



ENIG 표면처리 공정 및 특성에 관한 연구

이흥기, 손성호, 이호영*, 전준미

한국생산기술연구원 나노표면기술팀

A Study on the ENIG Surface Finish Process and Its Properties

Hong-Kee Lee, Seong-Ho Son, Ho-Young Lee*, Jun-Mi Jeon

Nano-surface Technology Team, Division of Production Technology,
 Korea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-840, Korea

(Received September 22 2006 ; accepted January 24 2007)

Abstract

Ni coating layers were formed using a newly developed electroless Ni plating solution. The properties of Ni coating layer such as internal stress, hardness, surface roughness, crystallinity, solderability and surface morphology were investigated using various tools. Results revealed that internal stress decreased with plating time and reached 40 N/mm² at 20 minutes of the plating time. Hardness increased with increasing P content and thickness. Surface roughness of the pad decreased with Ni and Ni/Au plating. Crystallinity decreased with increasing P content. Solderability based on wettability decreased with Ni and Ni/Au plating. Based on surface morphology, it is expected that Ni coating layer formed using a newly developed electroless Ni plating solution is lower than that formed using a commercial electroless Ni plating solution in possibility of black pad occurrence.

Keywords: Nickel, Electroless plating, ENIG, Black pad, Solderability

1. 서 론

면실장형 부품군과 미세 피치 부품의 채용에 따라서 보다 평탄한 표면처리의 요구는 갈수록 증가하고 있으며, 이에 따라 가격이 저렴하고 우수한 솔더링성(solderability)으로 인하여 널리 사용되어 온 인쇄회로 기판(PCB: printed circuit board)의 패드(pad) 표면처리(surface finishing) 기술인 HASL(hot air solder leveling)은 사실상 제한되어 사용되고 있는 실정이다¹⁾.

무전해 도금(electroless plating)에 기초한 침지처리(immersion finishing) 기술은 높은 표면 평탄도 및 공정의 용이성으로 인하여 HASL의 대안으로 급부상하였다. 침지처리 기술에는 무전해 니켈-침지 금도금(ENIG: electroless nickel-immersion gold) 기술, 전해 니켈-금도금 기술, OSP(organic solderability

preservative), 무전해 주석(immersion tin) 도금 기술, 무전해 은도금(immersion silver) 기술, 무전해 팔라듐(palladium) 도금 기술과 이러한 도금기술들의 조합이 있다²⁾.

ENIG 기술은 다른 기술에 비하여 관리/공정 시 손상이 없고 유효기간이 길다는 장점이 있어 그 사용이 증가하고 있다. 일본의 일렉트로닉스 실장학회에서 내놓은 로드맵에 의하면 2030년까지 ENIG 기술의 사용이 90% 이상으로 증가할 것으로 전망하고 있다. 그러나 ENIG 공법에서 발생하는 블랙패드(black pad) 현상은 해결해야 할 문제로 인식되고 있다³⁾.

블랙패드는 부품을 조립했을 때 패드 부위가 검은색 내지 진한 회색으로 변색되며 패드의 일부내지 전부가 파괴되는 현상을 말하며⁴⁾ 근본적인 원인은 치환 금도금시 니켈층이 부식(산화)되기 때문이다^{5,6)}. 파괴는 보통 소지/Cu 접합부, Cu/Ni 접합부, Ni/솔더 접합부 등에서 일어난다. 이러한 블랙패드

*Corresponding author. E-mail : hlee@kitech.re.kr

의 발생을 촉진시키는 요인은 여러 가지가 있는데 주된 요인으로서는 무전해 니켈층 내에 존재하는 인의 과도한 함량, 기판의 내부응력 또는 지나치게 두꺼운 금도금 사양으로 알려져 있다⁷⁻⁹⁾. 따라서 이를 방지하려면 무전해 Ni 도금층 내에 인의 함량을 적정량 이하로 조절하는 것이 필요하다. 그런데 실제 공정에서 무전해 니켈 도금액은 여러 번 사용함에 따라 조성이 변하게 되고, 이에 따라 도금층에 공석되는 인의 공석량 또한 변화하기 때문에 도금액의 관리가 중요하다. 특히 블랙패드 현상은 니켈 도금층의 결정립계에서 많이 발생한다. 이는 결정립계에서 인 함량이 높기 때문인데, 인 함량이 높으면 Ni₃P가 형성되기 쉬우며, 솔더는 Ni₃P와는 잘 젖지 않기 때문에 솔더접합부의 강도가 떨어진다¹⁰⁾. 치환도금법으로 형성한 금도금 층의 두께가 두꺼워질수록 치환되는 니켈이 많아져 많은 양의 니켈이 이온화(산화)되는데 이러한 현상 또한 블랙패드의 발생 가능성을 높인다¹⁰⁾.

본 연구에서는 ENIG 공정 중에 발생하는 블랙패드 현상의 발생을 억제하기 위하여 새로운 무전해 니켈 도금액 즉 중인(P) 타입의 무전해 니켈 도금액을 개발하였고, 개발된 도금액으로 형성한 니켈 도금층의 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 도금 장치를 그림 1에 나타내었다. 본 장치는 가열탱크에 담긴 물을 이용하여 비이커에 담긴 무전해 도금액을 95°C까지 가열할 수 있는 장비로 4개의 실험용기를 동시에 중탕방법으로 항온시킬 수 있다. 시편에서 발생하는 기포는 시편 요동부를 사용하여 좌우로 왕복 운동시켜 제거하였으며, 도금 중 시편에 발생하는 수소가스는 마그네틱 바를 사용하여 용이하게 방출되도록 하였다. 피도금체로 전해 구리박막을 사용하였으며 도

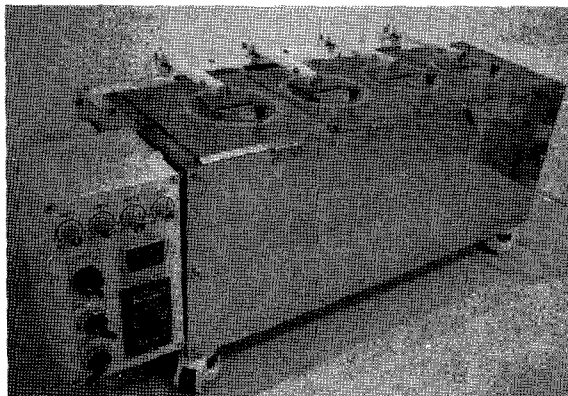


Fig. 1. Apparatus for electroless plating.

금조로는 1 / bath를 사용하였다.

본 실험에서는 니켈염으로 황산니켈(NiSO₄)을 사용하였으며 환원제로는 차아인산나트륨(NaH₂PO₂, sodium hypophosphate: SHP)을 사용하였다. 도금액의 니켈함량은 5~6 g/l로 하였으며 니켈이온과 차아인산 나트륨의 농도비, [Ni²⁺]/[SHP]를 0.2로 고정시켰다. 본 실험에서 사용한 도금액은 중인 타입의 도금액으로 초기 pH는 4.5로 하였으며 도금액의 온도는 85°C로 유지시켰다.

선행연구에서는 3가지 착화제(Adipic, Sodium Citrate, Lactic)를 적당량 혼합 첨가한 후 여러 가지 첨가제(Pb, Cd, Sn, NaSCN, Thiourea, Tl, K₂S₂O₅)의 단일 첨가, 2중 첨가, 3중 첨가가 도금막의 도금속도, 인 공석량 그리고 표면형상에 미치는 영향을 고찰하였고, 이로부터 비교적 최적이라고 판단되는 도금액의 조성을 도출하였고, 이를 표 1에 나타내었다. 이때 도금막의 두께는 XRF(X-ray

Table 1. Bath composition and plating condition for electroless Ni plating

Bath composition		Plating condition	
NiSO ₄	22.5 g/l(5 g)	Temperature	85°C
NaH ₂ PO ₂	25 g/l		
Adipic	5~10 g/l		
Sodium Citrate	2~8 g/l		
Lactic	5~10 g/l	pH	4.5
Pb	0.5~2 ppm		
Tl	0.5~2 ppm		
NaSCN	0.5~2 ppm		

Table 2. Analysis methods and used equipment

Item	Method	Name
Hardness	Micro Vickers Hardness Tester	HMV-II
Component analysis	EDS	VAMTAGE-superdry-II
Morphology & thickness	FE-SEM	FEI company - SIRION ^{PM}
	Microscope	SV11-Zeiss
Crystal structure	XRD	X'pert-pro
Internal stress	Internal Stress Analyzer	FEM MSM 200
Element of solution	ICP OES	GBC-Integra XL
Solderability	Solderability Tester	Concoat - Must-II SE
Plating thickness	XRF	XDVM-XDAL
Roughness	UST	Innowep-OPTO-TOP
	Non Contact 3D Measuring System	INSIS-AF-INSIA

Fluorescence)를 이용하여 측정하였고 도금막 내의 인 공석량은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 측정하였다. 도금막의 표면형상은 SEM (Secondary Electron Microscope)과 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. 최적 조건의 도금용액을 이용하여 무전해 니켈 도금막을 형성하였고, 형성된 도금막의 경도, 표면조도, 내부응력, 솔더링성 및 결정성을 측정하였다. 본 실험에서 사용한 분석 장비를 정리하여 표 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도금액의 특성

무전해 도금법은 금속염을 도금액으로부터 피도금물에 환원 석출시키는 방법으로 환원시키는 환원제와 니켈금속의 농도비 및 착화제, pH 완충제, 도금액의 안정제, 첨가제 등 도금액에 첨가되는 여러 화합물의 조합에 의해 다양한 도금액이 만들어질 수 있다. 도금액의 다양한 특성에 따라 도금되는 피막의 기계적, 물리적 성질은 달라질 수 있다.

선행 연구에서 도출된 최적의 조성을 갖는 도금액을 이용하여 MTO(metal turn over)에 따른 도금속도 및 인 공석량을 측정하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 5g의 니켈이 소모된 경우, 즉 도금액에서 MTO가 1턴(turn)진행된 경우 도금속도는 12.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이었으며, 이때 막에 공석된 인의 함량은 9.3 wt.%이었다. 이 도금액에 20분마다 부족한 니켈이온과 환원제, 착화제, 첨가제 등을 보충하여 도금실험을 수행하여 2턴의 실험이 진행된 경우 도금속도는 10.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 감소하였다. 이때 막에 공석된 인의 함량은 8.1 wt.%로 인 공석량 또한 감소하였다. 그러나 턴 수가 3턴 이상으로 증가할 경우 도금속도는 거의 9.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 정도로 거의 일정하게 유

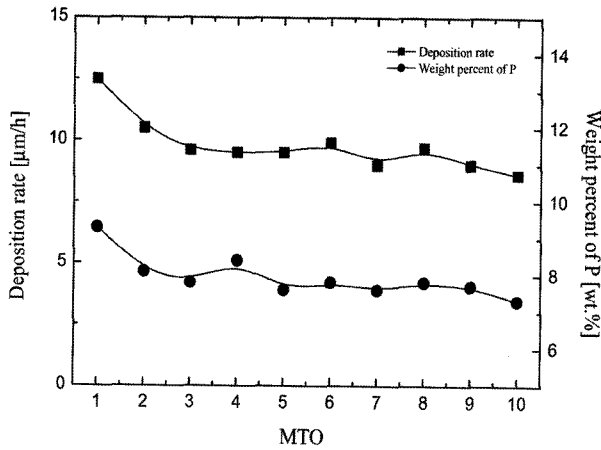


Fig. 2. Deposition rate and weight percent of P with MTO.

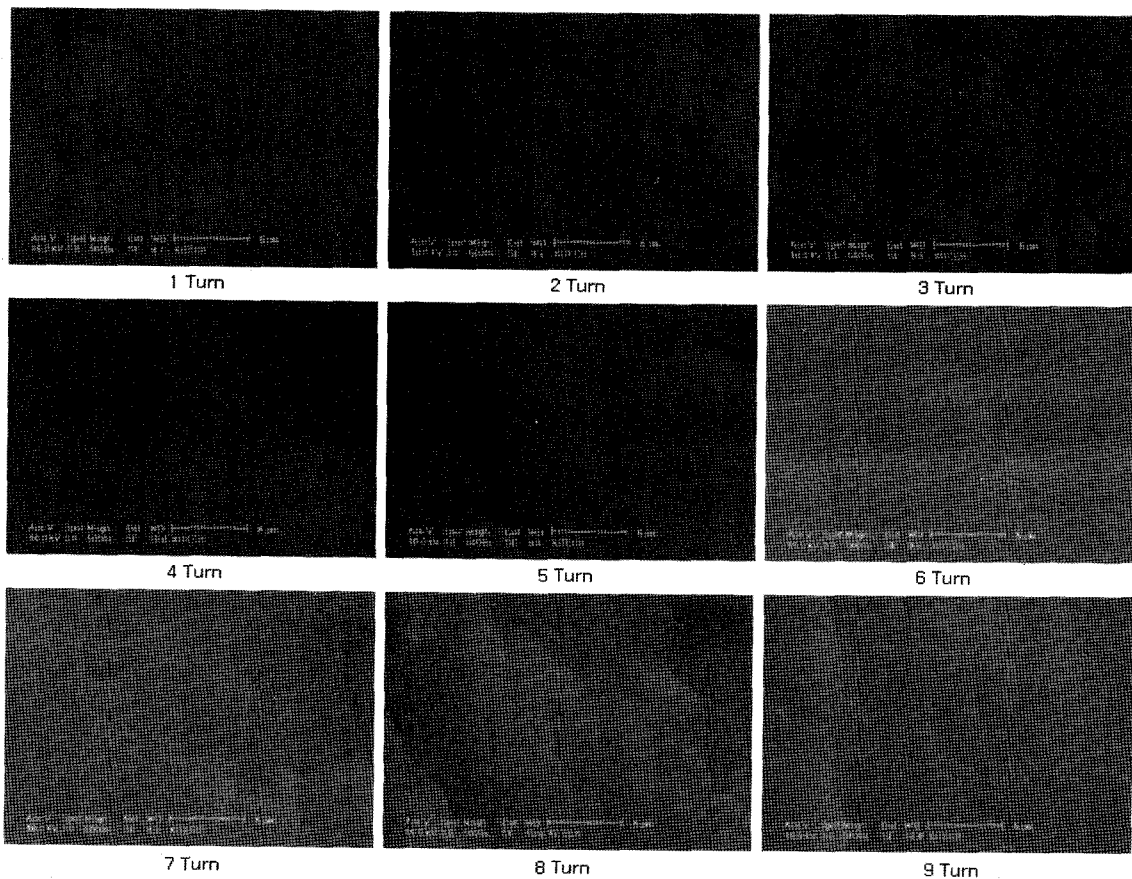


Fig. 3. SEM images with MTO.

지되었고, 공석된 인의 함량 또한 7~8 wt.% 정도로 일정하게 유지되었다.

MTO 실험을 통해 얻어진 시편의 도금된 표면 조직을 SEM으로 관찰하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 1턴이 진행된 도금실험을 통해 얻어진 시편에서는 거의 결정질이 보이지 않고 비정질에 가까운 도금막을 관찰할 수 있었으며, 도금액을 2턴 사용하였을 경우 막에 결정입계가 나타나기 시작함을 알 수 있었으며, 턴 수가 진행될수록 도금막에 발생하는 결정립계가 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다. 6턴 이상에서는 도금막에 소량의 피트가 발생함을 관찰할 수 있었다.

3.2 도금막의 특성

3.2.1 내부응력

내부응력 측정기(FEM MSM 200)를 사용하여 20분 동안 도금한 도금층에 발생하는 내부응력을 측정하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 도금시작 후 1분까지는 내부응력이 급격히 감소하였다. 약간의 요동을 보이기는 했어도 1분 이후에도 내부응력이 서서히 감소하여 20분에는 약 40 N/mm²이 되었다.

3.2.2 경도

무전해 니켈 도금막의 경도는 도금층 내의 인함

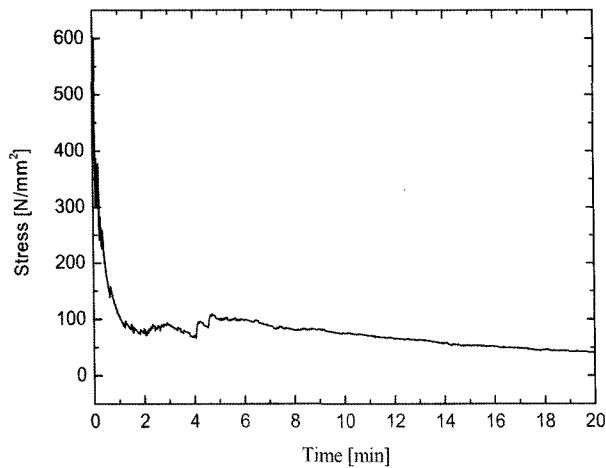


Fig. 4. Internal stress of electrolessly plated Ni layer with plating time.

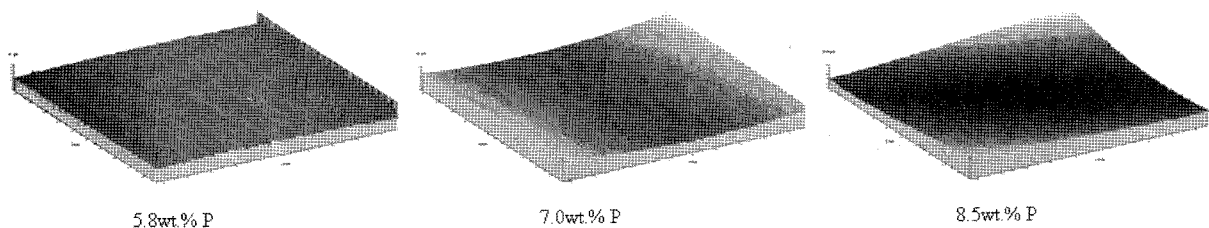


Fig. 5. Surface roughness images in dependance of P percent.

Table 3. Hardness of various surface layers

	Cu Substrate	Electroless Ni		Immersion Au	Reduction Au
		5 μm	10 μm		
Hardness [Hv]	92	350	480	210	250

량, 도금액의 pH 등 여러 가지 요인의 영향을 받는다. 구리박막(Cu 소지) 및 Cu 소지 위에 각각 5 μm와 10 μm로 도금된 니켈 도금막, 그리고 Cu 소지 위에 5 μm의 니켈이 도금된 시편에 치환 금도금을 10분 동안 수행한 시편과 치환 금도금을 수행한 후 환원도금을 20분 동안 수행하여 얻은 시편의 경도를 각각 측정하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

전해 구리박막의 경우 92 Hv의 경도값을 보였으며, 이 시편에 7~8 wt.%의 인이 공석된 무전해 니켈 도금층을 5 μm 두께로 형성할 경우 경도 값은 350 Hv로 급격히 증가하였다. 니켈의 도금속도를 더욱 향상시켜 무전해 니켈 도금층을 10 μm 두께로 형성할 경우 경도 값은 480 Hv로 높은 경도 값을 보였으며, 5 μm Ni-P 도금된 시편에 치환 금도금을 10분 동안 수행할 경우 도금막의 경도 값은 210 Hv를 보였다. 환원 도금된 막의 경도 또한 250 Hv로 치환 도금할 경우보다 소폭 상승하는데 그쳤다.

3.2.3 표면조도

공석된 인 함량의 변화에 따른 표면조도를 측정하였고 결과를 표 4에 나타내었다. 5.8 wt.%의 인이 공석된 경우 도금막의 평균조도 Ra 값은 0.55 μm였으며, 7.0 wt.%의 인이 공석된 경우에는 0.32 μm였고, 그 이상으로 인의 공석량이 증가하여도 이와 유사한 표면의 평균조도를 보였다. 10점 평균조도 Rz 값 또한 이와 유사한 경향성을 나타내었다. 3차

Table 4. Surface roughness with P content

Codeposition of P [wt.%]	5.8	7.0	8.5
Ra [μm]	0.55	0.32	0.36
Rz [μm]	5.08	4.28	4.47

원으로 측정된 표면조도를 그림 5에 나타내었다. 실험에 사용된 소지가 얇기 때문에 쉽게 곡률이 형성되어 이와 같은 결과가 얻어진 것으로 생각된다. 3차원 표면조도 결과도 Ra 측정결과와 동일하게 5.8 wt.%의 인이 공석될 경우 가장 거친 표면이 얻어졌다.

또한 무전해 니켈도금을 20분 동안 수행하여 5 μm 정도로 도금된 시편에 치환형 금도금액과 환원형 금도금액을 이용하여 도금실험을 수행하여 얻어진 도금막의 표면조도를 측정하였고 그 결과를 표 5에 나타내었다. 실험결과 구리 소지의 평균조도 값은 1.64 μm였으며 이 시편에 니켈 도금을 수행한 경우 0.35 μm로 평균조도 값은 현저히 감소함을 관찰할 수 있었다. 치환형 Au 도금을 한 경우에도 0.28 μm로 니켈 도금만을 수행한 경우보다 감소하였으며, 환원형 Au 도금을 한 경우에도 치환 금도금을 한 경우와 유사한 표면조도 값을 보였다. 3차원으로 측정된 표면조도는 그림 6에 나타내었다.

3.2.4 결정성

인 공석량에 따른 니켈 도금막의 결정성을 X-선 회절법으로 측정하였고 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 실험결과 3 wt.%의 인이 공석된 경우 Ni (111) 면과 Ni (200)면의 피크를 관찰할 수 있었으며 인의 공석량이 5.0 wt.% 이상으로 증가할 경우 Ni (111)면은 넓어지고 Ni (200)면은 사라졌다. 이로부터 인 함량이 증가함에 따라 니켈이 점차 결정성을

Table 5. Surface roughness with surface condition

	Cu Substrate	Electroless Ni	Immersion Au	Reduction Au
Ra [μm]	1.64	0.35	0.28	0.27
Rz [μm]	16.0	4.47	5.44	4.42

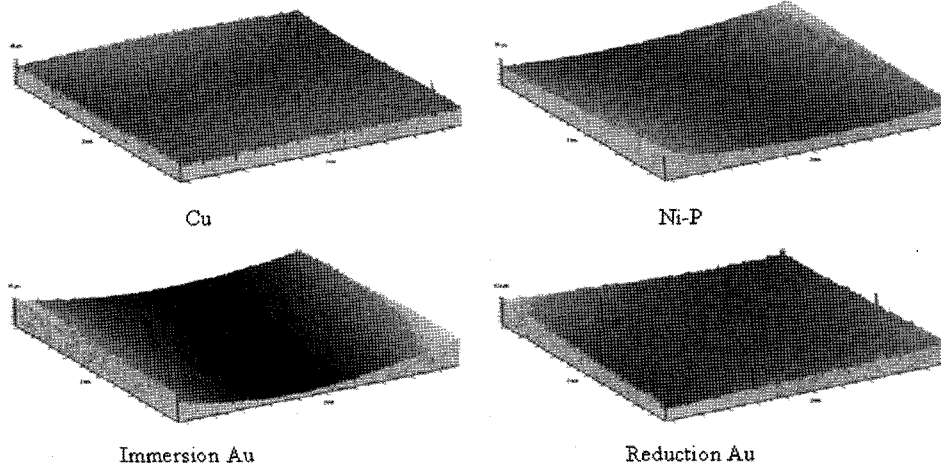


Fig. 6. Roughness images of different plating surfaces.

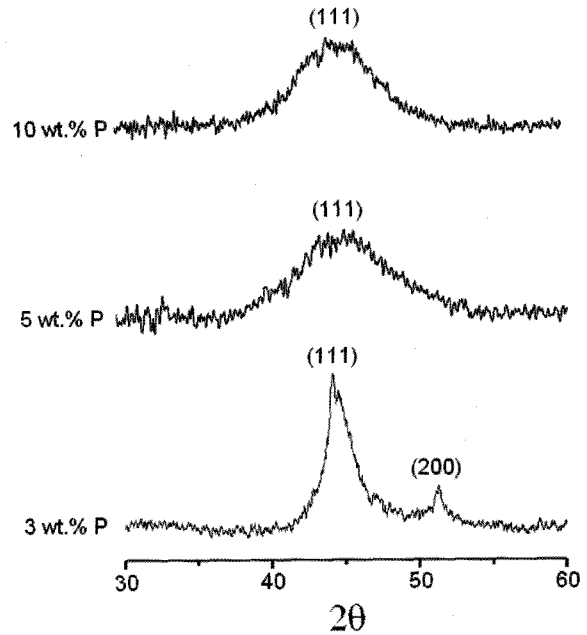


Fig. 7. XRD patterns with P content in electrolessly plated Ni-P layer.

잃는다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 니켈 도금막의 결정구조는 인 함유량이 낮은 경우 면심입방정이고 인의 함량이 높은 경우에는 비정질 구조를 가진다고 보고되고 있으며 일반적인 중인 타입의 무전해 니켈 도금액을 사용하여 얻어진 도금막의 경우 7~12 wt.%의 인이 공석되기 때문에 비정질 도금막을 얻을 수 있다.

3.2.5 솔더링성

235°C에서 Sn37Pb 솔더를 이용하여 솔더링성을 측정하였다. 사용된 장비는 Solderability Testing system MUST-II SE이었으며 wetting balance method에 의하여 솔더링성을 측정하였다.

그림 8은 본 실험에 사용한 메니스코 그래프법에

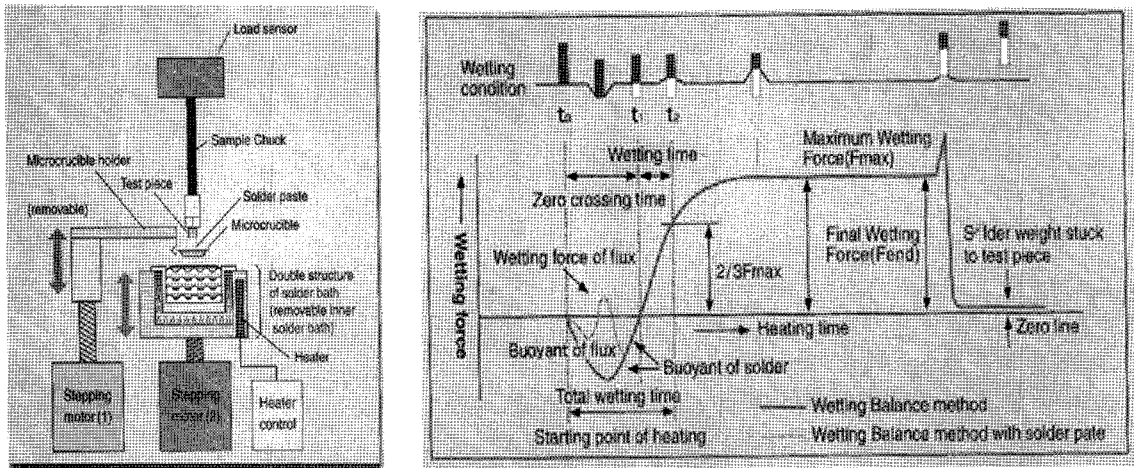


Fig. 8. Typical wetting balance curve.

의한 실험 장치 및 일반적인 젖음곡선을 나타낸 것으로 측정시료의 젖음력이 영(Zero)에 도달하는 시간 t_0 과 최대 젖음력의 2/3에 도달하는 시간 t_2 에 의해 젖음성이 평가된다. 즉, t_0 에서 t_1 까지의 시간 T_0 (zero-crossing time)를 산출하고 t_1 에서 t_2 까지의 시간 T_1 (wetting time)을 산출하여 측정 시료의 젖음성을 정량화할 수 있다. 이때 t_0 에서 t_2 까지의 시간을 T_2 (total wetting time)이라 한다.

시편은 3가지 종류를 사용하였다. 즉, 1 cm×3 cm의 구리 박막을 소지로 사용하여 3~5 μm의 두께로 무전해 니켈 도금층을 형성한 시편과, 그 위에 치환 금도금을 10분간 수행한 시편, 그리고 치환 금도금층 위에 다시 환원 금도금을 20분 동안 수행한 시편을 사용하였다. 각 시편에 대한 솔더링성을 정리하여 표 6에 나타내었다.

Zero-crossing time은 무전해 니켈 도금을 수행하여 얻어진 도금시편에서는 1.92초로 측정되었고, 니켈 도금막에 치환금도금을 10분 동안 수행하여 얻은 시편에서는 0.702초로 측정되었으며, 환원금도

Table 6. Wetting properties of plated surfaces

	Electroless Ni	Immersion Au	Reduction Au
Zero-Crossing Time, T_0 (sec)	1.920	0.702	0.585
Wetting Time, T_1 (sec)	1.320	2.604	1.335
Total Wetting Time, T_2 (sec)	3.240	3.306	1.920

금을 한 도금시편에서는 0.585초로 측정되었다. 이로부터 무전해 니켈을 도금한 시편도 2초 이내의 좋은 젖음특성을 보이지만 금도금을 할 경우에는 젖음특성이 더욱 좋아진다는 것을 알 수 있었다.

3.2.6 니켈 도금막의 표면형상

시편중인 무전해 니켈 도금액을 이용하여 20분간 도금한 니켈막의 표면형상(사용액)과 본 연구에서 개발한 무전해 니켈 도금액으로 형성한 니켈막의 표면형상(개발액)을 그림 9에 나타내었다. 시편중인

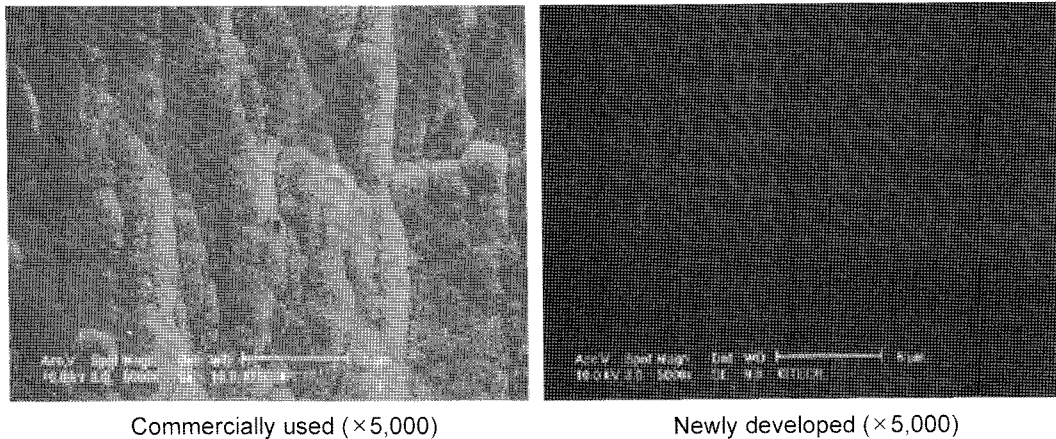


Fig. 9. Surface SEM images of electrolessly plated Ni-P layer.

도금액을 이용하여 전해 동 박막 위에 20분 동안 무전해 도금하여 형성한 니켈 도금막은 결정립과 깊고 뚜렷한 결정립계를 관찰할 수 있었다. 이로 인하여 이 위에 금도금을 수행할 경우 블랙패드가 발생할 가능성이 높다고 판단된다. 그러나 본 연구에서 개발한 무전해 니켈 도금액을 사용하여 형성한 니켈 도금막은 결정립이 약간 형성되기는 하나 결정립계가 뚜렷하게 보이지 않아 거의 비정질의 막처럼 보였다. 이로 인하여 이 위에 금도금을 수행할 경우 블랙패드가 발생할 가능성이 낮다고 판단된다.

4. 결 론

ENIG용 무전해 니켈 도금액의 개발을 위해 도금액의 니켈함량을 5~6 g/l로 하고 니켈이온과 환원제인 차아인산 나트륨의 농도비, $[Ni^{2+}]/[SHP]$ 를 0.2로 고정시킨 후 여러 가지 착화제, 첨가제가 도금막의 도금속도, 인 공석량 그리고 표면형상에 미치는 영향을 고찰, 비교적 최적이라고 판단되는 도금액의 조성을 도출하였다. 이렇게 도출된 도금액을 이용하여 무전해 니켈 도금막을 형성한 후 도금막의 여러 가지 특성을 살펴보고, 이로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 도금 중 도금막에 발생하는 응력을 측정하고 결과 도금을 시작한지 1분까지는 내부응력이 급격히 감소하였지만 1분 이후에는 내부응력이 서서히 감소하였다. 도금 후 20분에는 약 40 N/mm²로 비교적 낮은 응력 값을 보였다.

(2) 도금막의 경도를 측정하고 결과 소지로 사용한 구리박막은 92 Hv를 보였으나 7~8 wt.%의 인이 공석된 니켈 도금막은 5 μm 두께에서 350 Hv, 10 μm 두께에서 480 Hv를 보였다. 5 μm 두께로 도금된 시편에 치환 금도금을 10분 동안 수행할 경우 금도금 막의 경도는 210 Hv였고 환원 도금된 막의 경도 또한 250 Hv로 치환 도금할 경우보다 소폭 상승하였다.

(3) 소지로 사용한 구리박막의 평균 표면조도(Ra)는 1.64 μm였으며, 이 시편에 개발된 도금액을 이용하여 무전해 도금을 수행할 경우 0.35 μm로 Ra 값은 현저히 감소하였다. 무전해 니켈 도금 후 치환형 금도금을 한 경우의 Ra 값은 0.28 μm로 무전해 니켈 도금만을 한 경우보다 감소하였으며, 환원형

금도금을 한 경우의 Ra 값은 0.27 μm로 치환 금도금을 한 경우와 유사한 값을 보였다.

(4) 3 wt.%의 인이 공석된 니켈 도금막에서는 Ni (111)면과 Ni (200)면의 피크를 관찰할 수 있었지만, 5.0 wt.% 이상으로 인의 공석량이 증가할 경우에는 Ni (111)면의 피크는 넓어지고 Ni (200)면의 피크는 사라졌다. 이로부터 니켈의 함량이 증가할수록 결정성이 감소한다는 것을 알 수 있었다.

(5) 젖음성 실험을 한 결과 zero-crossing time은 무전해 니켈 도금만을 수행한 경우에 1.92초, 무전해 니켈 도금막 위에 치환금도금을 10분 동안 수행한 경우에 0.702초, 환원금도금을 수행한 경우에 0.585초를 보이면서 점차로 감소하였다.

(6) 시판중인 무전해 니켈 도금액을 이용하여 형성한 니켈 도금막과 본 연구에서 개발한 무전해 니켈 도금액을 이용하여 형성한 니켈 도금막의 표면구조를 비교해 보았다. 시판중인 도금액을 사용할 경우 결정립과 깊고 뚜렷한 결정립계를 관찰할 수 있었고, 이로 인하여 이 위에 금도금을 수행할 경우 블랙패드(black pad)가 발생할 가능성이 높아 보였다. 그러나 개발한 도금액을 사용하여 형성한 니켈 도금막은 뚜렷한 결정립계를 관찰할 수 없었고, 이로 인하여 이 위에 금도금을 수행할 경우 블랙패드가 발생할 가능성이 상대적으로 낮아 보였다.

참고문헌

1. 민재상, 황영호, 조일계, 한국마이크로전자및패키징학회지, 8 (2001) 55.
2. Printed Circuit Design, June (2002) 27.
3. Z. Mei, P. Johnson, M. Kaufmann, A. Eslambolchi, Proc. 49th Electronic Component and Technology Conference, June 1-4 (1999) 125.
4. R. A. Bulwith, M. Trosky, L. M. Picchione, D. Hug, Global SMT & Packaging Journal, September (2002).
5. M. Walsh, CircuiTree, January (2000).
6. G. Milad, J. Martin, CircuiTree, October (2000).
7. N. Biunno, Proc. IPC Expo, March (1999).
8. K. Johal, Proc. IPC Expo, September (2001).
9. A. Bansal, S. Yoon, V. Mahadev, Proc. SMTA Pan Pacific Microelectronics Symposium, Kauai, HI, January (2005).
10. P. Snugovsky, P. Arrowsmith, M. Romansky, J. Electron. Mater., 30 (2001) 1261.