구조는 각각의 grain들이 nodule형태로 존재하며 약간 불룩하게 나온 모양을 보인다. Immersion gold공정에 의한 Nickel 표면층 산화에 의한 미세 구조 변화를 살펴 보면 다음과 같다. Immersion gold공정은 galvanic cell을 형성하게 되어 표면의 Nickel을 치환하여 금이 도금되는 공정이다. 따라서 Nickel의 부식이 수반되는 공정이 되는데 미세 구조상 취약한 grain boundary에서 더 많이 부식이 발생하게 되는 것이다.(그림4) Grain boundary쪽에서 부식이 발생하게 되므로 Immersion gold 공정의 속도가 과도하게 빠른 경우 nodule의 계면을 통해 금 도금층이 파고 들어가게 된다. Nickel층까지 들어간 금도금층의 형태는 spike형태나 얇은 막 형태를 보이게 되며 더 심한 경우 산화층이 Nickel nodule을 둘러싸 버려 nodule들이 제거되기도 한다. 이러한 상태가 계속되면 표면의 Nickel층이 여러 nodule을 통해 산화되어 검은 띠의 형상으로 나타난다.^[2] 이러한 형상들은 PCB 표면에서 전체적으로 균일하게 발생하는 것이 아니라 국지적으로 발생하게 된다.

Black pad가 생기지 않고 정상적으로 soldering된 경우에는 Nickel층 계면에 Ni-Sn의 intermetallic이 형성된다. 이들 intermetallic들은 용융된 solder내의 Sn이 기지 금속인 Nickel과 접촉하여 형성되는 것이다. 이 intermetallic들이 생성되지 못하면 solder와 Nickel층 사이의 wetting이 생기지 않게 된다. 또한 intermetallic의 생성이 지체되면 결합 강

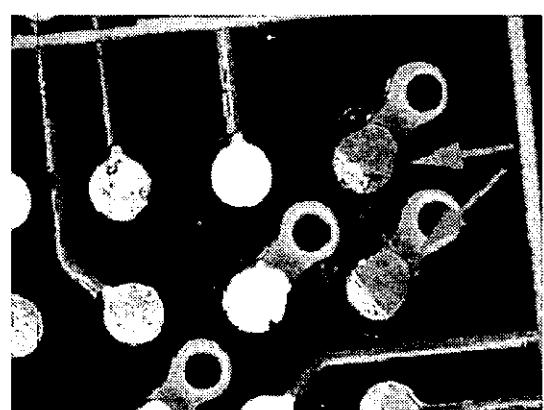


그림 1. Solder de-wetting after the component was removed

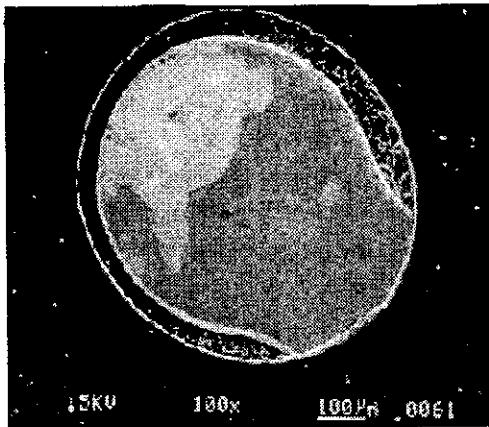


그림 2. SEM micrograph, showing solder de-wetting, on the pad

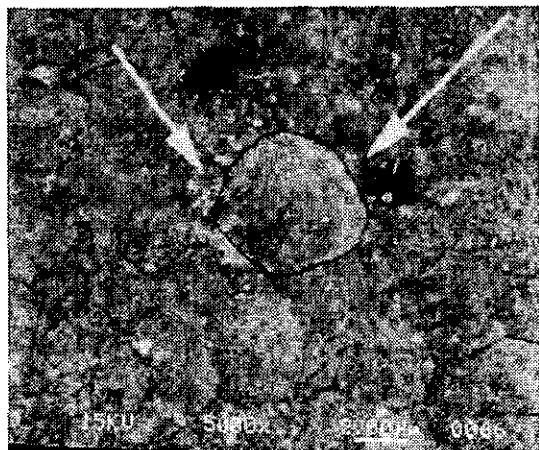


그림 3. Mud Crack

도가 약해지며 계면 파괴가 발생하기 쉽게 된다. Black pad 가 발생하는 경우에는 이를 intermetallic들이 거의 생성되지 않게 된다.^[2] 이는 표면의 Nickel층에서 Nickel원자들이 빠져 나감에 따라 intermetallic을 형성하기 위한 Nickel원자가 부족하기 때문이다. Nickel원자가 과도한 Immersion gold에 의해 빠져나가고 P의 양은 그대로 유지됨에 따라 Nickel 표면 층에서는 P의 농도가 높게 나타나게 된다.

2.4 원인

지금까지의 연구 결과에 의하면 Black Pad현상이 나타나는 것이 어떤 특정 한가지 원인에 의해 일어나는 것이 아니라 여러 가지 원인에 의해 일어날 수 있는 것으로 보인다. 주된 원인들로는 Nickel내에 존재하는 P의 함량에 의해서나, 기판의 내부응력 또는 지나치게 두꺼운 금도금 사양에 기인한 것으

로 알려져 있다.^[1,5] 이러한 원인들에 의해 Immersion gold 도금시 지나치게 Nickel이 부식되게 되고 이에 따라 soldering 시 pad의 Nickel에 solder가 접합되지 못하고 떨어지게 되는 것이다. Nickel부식에 영향을 주는 것으로 우선 Nickel 도금 층내에 함유하고 있는 P의 함량을 들 수 있다. 일반적으로 Nickel도금액에 포함되어 있는 P의 농도는 8~10%정도가 되나 실제 도금되는 경우 계속 액의 농도가 변화하게 되고 Nickel 도금층 표면의 형상에 차이가 있어서 국부적으로 P의 함량이 차이가 나게 된다. P의 함량이 7%이하에서는 Nickel 도금층은 미세결정을 이루며 7%이상 12%까지는 amorphous가 되어 농도증가에 따라 natural passivity가 증가하여 부식에 대한 저항성이 증가한다.^[1] 이렇게 P 함량에 의해 무전해 Nickel 도금층의 부식에 대한 저항성이 좌우되기 때문에 P의 함량에 의해 Nickel층의 부식이 영향을 받는다. 이러한 측면에서 볼 때 Nickel 도금층의 미세 구조 역시 영향을 주게 된다. 일반적으로 P농도가 높은 grain boundary나 crevice에서 부식이 시작되게 되므로 immersion gold시 Nickel grain의 형상이나 크기가 중요해진다. 즉 마디가 진 형태로 crevice가 깊을수록 Nickel표면에서 과도한 부식이 일어날 확률이 커지게 되는 것이다. Crevice가 깊게 되면 Immersion Gold 반응시 그 부분의 금 농도가 부족하게 되고 crevice와 표면사이에 용액 농도차 사이에 galvanic cell을 형성하여 더 부식이 되는 것이다. 둘째로 제품에 가해지는 stress를 들 수 있다. 금이 연성을 가진 금속이기는 하지만 Immersion gold 공정 후의 금도금 두께는 0.1μm 정도로 박막 상태가 되기 때문에 기판에 내부의 잔류응력이나 외부의 stress에 의해 금 도금 부위의 균열이 생기게 된다. 이런 균열이 생긴 부위를 통해 Nickel의 산화가 진행되어 Black Pad현

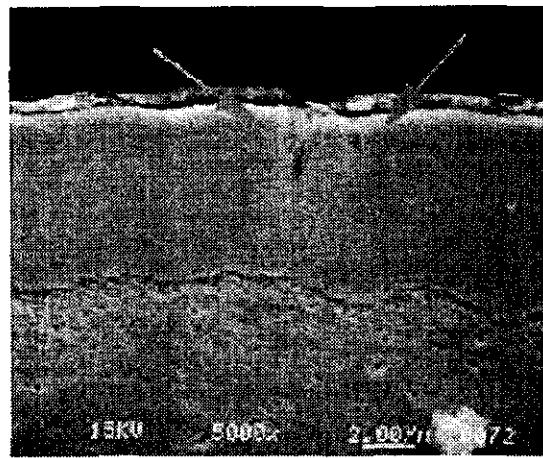


그림 4. Penetration of the corrosion cracks into the bulk of the Nickel

상을 일으킬 수 있다. 샛째로 Immersion gold 속도나 두께도 영향을 미치게 되는데 속도가 빠르게 되면 Nickel이 많이 이온화되어 표면이 부식되게 된다. 또한 치환 도금 특성상 금도금 두께가 두껍게 되기 위해서는 많은 양의 Nickel의 도금층의 부식을 필요로 한다. 따라서 금도금층을 두껍게 하면 Nickel의 과도한 부식이 발생하게 된다. 마지막으로 Nickel과 금도금의 균일성이 영향을 준다. Nickel과 금사이의 산화, 환원 반응의 균일성이 주로 soldering시 self-sealing을 조절하게 된다. 물리적인 결합이나 불규칙적인 Nickel 표면 상태는 부분적으로 과도한 Nickel 부식을 일으켜 black pad가 일어날 가능성을 높이게 된다.

2.5 공정상의 영향

Nickel내에 함유하고 있는 P의 양이 Black Pad를 형성하는데 큰 영향을 주게 되는데 특히 높은 양의 P는 Black pad 현상을 발생시키기 때문에 적정 농도 이하로 유지될 수 있도록 하여야 한다. 특히 grain boundary의 경우 P원자들의 농도가 높아져 Immersion gold 공정시 치환 반응이 잘 일어나도록 하여 black pad가 발생하도록 유도하므로 P의 양에 대한 엄격한 관리를 필요로 한다. 또한 Nickel 도금조 내의 불순물은 P원자들의 편석을 일으켜 결국 국부적으로 P농도를 증가시킨다. 따라서 도금조내의 불순물들이 존재하지 않도록 유지해 주어야 한다. 금도금 두께도 큰 영향을 미치게 되는데 금도금이 두껍게 되려면 Nickel에서의 많은 산화가 필수적이므로 결국 많은 Nickel원자들을 Nickel 표면 층에서 빠져나오게 하여 P의 양을 증가시키는 효과를 가져온다. 금도금 조에서 pH가 낮게 되면 금도금 속도가 빨라지게 되고 이에 따라 Nickel의 부식이 더 잘 일어나게 된다. 그러므로 금도금 조에서의 적정 pH를 유지시켜야 한다.

박리 후에도 etching resist로 사용한 solder에서 생성된 Cu-Sn의 intermetallic이 잔존하거나 solder mask가 완전히 현상되지 못하고 남아있는 경우내지는 Cu표면이 부식된 경우 Nickel 도금층의 형상에 안좋은 영향을 미치게 되고 결국 crevice가 생기게 되어 Nickel의 부식을 촉진시킨다. 즉 Nickel 도금 전에 PCB표면 처리를 잘 관리하는 것이 절대적으로 필요하다. Pd촉매 처리도 Nickel 도금층 형성에 영향을 주는데 Pd이 일정한 농도가 유지되어야 균일한 Nickel도금이 이루어진다. 또한 무전해 Nickel 도금시 속도도 영향을 주는데 낮은 속도로 도금을 해 주어야 crevice를 형성시키지 않는다.

Immersion gold 공정시 온도가 높으면 도금이 불균일하고 Nickel의 산화가 발생하며 온도가 낮게 되면 immersion 반응이 아예 일어나지 않게 된다. 또한 금 농도가 낮게 되면 immersion 속도가 늦게 되고 미도금 부위가 발생하게 되며, 금이 채 덮이지 않는 부위에서의 Nickel의 산화가 시작된다. 즉 immersion gold 공정시 온도와 금 농도에 대한 적절한 관

리를 통해 Nickel의 산화를 방지할 수 있다.

현재 Industrial Standard로서 Min. Nickel 두께는 $3\mu m$ 또는 $5\mu m$ 으로 관리되고 있으나, 무전해 금도금은 일본이나 한국에서는 $0.03\mu m \sim 0.06\mu m$ 의 Spec을 요구하고 있고 미국이나 유럽에서는 $0.08\mu m \sim 0.13\mu m$ 을 요구하고 있다. 미국과 유럽에서 두껍게 요구하는 것은 금이 얇을 경우 Pore로 인해 Nickel이 노출되어 Passivation이 일어나 Soldering에 악영향을 주고 또 제품의 보관기간도 늘리기 위함이다. 미국이나 유럽이 Black Pad에 민감하고 일본이나 한국에서 크게 Issue 안 되는 것은 금 도금두께 사양의 차이 때문인 것으로 생각된다. 즉 일본이나 한국에서는 Assembly가 JIT로 이루어지기에 두꺼울 필요가 없고 얇은 금도금 때문에 금도금시 Nickel Corrsion이 덜 일어나 Black Pad 발생 확률이 줄어드는 것이다. 세계적으로 볼 때 무전해 금도금은 주로 일본과 한국에서 사용되고 있는 Finish이다. 주로 무전해 금도금이 사용되는 기판은 휴대폰, 캠코더, 디지털 카메라인데 그들의 생산이 한국, 일본에서 주로 이루어지기 때문이다. 미국, 유럽 쪽에서는 Gold Imbrittle 문제로 금도금의 Soldering을 기피해오다 Fine Pitch 부품의 도입으로 HASL의 대안이 없기에 어쩔 수 없이 통신용 Mother Board에 사용하다가 Black Pad 문제에 직면하게 되어 다시 무전해 온이나 무전해 주석도금을 검토하고 일부업체는 변경하고 있는 상태이다.

3. 결 론

앞에서 서술한 바와 같이 PCB의 finish는 fine pitch component 실장시 HASL는 표면 평활성의 문제 때문 ENIG의 사용이 늘어가고 있는 추세이다. ENIG에서 Black Pad현상은 양으로 볼 때 ppm 단위로 발생하는 현상이지만 부품 실장 전에 검사를 통해 찾아낼 수 없기 때문에 방지가 어려운 문제가 있는 불량이다. 이러한 Black Pad는 금도금층 아래에 존재하고 있는 Nickel층의 부식으로 인한 것으로 발생 부위에 soldering이 되지 못하기 때문에 부품의 떨어짐이나 SMD나 hole pad에서의 파괴가 일어나게 된다. 미세 구조적으로 살펴보았을 때 Nickel층의 표면에 P의 함량이 높아지며 Nickel과 Solder간의 intermetallic의 형성이 안되면서 결합력이 떨어져서 되며 Nickel층에서의 부식이 발생하게 된다. 이러한 Nickel층의 부식을 일으키는 원인으로는 Nickel 도금 전 소재 금속인 Copper의 표면 거칠이라든지 PCB에서 가해지는 stress와 두꺼운 금 도금 등을 들을 수 있겠다. 따라서 Black Pad현상의 예방을 위해서 원인이 되는 Nickel 도금액에서의 P농도, 금 도금 두께, 도금시 온도와 pH, Nickel도금 전의 표면 상태 등에 대한 관리 및 조절이 필요하다.

Soldering전에 불량이 발생되지 않기 위해 원인 분석을 위한 생플링 등에 많은 어려움이 있어 현재 자세한 원인 등과 그 예

커니즘은 규명되지 않은 상태이고 모든 것은 이론적인 접근 차원에서 연구가 이루어지고 있는 것이다. 항간의 어떤 Chemical 업체는 Field에서 자신들의 약품은 Black Pad가 발생되었다는 보고가 없었다 하며 Black Pad가 안나오는 약품이라고 선전을 하지만 현재로서는 믿을 수 있고 각 약품 업체들이 Black Pad에 주안을 둔 신제품을 개발하고 있는 실정이다.

참 고 문 헌

- [1] Milad George, Martin Jim, "Electroless Nickel/Immersion Gold, Solderability and Solder Joint Reliability as function of process control". CircuiTree Oct, 2000, pp. 56~62.
- [2] Biunno Nicholas, "A Root Cause Failure Mechanism for Solder Joint Integrity of Electroless Nickel/Immersion Gold Surface Finish". Future Circuits International, Vol.5 ,pp. 133~139.
- [3] Houghton, F.D. Bruce, "ITRI Project on Electroless Nickel/Immersion Gold Joint Cracking". Future Circuits International , Vol.5, pp. 121~126.
- [4] Mei, Z.,Kaufmann, M.,and Johnson, P. "Interfacial fracture of BGA Packages on Electroless Ni/Immersion Au and its relation to Plating Process" IPC National Conference Proceedings: A summit on PWB Finishes and Solderability, Sept 22~23, 1997. Bloomington, Minnesota, pp. 23~45.
- [5] Houghton, F.D. Bruce, "Solving the ENIG Black Pad Problem". Future Circuits International, Vol.6, pp. 121~128.

저 자 약력

성명 : 이 진 호

◆약력

- | | |
|-----------|-----------------------------------|
| 1974 | 서강대 화학과 졸업 |
| 1975~1983 | 아남반도체 / 서통(Battery)
/ 전자기술 연구소 |
| 1984~현재 | 대덕전자 연구소장 |

성명 : 이 민 하

◆약력

- | | |
|-----------|------------------------------|
| 1994~1998 | 포항공과대학교 재료금속공학과 |
| 1998~2000 | 포항공과대학교 재료금속공학과
(금속재료,석사) |
| 2000~현재 | 대덕전자 연구원 |