

무전해 니켈 도금액 제조

Preparation of Stock Solution for Electroless Nickel

정승준, 최효섭, 박종은, 손원근, 박수길
충북대학교 공업화학과, 충남대학교 고분자공학과

Seung-Jun Jung, Hyo-sop Choi, Jong-Eun Park, Soo-Gli Park, Ju-Seong Lee
Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University
Dept. of Polymer Science and Engineering, Chungnam University

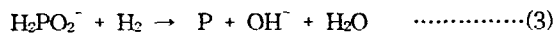
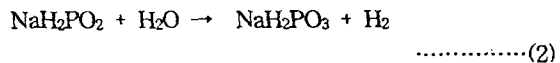
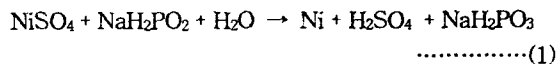
Metalization technology of the fine patterns by electroless plating is required in place of electrodeposition as high-density printed circuit boards (PCB) become indispensable with the miniaturization of electronic components. Electroless nickel plating is a suitable diffusion barrier between conductor metals, such as Al and Cu, and solder is essential in electronic packaging in order to sustain a long period of service. Moreover, Electroless nickel has particular characteristics including non-magnetic property, amorphous structure, wear resistance, corrosion protection and thermal stability. In this study fundamental aspects of electroless nickel deposition were studied with effect of complexing agents of different kinds. Then, the property of electroless deposit are controlled by the composition of the deposition solution, the deposition condition such as temperature and pH value and so on, the characteristics of the deposits has been carried out.

1. 서론

최근 전자 및 통신 산업의 급격한 발전으로 반도체용의 소형화, 고집적화 할 수 있는 package 기술이 요구되고 있다. 이에 반도체 기판의 금속화에서 기존의 전해도금은 피 도금액에서 리드(lead)선용 연결시켜 전기를 흘려 도금시키는 방법을 사용하였다. 그러나, 반도체 실장 형태가 고밀도, 고집적화 됨에 따라 금속화 표면처리 방법인 도금법인 리드선이 필요치 않은 무전해 도금의 적용이 확대되고 있는 실정이다. 무전해 도금 중 무전해 니켈도금은 전자소재 상에 많이 활용되고 있다. 무전해 니켈도금은 1946년 미국 상무성의 Brenner와 Riddell에 의한 실험결과를 시초로 활용되기 시작했다. 무전해 니켈 도금은 알루미늄과 구리와 같은 전도성 금속 사이에 오랜 기간 동안 안정한 확산 방지층으로서의 장점을 가지고, 더욱이, 비자성 특성, 무정형구조, 내구성, 내식성 그리고 열정 안정성 등의 장점을 갖는다.

무전해 도금은 외부의 전류를 사용하는 전기도금과는 달리 환원제를 사용한 전기 화학적인 방법으로

도금되는 도금법이다. 무전해 니켈도금의 개략적인 모식도는 그림 1에 나타내었다. 환원제인 차아인산나트륨에 의한 니켈도금의 반응식은 다음과 같다.



(1) 반응식은 전체 반응식으로 환원제인 차아인산나트륨과 니켈염의 반응으로 금속니켈이 형성되는 반응식이고 (2)번 반응은 차아인산나트륨이 물과 반응하여 자기 분해되는 비생산적인 반응, (3)번 반응은 차아인산이온이 수소와의 반응으로 인이 형성되는 반응이다. 본 연구는 무전해 니켈도금의 공업적 이용 가치를 높이고 무전해 니켈 도금의 효율을 올리고자 무전해 니켈 도금액을 제조함에 있어서 복합제로 사용되는 유기산에 따른 무전해 니켈도금 특성을 고찰하는데 목적을 두었다.

Nickel solution

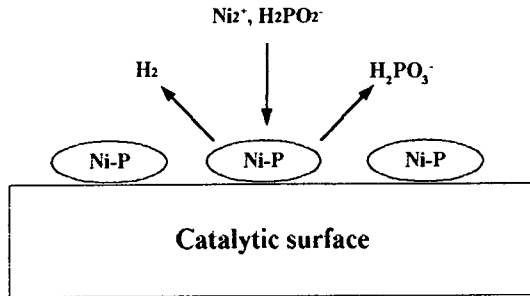


그림 1. 무전해 니켈도금의 반응 개략도.

2. 실험 방법

2.1 도금액의 제조 및 도금 방법

무전해 니켈 도금액을 제조하는데 사용된 시약은 일급 시약과 이온수를 사용하였다. 금속염으로는 황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 환원제로는 차아인산나트륨($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용하였고 니켈피막을 형성하고 초과한 니켈이온을 억제하며 니켈 이인산염의 침전을 막는 역할을 하는 복합제로 사용되는 유기산으로는 구연산 나트륨($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 호박산($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 그리고 아세트산($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)를 사용하였다. 위의 약품을 혼합하여 니켈 도금액을 제조한 후 pH를 조절하기 위해서 황산과 암모니아수를 사용하였다. 무전해 니켈 도금 순서는 그림 1에서와 같은 공성으로 날지는 온도 55℃, 시간 5분, Soft etching은 온도 25℃, 시간 2분, 팔라듐 촉매화는 온도 30℃, 시간 2분의 전처리 과정을 진행하고, 그 후 3가지의 첨가제와 그의 농도를 변화시켜 제조된 무전해 니켈 도금액으로 도금하여 실험하였다.

2.2 분석 방법

무전해 니켈도금 두께를 알아보기 위해 X-ray를 이용한 CMI(coating measurement instrument) 기기를 사용하였으며, 니켈 도금 표면을 관찰하기 위해 scanning microscope (SEM)과 니켈도금내의 인(phosphorus)의 함량을 분석하기 위해 energy dispersive x-ray microscopy (EDX), 마지막으로 니켈 도금의 결정구조를 알아보기 위해 X-ray diffraction (XRD)를 사용하였다.

2.3 세 가지 유기산에 따른 도금 두께

황산니켈과 차아인산나트륨의 농도는 변화시키지

않고 복합제로 쓰이는 세 가지 유기산의 농도를 5에서 20 g/L로 변화시켜 주어진 온도, pH와 시간에 따라 그의 도금 두께의 변화를 알아보았다.

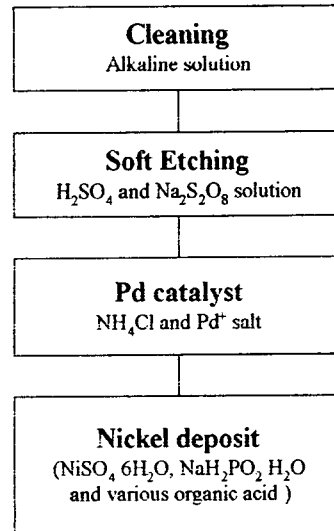


그림 2. 무전해 니켈도금의 순서도.

표 1. 세 가지 유기산에 따른 조성과 도금 조건

Metal source	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 25 \text{ g/L}$
Reducing agent	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 10 \text{ g/L}$
Complexing agent	
Succinic acid	5, 10, 15 and 20 g/L
Citric acid	
Acetic acid	
Temperature	80 ℃
pH	4 - 5.5
Time	15 min.

3. 결과 및 고찰

3.1 세 가지 다른 유기산 사용시 도금 특성

표 1의 조성으로 제조된 니켈 도금액, 즉, 구연산, 호박산, 아세트산을 각각 첨가된 도금액으로 도금하여 나타난 도금 두께 변화를 그림 3에 나타내었다. 농도가 5에서 20 g/L 까지 변화에서 구연산은 첨가된 농도가 증가할수록 도금 두께가 거의 선형에 가까우게 증가하는 경향을 보였고, 호박산과 아세트산을 첨가한 도금액에서는 구연산의 경우는 약 2.5 μm 의 변화를 보인데 반해 약 0.8 - 1 μm 의 차이를 나타내며 감소하였다. 아세트산을 첨가하였을 때 농도

가 다소 낮은 5-10 g/L에서 가장 좋은 도금 두께를 나타내었다. 이에 유기산의 첨가량이 적었을 때 니켈 석출이 상대적으로 좋았기에 5 g/L 농도의 아세트산을 고정 변수로 정하여 실험을 계속하였다.

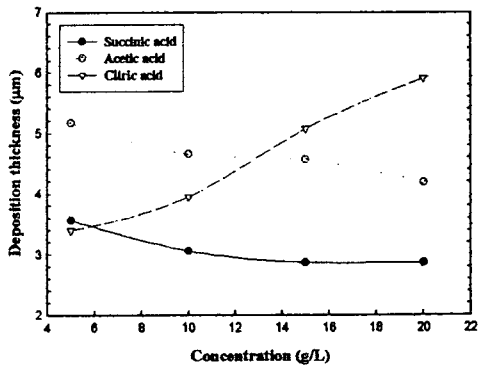


그림 3. 세 가지 유기산의 농도에 따른 석출 변화.

3.2 아세트산 첨가 시 도금 시간에 따른 석출 변화

첨가제를 아세트산 5 g/L 첨가한 후 환원제인 차아인산나트륨을 5 g/L에서 10, 15, 20 g/L로 변화시키고 도금 시간을 15, 20, 25, 30분으로 도금시간을 주어 도금하였다. 유기산을 아세트산으로 고정시켰을 때 환원제의 최적 양을 알아보기 위해 시간의 함수로 실험하여 분석한 결과 10 g/L을 사용하였을 때 가장 좋은 석출 특성을 나타내었다. 환원제의 양이 5 g 더 많은 15 g/L을 사용하였을 때보다 10 g/L을 사용하였을 때 더 나은 석출을 나타낸 이유는 도금액 내의 환원제가 과도하게 반응하여 니켈의 석출에

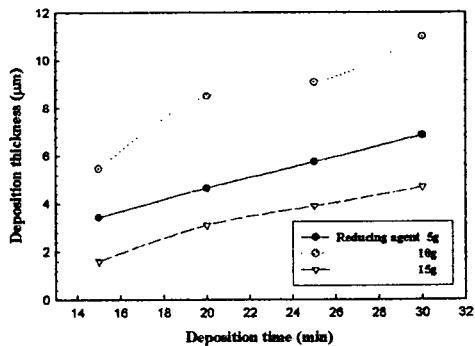


그림 4. 환원제 변화에서 도금 시간에 따른 석출 변화.

사용되지 않고 문과의 자기분해 반응으로 소모되어 5 g/L 더 적은 10 g/L에서보다 더 낮은 석출량을 보인 것으로 사료되었다.

3.3 아세트산 첨가 시 도금 온도에 따른 석출 변화

시간에 따른 석출 특성의 결과와 마찬가지로 환원제의 양이 10 g/L 일 때 가장 좋은 석출을 나타내었다. 그 결과는 그림 5에 나타내었다. 그의 원인은 앞에서 설명한 내용과 동일한 것이다. 또한, 그림 6은 10 g/L의 환원제를 사용하였을 때 온도변화에 따른 표면 SEM 사진을 나타내었다. 온도가 70 °C에서 90 °C으로 증가할수록 니켈의 결정 입자의 반경이 점점 증가하는 것을 확인하였다.

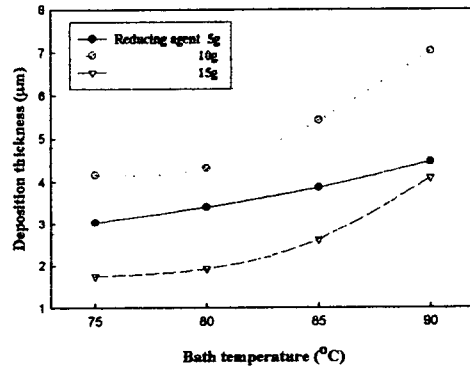


그림 5. 환원제 변화에서 도금온도에 따른 석출변화.

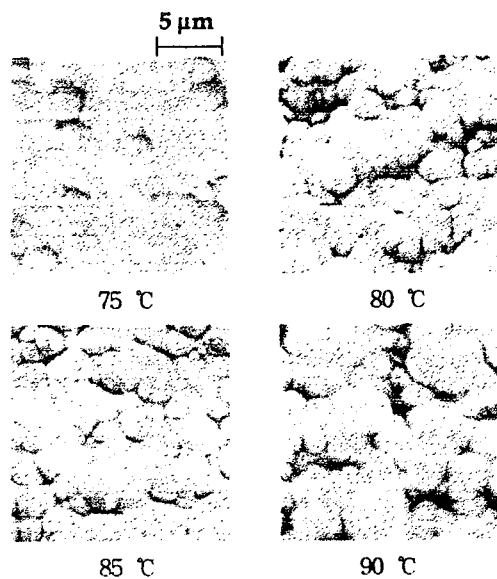


그림 6. 온도변화에 따른 니켈 표면층의 변화.

3.4 아세트산 첨가 시 pH 따른 석출 변화

pH에 변화에서도 앞선 결과와 같은 양상이 나타났다. pH가 점점 증가할수록 석출량은 증가하였고 10 g/L의 첨가제를 넣었을 때 가장 우수한 석출특성을 나타내었다. 이상의 아세트산을 첨가제로 사용하였을 때 무전해 니켈 도금액의 가장 적절한 환원제의 농도는 10g/l를 임을 알 수 있었다.

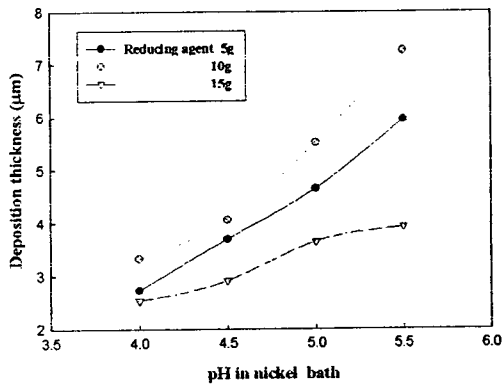


그림 7. 환원제 변화에서 pH 에 따른 석출 변화.

그림 8은 세 가지 첨가제를 첨가하였을 때 각각의 니켈 도금액에서 도금한 니켈 도금면을 X-ray diffraction (XRD)를 사용하여 결정특성을 분석한 결과이다. 약 43도에서 (321)면의 강한 피크가 관찰되었다. (321)면 피크의 세기는 호박산, 구연산, 아세트산 순으로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 위의 결과에서 각각의 니켈 도금면을 energy dispersive x-ray microscopy (EDX)으로 분석하여 공석하는 인 (phosphorus)의 함량을 분석한 결과 호박산은 9.93%, 구연산은 8.07%, 아세트산의 경우는 5.97%가 산출되었다. XRD 결과와 EDX의 결과를 종합한 결과 Ni₃P의 형태로 된 니켈금속의 특징 결정면이 (321)면과 P의 함량이 가장 많은 호박산이 첨가된 니켈 도금액에서 도금된 니켈 피막의 XRD (321)면의 강도가 가장 크게 나온 결과로 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 실험을 통해서 무전해 니켈 도금액의 제조에 있어서 복합제로 사용되는 유기산 중 아세트산을 사용하였을 때 첨가제로 유용함을 알 수 있었다. 그리고 아세트산을 첨가제로 사용 시 환원제인 차아인산

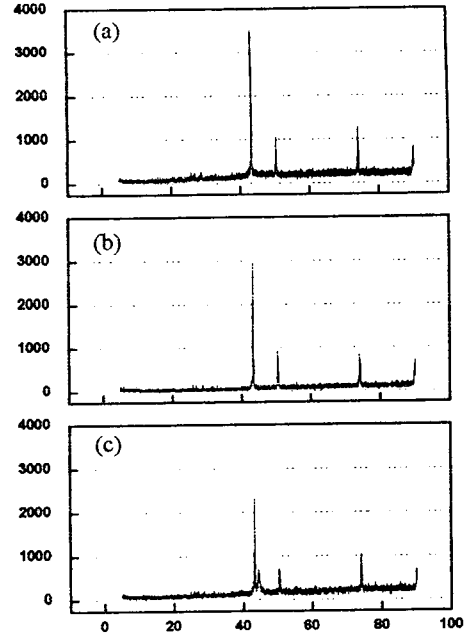


그림 8. 세 가지 첨가제를 사용한 도금액에서 도금된 각각의 니켈도금피막의 XRD 분석결과.

(a) 호박산, (b) 구연산, (c) 아세트산

나트륨의 농도가 10 g/L 일 때가 무전해 니켈도금 두께 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.

또한, 세 가지 유기산 즉, 호박산, 구연산, 아세트산을 첨가하여 제조한 각각의 무전해 니켈 도금액에서 도금된 니켈 도금피막의 인의 함량이 아세트산이 가장 적은 함량을 가져왔고 그에 따른 Ni₃P를 형성하는 (321)면을 나타내는 XRD를 통한 나타난 니켈 도금피막의 인에 함량에 따른 특성을 고찰할 수 있었다. 본 연구를 통해서 첨가제로써의 유기산이 무전해 니켈 도금액의 제조함에 있어 여러 가지 니켈 도금 특성을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Nao Takano, Naohiro Hosoda and at al, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1407-1411 (1999)
- [2] Chun-Jen Chen and Kwang-Lung Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 137-140 (1999)
- [3] T. Saito, E. Sato and at al, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 559-563 (1996)
- [4] G. S.Tzeng, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 969-975 (1999)