

무전해 니켈 도금액 제조와 복합제에 따른 도금 특성

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

Preparation of nickel plating solution and the characteristics of deposition with complexents

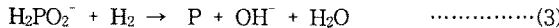
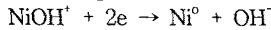
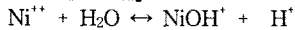
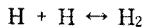
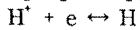
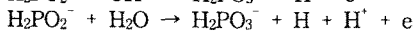
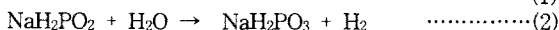
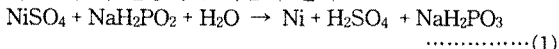
Jung Seung-Jun, Park Jong-Eun, Son Won-Keun, Park Soo-Gil

Dept. of Ind.Chem.Eng. Chungbuk Nat'l Univ., Dept. of Polymer Science Eng. Chungnam Nat'l Univ

**Abstract** - 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. 서 론

최근 전자기기, 통신장비가 소형, 경량화 되어 장치 내에 내장되는 반도체의 형태가 고밀도, 고집적화 됨에 따라 금속화 표면처리 방법으로 기존의 리드선을 이용한 전해도금과는 달리 전기화학적 방법으로 전기를 가하지 않는 무전해 도금의 적용이 확대되고 있다. 무전해 도금 중 무전해 니켈도금은 알루미늄과 구리와 같은 전도성 금속 사이에 오랜 기간 동안 상호 금속 원자의 이동을 막아 상호 물질의 확산을 방지할 수 있는 안정한 확산 방지층으로서의 장점을 가지고, 더욱이, 비자성 특성, 무정형구조, 내구성, 내식성 그리고 열적 안정성 등의 특성으로 전자 소재 상에 많이 활용되고 있는 실정이다 [1~2]. 이 무전해 니켈도금은 1946년 미국 상무성의 Brenner와 Riddell에 의한 실험결과를 시초로 활용되기 시작했고 미국의 General American Transportation사에서 처음으로 공업용 무전해 니켈도금액을 생산해 바 있다. [3~4]. 무전해 도금은 외부의 전류를 사용하는 전기도금과는 달리 환원제를 사용한 전기 화학적인 방법으로 도금되는 도금법이다. 환원제인 차아인산나트륨에 의한 니켈도금의 반응식은 다음과 같다.



반응식 (1)은 전체 반응식으로 환원제인 차아인산나트륨과 니켈염의 반응으로 금속니켈이 형성되는 반응식이고 (2)번 반응은 차아인산나트륨이 물과 반응하여 자기 분해되는 비생산적인 반응, 아래에 부반응 될수 있는 반응. (3)번 반응은 차아인산이온이 수소와의 반응으로 인이

형성되는 반응이다[5].

본 연구는 무전해 니켈도금의 공업적 이용 가치를 높이고 무전해 니켈 도금의 효율을 올리고자 무전해 니켈 도금액을 제조에 중점을 두었고 도금액에 첨가되는 복합제로 사용되는 유기산의 다른 무전해 니켈도금 특성을 고찰하는데 목적을 두었다.

2. 본 론

2.1 도금액의 제조 및 도금 방법

본 실험에서 사용된 시약은 일급 시약과 이온수를 사용하여 무전해 니켈도금액을 제조하였다. 금속 기질의 기능을 갖는 금속염으로는 황산니켈(NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O), 환원제로는 차아인산나트륨(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)를 사용하였고 니켈피막을 형성하고 초과한 니켈이온을 억제하며 니켈 아인산염의 침전을 막는 역할을 하는 복합제로 사용되는 유기산으로는 세 가지의 구연산(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>), 호박산(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) 그리고 아세트산(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)를 사용하였다.

위의 약품을 혼합하여 니켈 도금액을 제조한 후 pH를 조절하기 위해서 황산과 암모니아수를 사용하였다. 무전해 니켈 도금 순서는 그림 1에서와 같은 공정으로 탈지는 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. 그림 2는 실험에 사용된 시료 기판인 ball grid array(BGA)를 사용하였다.

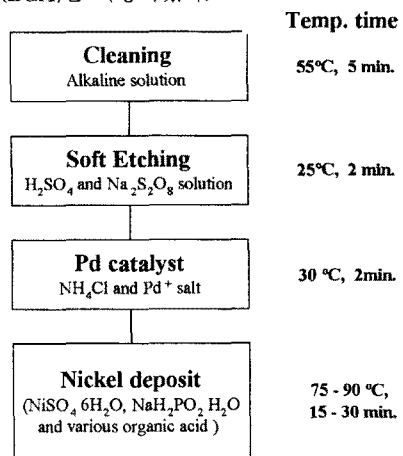


Fig. 1. Process of electroless of nickel plating.

2.2 분석 방법

제조한 무전해 니켈도금액으로 도금을 하여 무전해 니켈도금 두께를 알아보기 위해 X-ray로 탐치하는 CMI(coating measurement instrument)라는 기기를 사용하였으며, 실험 조건변화에 따른 니켈 도금 표면을 형태

를 관찰하기 위해 scanning microscope (SEM)과 니켈 도금내의 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 복합제인 유기산 첨가에 따른 도금 특성

금속염인 황산니켈과 환원제로 사용한 차아인산나트륨의 양의 비율은 표 1에서와 같이 앞선 실험으로 가장 최적 비율이라고 생각되는 양을 설정한 후 복합제로 쓰이는 세 가지 유기산을 각각 독립적으로 혼합하여 제조된 무전해 니켈 도금액의 도금 특성을 알아보기 위해 구연산, 호박산, 아세트산의 농도는 이온수 1 L 기준으로 하여 5 g/L 에서 20 g/L로 변화시켜 주어진 온도, pH와 시간에 따라 그의 도금 특성을 알아보기 위해 두께의 변화를 알아보았다.

Table 1. Regents used for electroless nickel plating and composition of plating solution.

Metal source	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 25 g/L
Reducing agent	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 10 g/L
Complexant	Succinic acid, citric acid, acetic acid - 5 ~ 20 g/L
Temperature	80 °C
pH	4 ~ 5.5
Time	15 min.

#### 2.3.1. 세 가지 유기산의 농도에 따른 석출 변화

앞선 나타낸 실험방법으로 무전해 니켈 도금한 BGA 시편의 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  $\mu\text{m}$ 의 변화를 보인데 비해 약 0.8 - 1  $\mu\text{m}$ 의 차이를 나타내며 감소하였다. 아세트산을 첨가하였을 때 농도가 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.

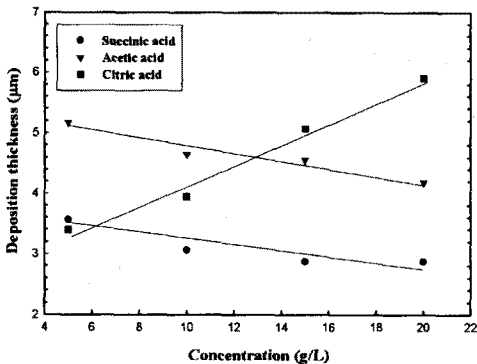


Fig. 2. Dependence of deposition thickness as function of complexants concentration (Temp.: 80°C, plating time : 15 min.).

#### 2.3.2 아세트산 첨가 시 도금 시간에 따른 석출 변화

첨가제를 아세트산 5 g/L 첨가한 후 환원제인 차아인

산나트륨을 5 g/L에서 10, 15, 20 g/L로 변화시키고 도금 시간을 15, 20, 25, 30분으로 도금시간을 주어 도금하였다. 유기산을 아세트산으로 고정 시켰을 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 사용되지 않고 물과의 자기분해 반응으로 소모되어 5g/L 더 적은 10 g/L에서보다 더 낮은 석출량을 나타낸 것으로 사료되었다.

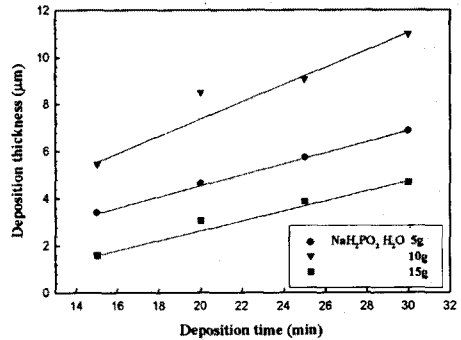


Fig. 3. Dependence of deposition thickness as function of bath temperature at various reducing agents (Temp.: 80°C, acetic acid amount : 5 g/L).

#### 2.3.3 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 °C로 증가할수록 니켈의 결정 입자의 반경이 점점 증가하는 것을 확인하였다.

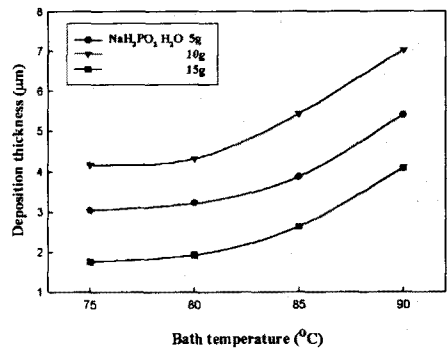


Fig. 4. Dependence of deposition thickness as function of deposition time at various reducing agents (plating time : 15 min. acetic acid amount : 5 g/L).

#### 2.3.4 아세트산 첨가 시 도금액의 pH 따른 석출 변화

pH에 변화에서도 앞선 결과와 같은 양상이 나타났다. pH가 점점 증가할수록 석출량은 증가하였고 10 g/L의

첨가제를 넣었을 때 가장 우수한 식출특성을 나타내었다. 복합제로써 아세트산을 사용하였을 때 무전해 니켈 도금액의 가장 적절한 환원제의 농도는 10 g/L를 알 수 있었다.

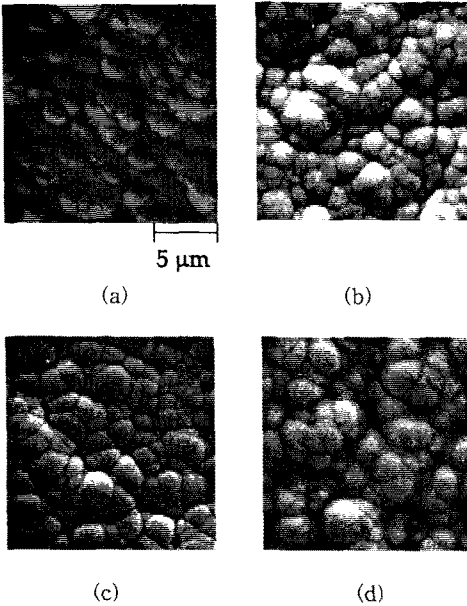


Fig. 5. SEM morphology of nickel plating surface. (a) 75 °C, (b) 80 °C, (c) 85 °C, (d) 90 °C (Nickel plating temperature)

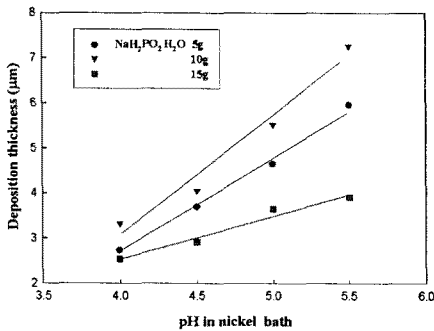


Fig. 6. Dependence of deposition thickness as function of pH in nickel solution at various reducing agents (Temp.: 80°C, plating time : 15 min., acetic acid amount : 5 g/L).

**2.4 세 가지 유기산 첨가 시 니켈 도금 결정구조 특성**  
 그림 8은 세 가지 첨가제를 첨가하였을 때 각각의 니켈 도금액에서 도금한 니켈 도금면을 X-ray diffraction (XRD)를 사용하여 결정면 분석한 결과이다. 약 43도에서 (111)면의 강한 피크가 관찰되었고 하지 도금된 구리의 두 피크 (311), (222)면도 나타났다. 니켈의 (111)면 피크의 세기는 호박산, 구연산, 아세트산 순으로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 위의 결과에서 각각의 니켈 도금면을 energy dispersive x-ray microscopy (EDX)으로 분석하여 공식하는 인(phosphorus)의 함량을 분석한 결과 호박산은 9.93 %, 구연산은 8.07%, 아세트산의 경우는 5.97%가 산출되었다. XRD 결과와 EDX의 결과를 종합한 결과, P의 함량이 가장 많은 니켈 도금은 호박산이 첨가된 니켈 도금액에서 도금 된 니켈 피막이고 XRD 결과에서 (111)면의 강도가 가장 크게 나온 결과로

미루어 니켈 도금의 형태는 인과의 공식으로 존재하는 Ni-P계의 형태로 된 니켈 금속임이 사료된다.

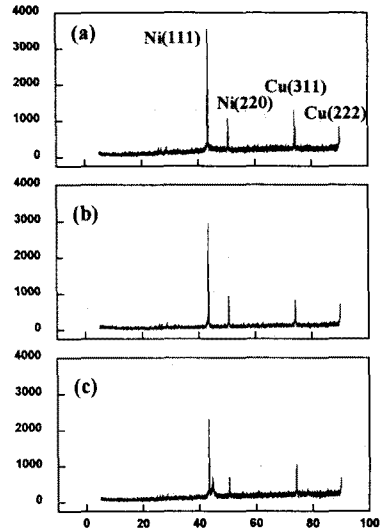


Fig. 8. XRD of nickel surface were deposited in three different nickel solution. (a) succinic acid (b) citric acid (c) acetic acid (Temp.: 80°C, plating time : 15 min., complexant amount : 5 g/L).

### 3. 결 론

본 실험을 통해서 무전해 니켈 도금액의 제조에 있어서 복합제로 사용되는 유기산 중 아세트산을 사용하였을 때 무전해 니켈 식출 특성에서 가장 좋은 결과를 나타내었다. 그리고 아세트산을 첨가제로 사용 시 환원제인 차아인산나트륨의 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 Ni-P계의 니켈 형태를 형성하는 (111)면을 나타내는 XRD 분석과 인의 함량 분석을 통해 고찰할 수 있었다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Chwan-Ying LEE and Kwang-Lung LIN, "Solderability of electroless nickel alloys using wetting balance technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 4708, 1994
- [2] Wolfgang Riedel, "Electroless Nickel Plating", ASM International, Metals Park, Ohio, USA.
- [3] Nao Takano, Naohiro Hosoda and et al, "Mechanism of the chemical deposition of nickel on silicon wafers in aqueous solution", *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1407-1411, 1999
- [4] Chun-Jen Chen and Kwang-Lung Lin, "The deposition and crystallization behaviour of electroless Ni-Cu-P deposits", *J. Electrochem. Soc.*, 146, 137-140, 1999
- [5] T. Saito, E. Sato, M. Matsuoka, C. Iwacura, "Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent", *J. Appl. Electrochem.*, 28, 559-563, 1998