

반도성 세라믹스용 무전해 니켈전극의 제조 및 특성

윤기현 · 박흥수 · 윤상옥* · 송효일**

연세대학교 요입공학과

*한국과학기술원 무기재료연구소

**삼성종합기술원 소재부품연구소

(1988년 12월 15일 접수)

Preparation and Characteristics of Electroless Nickel Electrode for Semiconducting Ceramics

Ki Hyun Yoon, Heung Soo Park, Sang Ok Yoon* and Hyo Ill Song**

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

*Inorganic Materials Research Lab., KAIST

**Materials Device Research Center., SAIT

(Received December 15, 1988)

요 약

반도성 세라믹스의 전극으로써 무전해 도금법에 의한 니켈-인, 니켈-붕소 전극 제조시 도금속도, 환원제, 도금액의 pH 변화 그리고 전극과 세라믹스 사이의 접촉저항에 관하여 연구하였다. DMAB를 환원제로 사용하였을 때의 환원효과가 차아인산나트륨을 환원제로 사용하였을 때보다 강하게 나타났다. DMAB로부터 얻은 니켈전극은 10 ohm 이상의 접촉저항을 갖는 반면, 차아인산나트륨으로부터 얻은 전극은 0.99 ohm의 낮은 접촉저항을 갖는다. 차아인산나트륨을 환원제로 사용한 니켈-인 계에서 pH가 증가할수록 접촉저항도 증가하였고 0.99 ohm의 낮은 접촉저항은 니켈/인의 피막 성분비가 약 76.0/24.0일때 나타났다.

ABSTRACT

Preparation and characteristics of electroless Ni-P and Ni-B systems for semiconducting ceramics have been investigated as a function of deposit rate, reducing agent and pH variation. The effect of DMAB as reducing agent is greater than that of sodium hypophosphite. The nickel electrode prepared from the nickel-phosphorus system with sodium hypophosphite shows low contact resistance of 0.99 ohm compared with the resistance of 10 ohm in the electrode prepared from the nickel-boron system with DMAB. The contact resistance increases with increasing pH value in the nickel-phosphorus system with sodium hypophosphite. The ratio of Ni to P is about 76.0/24.0 for the contact resistance of 0.99 ohm in the above system.

1. 서 론

n-형 반도체 세라믹스의 저항과 용량을 측정함에 있어 전극은 매우 중요한 역할을 한다.^{1,2)} Sauer 등³⁾은 n-형 반도체 세라믹스 위에 금속을 진공증착하여 전극으로 사용하였을 때는 금속의 종류에 관계없이 높은 저항값을 나타낸다고 보고하였으며 반면에 Flachen 등^{4,5)}의 연구에서는 문질러서 형성시킨(rubbing type) In-Ga, In-Hg 전극은 넓은 전압범위에 걸쳐 ohm 접촉을 이룰뿐만 아니라 낮은 접촉저항을 이룬다고 하였다. 또한 정온도 특성 반도체 세라믹스의 경우 전극이 PTCR 효과에 큰 영향을 미쳐 In-Ga 전극의 경우 가장 좋은 효과를 나타낸다고 보고되었다.^{4,5)} 그러나 In-Ga 전극의 경우 그 형성방법이 단순히 문질러 부착시킴으로써 전극과 세라믹스사이의 접촉성이 좋지않고 매우 고가의 재료로서 경제적이지 못하다는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 무전해 도금법에 의한 니켈전극은 In-Ga 과 같은 정저항의 오염접촉을 이룰뿐만 아니라 전극형성 방법도 용이하며 매우 경제적이어서 최근 반도체 세라믹스의 전극으로 널리 이용되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾

그러나 무전해 도금법에 의한 니켈 피막은 환원제로써 차아인산나트륨을 사용했을 경우 니켈-인 피막이, 그리고 DMAB 및 수소화붕산나트륨의 사용시는 니켈-붕소 피막이, 그리고 Hydrazine 의 경우 순수니켈 피막이 얻어지는 문제점이 있다.¹¹⁻¹³⁾ 그리고 도금액의 pH 가 높아질수록 순수니켈에 접근하는 등^{14,15)} 도금액의 작은 변화에도 전극의 성질이 매우 민감하게 반응하는 문제점을 가지고 있는데, 이러한 변화에 따른 전극으로서의 전기적 성질에 대한 자세한 고찰이 미비한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 전극으로서 적합한 무전해 니켈 전극의 최적 조건을 얻기 위하여 도금액을 이루고 있는 각각의 성분들의 첨가에 따른 도금 효과를 살펴보았으며, 전극을 제조함에 있어 환원제로 차아인산나트륨과 DMAB 를 사용하고 도금액의 pH 를 변화시킴으로써 환원제와 도금액의 pH 가 피막의 성질과 전극형성시에 전극-세라믹스 사이의 접촉저항에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

2. 실험

실험에서 사용한 니켈-인, 니켈-붕소 도금액은 금속 염으로 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 착화제로 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{COONa})$

를 사용하였다. 환원제로는 니켈-인 도금액의 경우 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 니켈-붕소 도금액의 경우는 $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ 를 사용하여 Table 1, Table 2 와 같이 조성을 변화시켜 각 성분들의 도금효과를 관찰하였다. 또한 도금액의 pH 효과를 알아보기 위해 조성 P-ST, B-ST 에 concentrated HCl(37%)와 concentrated NH_4OH (30%) 를 첨가하여 pH 를 조절하였다.

전극형성을 위한 무전해 도금은 도금하려는 시편을 깨끗이 세척한 후, 0.07 M 의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액과 0.0012 M 의 PdCl_2 용액에 약 1분간 담근후, 니켈 도금액에 5분간 담가 도금을 하고, 안정화를 위하여 각 온도에서 10분간 열처리하여 주었다.

각 성분의 도금효과는 10 mm×10 mm 크기의 알루미늄 기판에 30분간 도금하여, 단위 면적당의 도금양으로써 표시하였으며, 이때 도금양은 micro-balance 를 이용하여 $1 \times 10^{-6}\text{g}$ 까지 정량하였다. 도금된 피막의 기계적 성질을 알아보기 위하여 Vickers hardness 경도계를 사용하여 25 g 의 하중으로 경도를 측정하였다. SEM 과 AES

Table 1. Composition of Bath Ni-P.

| Component | Amount of component (g/l) | | | |
|--|---------------------------|------|------|------|
| | P-1 | P-2 | P-3 | P-ST |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5-40 | 20 | 20 | 20 |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 20 | 5-40 | 20 | 20 |
| $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{COONa})_3$ | 15 | 15 | 5-40 | 15 |
| Temp. (°C) | 90 | 90 | 90 | 90 |

Table 2. Composition of Bath Ni-B.

| Component | Amount of component (g/l) | | | |
|---|---------------------------|---------|------|------|
| | B-1 | B-2 | B-3 | B-ST |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5-40 | 20 | 20 | 20 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ | 3.5 | 0.5-4.0 | 3.5 | 3.5 |
| $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{COONa})_3$ | 15 | 15 | 5-40 | 15 |
| Temp. (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 |

(Auger Electron Spectroscopy)로 표면상태와 피막표면의 성분을 조사하였다. 또한 0.2 mol% Nb_2O_5 를 첨가한 $BaTiO_3$ 세라믹스를 제조하여 그 표면에 무전해 니켈 도금을 한 후 전류-전압 특성, 전극의 접촉저항을 측정함으로써 반도체 세라믹스용 전극으로서의 전기적 성질을 연구하였다. 전류-전압 특성은 regulated d.c power supply로 시편자체의 발열을 막기위하여 0.1 volt 씩 1.5 volt 까지 전압을 가해 주면서 전류와 전압을 각각 multimeter와 electrometer로 측정하였다. 니켈전극 형성시의 세라믹 시편과의 접촉저항은 thickness variation method⁽⁶⁾에 의해 측정하였고, 접촉저항이 높은 은 paste 전극과 비교하기 위하여 복합 임피던스법을 이용하여 은 paste 전극의 접촉저항을 측정하였다.⁽⁷⁾

3. 결과 및 고찰

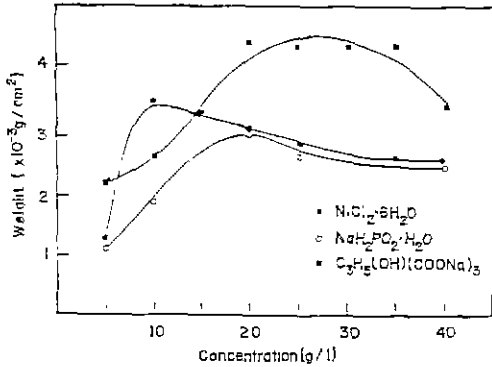


Fig. 1. Deposited weight vs. component concentration for bath Ni-P.

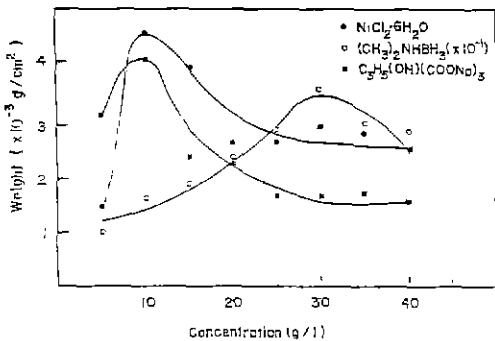


Fig. 2. Deposited weight vs. component concentration for bath Ni-B.

Fig. 1은 니켈-인 도금액에서의 각 성분의 첨가에 따른 도금효과를 나타낸 것으로 금속염인 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 착화제인 $C_3H_5(OH)(COONa)_3$ 의 경우 각각 10 g/l와 20 g/l

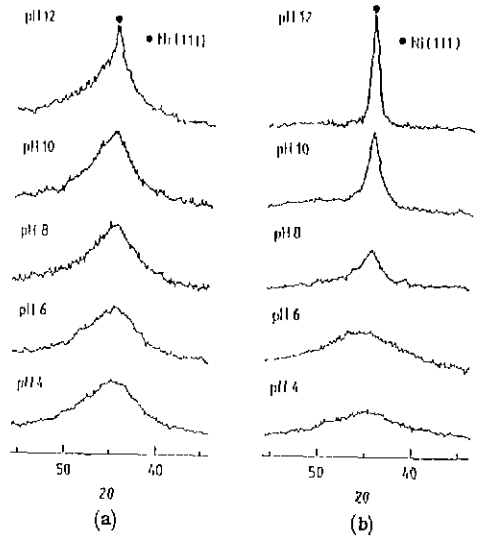


Fig. 3. XRD patterns of as plated electroless (a) Ni-P, (b) Ni-B deposits as a function of pH.

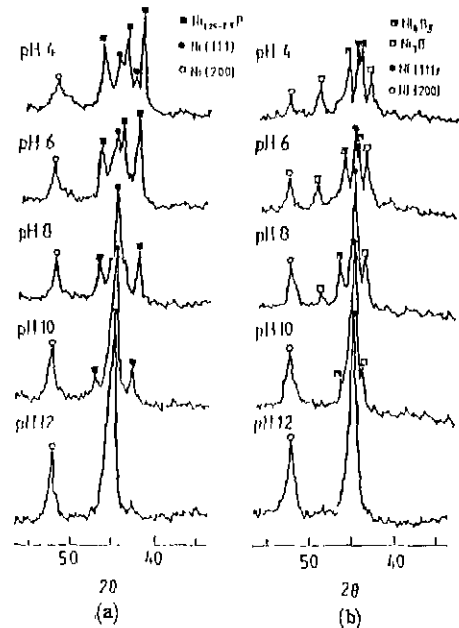


Fig. 4. XRD patterns of heat-treated electroless (a) Ni-P, (b) Ni-B deposits as a function of pH.

1까지는 급격한 도금효과의 증가를 보였으나 그 이상의 첨가에서는 첨가량에 따른 변화가 거의 나타나지 않고 있다. 그러나 환원제인 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 은 30 g/l 첨가시 까지도 비례적으로 도금효과가 증대되고 있는데, 이와같은 결과로부터 도금은 환원제에 의해 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

또한 Fig.2는 니켈-붕소 도금액에서의 도금효과를 동일한 방법으로 살펴본 것으로 금속염과 착화제에 대해서는 10 g/l 이상 첨가시 도금효과가 감소함을 볼 수 있다. 한편 니켈-인 도금액과 비교해서 $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ 이 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 1/6 정도의 양이 첨가되었고 도금온도도 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 보다 약 20°C 정도 낮은 온도에서 도금을 행하였음에도 불구하고 도금효과는 크게 차이가 나지 않았다. 이러한 결과는 $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ 이 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 보다 환원능력이 훨씬 강하다는 것을 뒷받침해주는 것이다.

Fig.3-(a), (b)는 각각 pH가 다른 도금액으로부터 얻은

피막의 X-선 회절분석한 결과이다. (a), (b)에서 각각 표시된 피크는 Ni(111)면의 것이며 모두 비정질이나 낮은 pH의 용액으로부터의 피막에는 폭이 넓은 피크가 얻어지게 되는데 용액의 pH가 높아질수록 회절 피크가 어느 정도 날카로와져 피막의 결정화가 진행되고 있는 것을 알 수 있다.¹⁰⁾

Fig.4-(a), (b)는 350°C, 10분 열처리한 후의 피막의 X-선 회절분석 결과인데, Fig.3과 비교하여 모두 결정화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 니켈-인의 경우 산성용액의 pH 4와 pH 6에서는 피크의 정확한 해석은 불가능하였으나 EDAX 분석 결과 함량비가 서로 다른 nickel phosphide 피크임을 알 수 있었고, 니켈-붕소의 경우도 Ni_4B_3 , Ni_3B 등의 nickel boride가 존재하였다. 그러나 이런 phosphide, boride 피크들은 도금액의 pH가 높아질수록 점차 소멸하여 염기성 용액인 pH 12에서는 니켈-인, 니켈-붕소 두 경우 모두 순수한 Ni(111), Ni(200)면의 피크만이 보여 환원제의 종류에 관계없이 도금

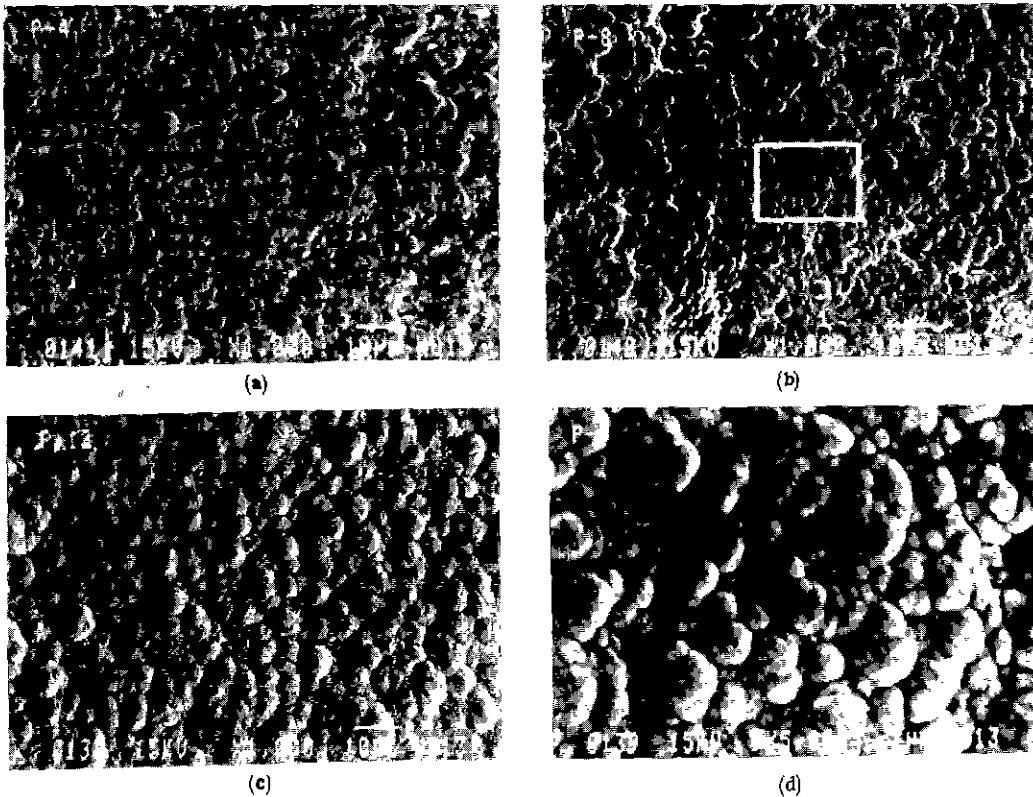
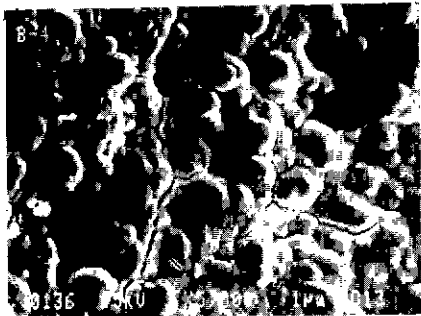


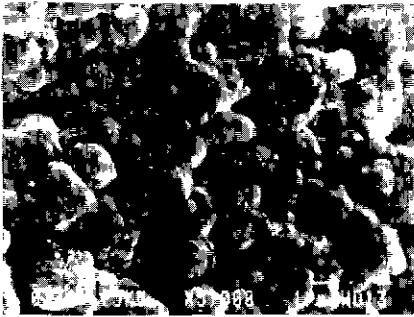
Fig.5. SEM photographs of Ni-P electrode surface ;
 (a) pH 4($\times 1000$), (b) pH 8($\times 1000$), (c) pH 12($\times 1000$), (d) pH 8($\times 5000$)

액의 pH가 높아질수록 순수한 니켈로 접근함을 알 수 있었다.

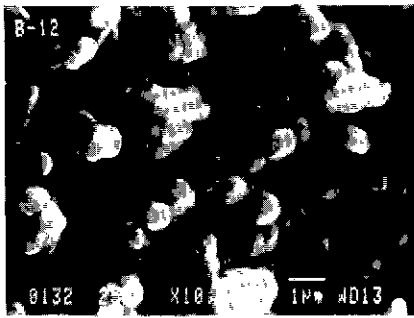
Fig. 5, Fig. 6은 각각 니켈-인, 니켈-붕소 도금피막의 표면상태를 SEM으로 관찰한 것이다. pH 4의 니켈-인 도금 피막의 경우 입자가 작고 불균질하고 또한 둥근 입자가 아닌 서로 엉켜있는 모습을 하고 있으며, pH 12의 경우 입자가 매우 크며 표면상태도 거칠게 보이나 pH 8에서는 입자들이 균일하게 치밀화되어 있는 것이 (b)와



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. SEM photographs of Ni-B electrode surface ; (a) pH 4($\times 5000$), (b) pH 8($\times 5000$), (c) pH 12($\times 10000$)

(d)의 사진으로써 확인할 수 있었다. 반면에 니켈-붕소 도금피막의 경우는 Fig. 6으로부터 볼 수 있듯이 니켈-인 도금 피막과는 다르게 매우 나쁜 상태임을 알 수 있는데 pH 8, 12 모두 표면이 아주 porous하고 pH에 관계없이 표면의 굴곡도 매우 심한 것을 알 수 있었다. pH 4의 경우 표면에 생긴 균열들은 일처리 시에 일어난 것이다.

Fig. 7은 pH에 따른 니켈-인, 니켈-붕소 피막의 경도를 측정된 것으로서 니켈-붕소 피막의 표면이 porous하고 균열이 많음에도 불구하고 높은 경도값을 나타내었다. 또한 열처리하여 줌으로써 니켈-인, 니켈-붕소 피막 모두 경도가 증가됨을 알 수 있었다. 이는 Mital 등¹⁹⁾이 보고한 니켈-인, 니켈-붕소 표면의 경도를 비교한 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 8, Fig. 9는 각각 니켈-인, 니켈-붕소 도금액의 pH에 따른 도금된 전극의 접촉저항의 변화를 thickness vibration method에 의하여 측정된 것이다. 니켈-인 전극의 경우 도금액의 pH가 6-8인 영역에서 접촉저항이 가장 낮음을 알 수 있는데 이는 Sauer²¹⁾나 Kulwicki 등²⁰⁾이 보고한 바에 따르면 n형 반도체 세라믹스의 전극으로, 시편 표면에 화학적으로 흡착된 산소와 전자흐름 사이에 상호 분극작용(polarizing interaction)이 발생, 표면상태(surface state)가 생성되어 이 표면상태에 의해 높은 접

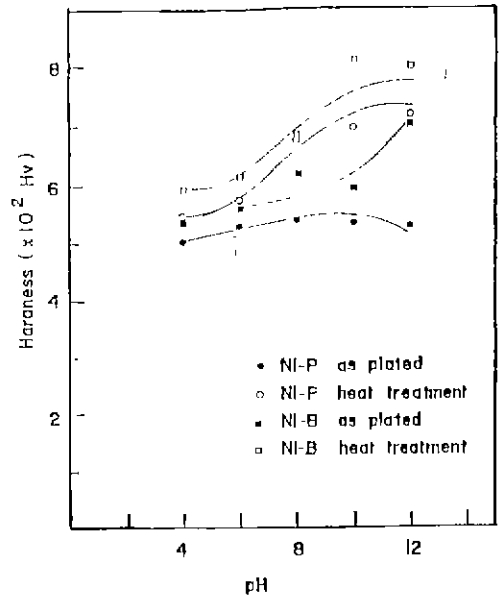


Fig. 7. Effect of pH and reducing agent on hardness of deposited film in various plating solution.

촉저항이 야기된다. 여기에 Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Ag 등의 높은 일함수(work function)를 갖는 금속을 전극으로 쓸 경우 정류접촉(rectifying contact) 또는 Schottky barrier 접촉을 초래하지만 이때 전극내에 산소 친화도(oxygen affinity)가 높은 Ga, P, B 같은 것이 존재하면 이들이 산소와 반 분극작용(counter polarization)을 일으켜 장벽을 제거, 전자의 흐름을 원활히 해준다고 보고하였다. 따라서 순수 니켈보다는 인, 붕소같은 산소친화도가 높은 물질이 들어있어야 바람직하다고 할 수 있으므로 pH가 높아지면 X-선 회절 분석결과와 같이 순수 니켈에 접근하므로 바람직하지 못하여 접촉저항이 증가하였으리라 예측된다. 따라서 pH가 낮아짐에 따라 점차 접촉저항이 낮아져 pH 6, 8에서 접촉저항이 약 1ohm 정도를 보였으며 그 이하의 pH에서는 도금 자체가 불안정하여 pH 4의 경우는 접촉저항이 증가하였다. 이때 낮은 접촉저항을 갖는 pH 8에서의 피막성분은 AES로 정량분석한 결과 Ni/P = 76.0/24.0(atomic percent)임을 확인하였다. 그러나 니켈-인 전극의 경우와는 달리 니켈-붕소 전극

은 안정된 도금피막이 얻어지지 못하여 경향에서 크게 이 탈함을 알 수 있는데 이는 Fig.6에서 볼 수 있듯이 니켈-인에 비하여 porous하고 굴곡도 심한 나쁜 표면상태를 가지고 있어 전극의 접촉저항이 높고 불안정하게 나타났다고 추정된다.

Fig.10은 니켈-인, 니켈-붕소 전극의 열처리에 따른 전류-전압 거동을 나타낸 것으로서 200°C 이상의 열처리로 모두 ohm 접촉을 이룸을 알 수 있으나 공기중에서 300°C 이상의 열처리시 니켈피막 표면이 산화될 우려가 있으므로 주의해야 한다.

즉 Fig.11-(a),(b)는 니켈-인 피막의 340°C-350°C 사이, 350°C-360°C 사이에서 각각 열처리한 표면을 AES를 사용하여 sputtering 시간에 따른 각 성분들의 상대 피크 크기를 분석한 것으로 340°C-350°C에서 열처리한 표면은 니켈과 인의 피크만 보이지만 350°C-360°C에서 열처리한 표면은 니켈, 인 이외에 산소피크가 존재하며 이 산소피크는 피막속으로 깊어질수록 니켈-인 피크에 비해 감소하고 있는 것으로 볼때 약간 산화되었음을 알 수 있었다.

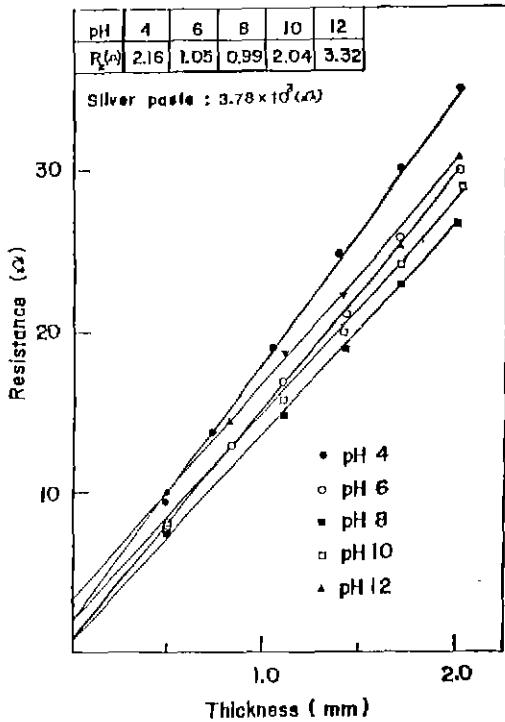


Fig. 8. Resistance vs. thickness with various pH in bath Ni-P.

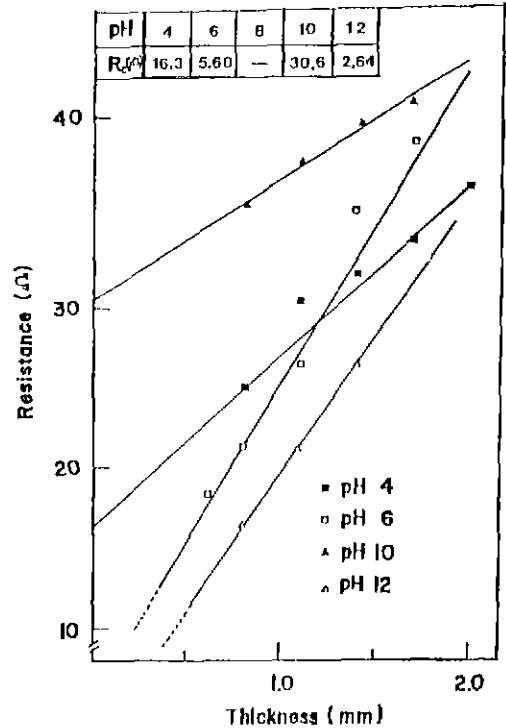


Fig. 9. Resistance vs. thickness with various pH in bath Ni-B.

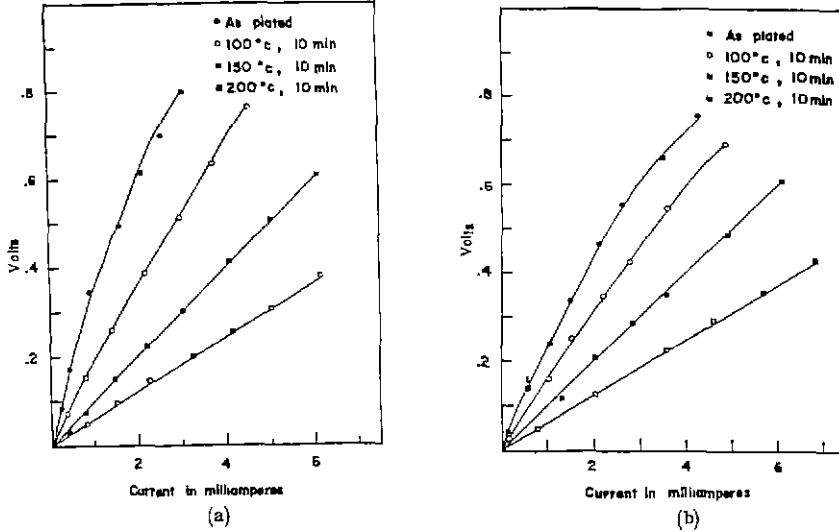


Fig.10. Effect of heat treatment on the voltage-current relation for electroless (a) Ni-P, (b) Ni-B electrode for semiconducting ceramics. Specimens measured at room temperature.

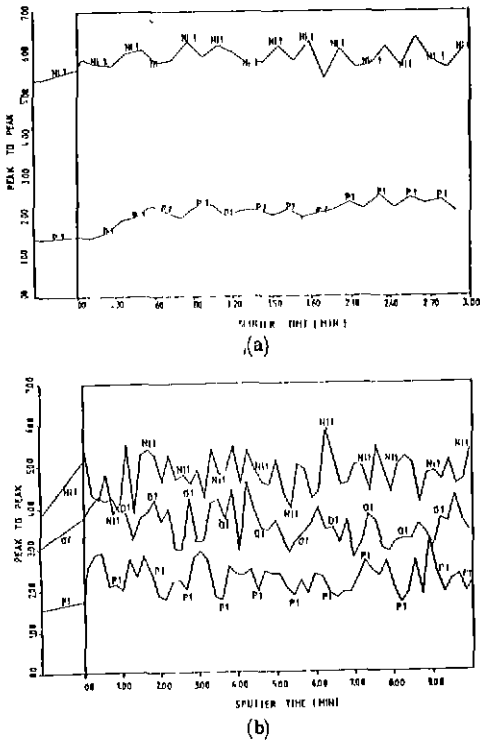


Fig.11. In-depth deposition profile for Ni, O and P of electroless deposited Ni-P heated at (a) 340-350°C, (b) 350-360°C.

4. 결론

1. 무전해 니켈 도금액을 이루고 있는 금속염인 염화니켈, 환원제인 차아인산나트륨과 DMAB, 착화제인 구연산나트륨 중 도금에 주된 영향을 끼치는 성분은 환원제인 차아인산나트륨과 DMAB이다.

2. DMAB는 차아인산나트륨보다 높은 환원력과 낮은 온도에서의 도금 가능하며 높은 피막경도의 특징을 갖지만 약 10 ohm 이상의 높은 전극으로서의 접촉저항을 갖는다.

3. 도금액의 pH와 환원제의 종류에 따라 전극의 접촉저항이 달라지며, 차아인산나트륨을 환원제로 사용할 도금액에서 pH가 낮아질수록 접촉저항이 감소하여 pH 8의 용액으로부터 도금된 니켈-인 전극이 0.99 ohm의 낮은 접촉저항을 가졌으며 이때의 피막 성분비는 Ni/P = 76.0/24.0일 때이다.

[감사의 말씀]

본 연구는 삼성전자주식회사의 재정적인 도움으로 이루어졌습니다. 삼성전자주식회사에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H.A.Sauer and S.S.Flaschen, "Choice of

- Electrodes in Study and Use of Ceramic Semiconducting Oxides", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **39**(6) 304 (1960).
2. Osamu Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates", *J. Phys. Soc. Japan*, **14**(9) 1159 (1959).
 3. S.S.Flaschen and L.G.Van Uitert, "New Low Contact Resistance Electrode", *J. Appl. Phys.*, **27**(2) 190 (1956).
 4. D.R.Turner and H.A.Sauer, "Ohmic contacts to Semiconductors", *J. Electrochem. Soc.*, **107**(3) 250 (1960).
 5. H.S.Maiti and R.N.Basu, "Complex-plane Impedance Analysis for Semiconducting Barium Titanates", *Mat. Res. Bull.*, **21**(9) 1107 (1986).
 6. S.Katz, O.Park and E.J.Miller, "Method of Making Contacts on Semiconductors", U.S.Pat. 3, 336, 160 (1967).
 7. M.Inoue, G.Kano, Suita-shi, J.Matsuno and S.Takayanagi, "Method for Forming Electrode in Semiconductor Devices", U.S.Pat. 3, 480, 475 (1969).
 8. H.Iwasa, M.Yokozawa, I.Teramoto, "Electroless Nickel Plating on Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **115**(5) 485 (1968).
 9. R.Sussmann and V.Ern, "Electrode Effects on Semiconducting Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(10) 543 (1965).
 10. D.L.Cannon, "The Use of Plated Metal Films for Semiconductor Oxide Parameter Measurement", *J. Electrochem. Soc.* **118**(7) 1228 (1962).
 11. N.Feldstein, "Electroless Plating in The Semiconductor Industry", *Solid State Tech.*, **16**(12) 87 (1973).
 12. K.Nihei, T.Ohsaka and H.Sawai, "Studies on An Electroless Nickel Plating Bath with Dimethylamine Borane as The Reducing Agent", *Denki Kagaku* **44**(6) 402 (1976).
 13. J.P.Marton and M.Schlesinger, "The Nucleation, Growth and Structure of Thin Ni-P Films", *J. Electrochem. Soc.*, **115**(1) 16 (1968).
 14. T.Nitta and A.Kuito, "Ohmic Contact Electrode to Semiconducting Ceramics and a Method for Making the Same", U.S.Pat. 3, 586, 534 (1971).
 15. R.F.Bunshah, "Deposition Technologies for Films and Coating", 412 p, Noyes Publications, (1982).
 16. S.O.Yoon, H.J.Jung and K.H.Yoon, "Contact Resistance of the Electrode on Semiconducting Ceramics", *Solid-State Comm.* **64**(4) 617 (1987).
 17. J.E.Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method", *J. Phys. Chem. Solids*, **30** 2657 (1969).
 18. K.Nihei, T.Ohsaka and H.Sawai, "Studies on Electroless Nickel Plating Bath with Dimethylamine Borane as The Reducing Agent and The Properties of The Deposits", *Denki Kagaku*, **44** (10) 656 (1976).
 19. C.K.Mital and F.B.Shrivastava, "Electroless Nickel-Phosphorus-Boron Alloy Coatings", *Metal Finishing*, **84**(10) 67 (1986).
 20. B.M.Kulwicki, "Ceramic Sensors and Transducers", *J. Phys. Chem. Solids*, **45**(10) 1015 (1984).