

무전해 Ni 도금의 전기화학적 고찰

김영기, 이원해

한양대학교 공과대학 금속공학과

Electrochemical aspects of electroless nickel-boron plating

Young-Gi Kim and Won-Hae Lee

Department of Metallurgical Engineering

Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

Abstract

Electroless plating of nickel was studied electrochemically in the presence of complexing agents. Nickel sulfate solution with dimethylamine borane(DMAB) as the reducing agent was used. Effects of temperature, pH, concentration and complexing agents—citric acid, EDTA, tartaric acid—were studied. Experimental measurements showed that the rate of electroless nickel deposition was closely related to electrochemical parameters such as temperature, pH, concentration and the properties of complexing agents.

1. 서 론

실리콘 기판 위에 금속을 선택적으로 증착하기 위해서는 CVD, PVD 등의 방법이 쓰이고 있다. 그러나 최근에는 반도체 소자의 고집적화로 이들 방법이 한계에 이르렀기 때문에 이들에 대체하는 방법으로서 무전해도금법이 응용되기 시작하고 있다. 무전해니켈도금의 환원제로는 hypophosphite, borohydride, hydrazine, DMAB¹⁾ 등이 사용되며, 특히 DMAB는 고가로 인하여 그 용도가 제한되나 Ni, Cu, Au, Ag, Co²⁾ 등 여러가지 금속에 적용될 수 있기 때문에 특별한 관심이 모아지고 있다. 이들 금속중에서도 니켈은 반도체 소자의 접점재료 등으로 널리 이용되고 있다. 이들 소자 재료는 우수한 용접성과 밀착성이 요구되므로 B 함유율이 1% 이하인 Ni-B합금이 사용되고 B 함유율이 더 낮은 Ni-B합금(0.1-0.3%)은 금도금

의 대체용으로 쓰인다.³⁾ 또한 Ni-P 또는 Ni-B합금은 상호확산을 억제하는 확산장벽으로서 전해 니켈보다 특성이 우수하다고 보고되고 있다.⁴⁾

기존의 무전해 도금은 주로 반응속도론적인 측면⁵⁻⁸⁾과 미세구조적인 측면⁹⁾에서 연구되어 왔다. 전기화학적 연구는 주로 Cu¹⁰⁾, Co¹¹⁾의 연구결과가 보고되었지만 Ni에 대한 보고는 거의 없는 실정이다. 따라서 Ni의 전기화학적 연구는 도금에 영향을 미치는 기초적인 인자를 더 잘 이해하고 도금속도를 예측하기 위하여 중요하다.

본 실험에서는 저농도의 DMAB를 사용하여 반도체 소자의 접점재료로서 Ni-B합금을 석출 시킬 때의 전기화학적 특성을 조사하였고 혼합전위 이론(mixed potential theory)¹²⁾을 기초로 하여 Ni-B 무전해도금에 대한 온도, 농도, pH, 착화제, 첨가제의 영향을 조사하여 도금속도의 예측치와 측정치를 비교, 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 도금액의 제조 및 실험장치

용액은 화학순도급 시약과 탈이온수를 사용하여 제조하였다. 사용된 시약은 표 1과 같다. 도금에 사용된 용액은 별도의 언급이 없는 한 0.100M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.110M $\text{Na}_3\text{-Citrate}$, 8.0mM DMAB로 구성되었다. 온도는 50–90°C, pH는 5.0–8.0이었다. pH는 NaOH로 조절하였다. 니켈만의 부분음극반응(partial cathodic reaction)에 대한 I-E 곡선 측정시에는 도금액중에서 DMAB를 제외한 0.100M NiSO_4 , 0.110M Citrate 도금액을 사용하였다. 또한 부분양극반응(partial anodic reaction)에 대한 I-E 곡선을 그리기 위해 도금액중에서 Ni^{2+} 이온을 제거한 0.110M $\text{Na}_3\text{-Citrate}$, 8.0mM DMAB 용액을 사용하였다. 전기화학적 결과와 비교하기 위해, 도금 시킬 실리콘 기판을 PdCl_2 로 활성화 처리하고, 용액에 질소를 불어넣어 용존산소를 제거한 후에 도금한 시료를 화학천칭으로 평량하였다.

2.2 DMAB의 산화환원 적정¹³⁾

강산성 용액에서 DMAB의 자연 분해를 조사하기 위해 2.5–4.0M H_2SO_4 용액 중에서 0.110M

KMnO_4 표준액을 사용하여 DMAB를 산화환원 적정하였다. 제조된 KMnO_4 용액은 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 로 표정하였다. 약산성 및 중성 영역(pH5.0–8.0)에서 DMAB의 가수분해는 요오드 적정법으로 분석하였다.

2.3 전기화학적 측정

도금액을 150mL의 비이커에 넣고 NaOH로 pH를 조절한 다음 온도를 맞추고 20분 동안 질소 기체를 통과시켜 용존산소를 제거한 다음, 용액이 안정된 후에 측정하였다. 항온조에 150mL 비이커를 넣고 세개의 electrode를 설치했다. 기준전극으로는 포화 칼로멜 전극(SCE)을, 시험전극으로는 백금판(1cm²)에 니켈도금한 것을, 상대전극으로는 단면적이 1.0cm²인 백금망을 사용하였다.

먼저 EG & G사의 Model 273A와 Model 320의 cyclic voltametry로 전기도금하고 I-E특성을 조사한 후, E-t곡선은 galvanostatic method로, E-I곡선은 potentiodynamic method로 측정하였다. 혼합전위에 도달할 시간, 즉 정상상태의 Ni도금이 일어날 시간(천이시간)¹⁴⁾은 도금액에 잠겨진 금속의 E-t 곡선으로부터 결정하였다.

Table 1. Reagents used for electroless nickel plating.

Classific	Reagent	Formula	Grade	Concn
Metal source	Nickel sulfate hexahydrate	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	c. p.	0.100 M
Complexing agent	Sodium citrate	$\text{NaOCOCH}_2(\text{COH})$ $-(\text{COONa})\text{CH}_2$ $-\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	c. p.	0.110 M
	Disodium-EDTA	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	c. p.	0.110 M
	Tartaric acid	$\text{COOHCH}(\text{OH})$ $\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	c. p.	0.110 M
Reducing agent	Dimethylamine borane (DMAB)	$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	c. p.	8.0–100mM
Accelerator	Succinic acid	HOOCCH_2 $-\text{CH}_2\text{COOH}$	c. p.	4.0 ppm
Inhibitor	Thiourea	NH_2CSNH_2	c. p.	0.50 ppm
Wetting agent	Sodium dodecyl sulfate (SDS)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$	c. p.	0.030 mM

3. 실험결과 및 고찰

3.1 DMAB의 가수분해

M.Paunovic은 pH7.6인 용액에서 DMAB의 가수분해가 처음 20분 동안만 일어나고 나머지 24시간 동안에는 거의 변화가 없었고, pH 2.0인 용액에서 24시간 후에는 완전히 가수분해되었음을 Voltametry를 통하여 확인하였다고 보고¹⁴⁾하고 있다. 이를 더 상세히 조사하기 위하여 DMAB를 산화환원 적정하였다.

그림 1에서 황산의 존재하에서는 DMAB가 급격히 가수분해되어 12시간 이후에는 거의 존재하지 않았다. 그림 2에서 중성에서 5일 정도는 DMAB의 가수분해가 거의 일어나지 않았으나 40일 정도가 지나면 거의 분해되었다. 이는 중류수에서 빠른 속도로 가수분해가 일어나는 Borohydride경우와는 다르다. 따라서 도금액에서 DMAB의 농도관리가 매우 중요함을 알 수 있다.

3.2 전기화학적 고찰

3.2.1 혼합전위

부분 전극반응에 대한 I-E curve를 그림 3에 Evans type으로 나타내었다. scan rate를 10mV/sec로 하였을 때 pH 7.0, 70°C에서 Ni전극의 자연전위(rest potential)는 -505mV vs. SCE이었다. pH 7.0, 70°C에서 DMAB에 대한 자연전위

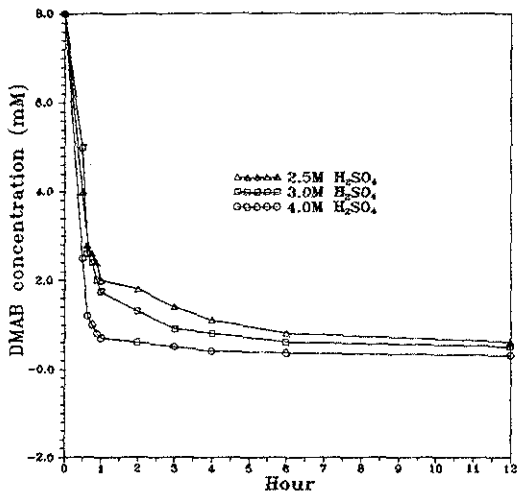


Fig. 1. The decomposition of DMAB in the presence of H_2SO_4 .

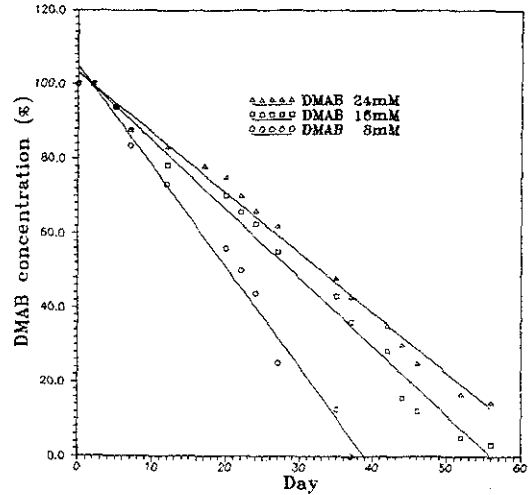


Fig. 2. The decomposition of DMAB at room temperature. (pH 7.0)

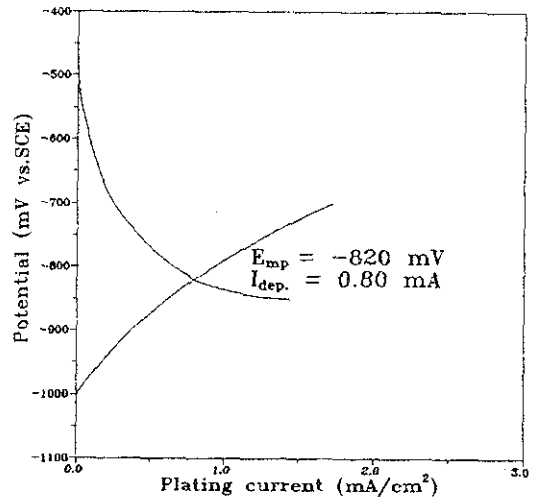


Fig. 3. Evans diagram for electroless nickel deposition.

(rest potential)는 -1000mV vs. SCE이었다. 두 I-E curve의 교점은 0.80mA/cm^2 , -820mV vs. SCE 이었다. 혼합전위 이론¹¹⁾에 의하면 전류밀도는 무전해도금속도와 관계가 있다. 실험적으로 결정된 무전해니켈도금의 혼합전위는 $-0.795V$ vs. SCE이었다. 따라서 혼합전위가 부분 음극반응과 부분 양극반응의 I-E curve의 교차점의 전위라는 혼합전위이론과 잘 부합되었다.

$$I_c(E_{mp}) = I_a(E_{mp}) = I_{\text{deposition}} = 0.80\text{mA/cm}^2 \dots (1)$$

3.2.2 유도 시간

인쇄회로 기판의 생산에서 contact hole 충전시에 유도시간(induction time)이 길면 경제성이 떨어지므로 유도시간을 줄이는 것이 중요하다. 그림 4에 유도시간의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 도금전위가 일정시간 경과 후에 일정전위에 도달하여 안정하게 유지됨을 알 수 있다. 유도시간은 소지재료의 종류에 따라 다르며 Cu의 경우보다 Ni의 경우가 일반적으로 정상상태에 이르는 시간이 짧다. Paunovic 등의 결과보다 유도시간이 긴 이유는 Cit/Ni의 비율이 Paunovic의 경우는 0.5 인데 비해, 본 실험에서는 1.1로 더 크기 때문이라고 생각된다. Ni소지의 경우, 유도시간은 질소를 처음부터 주입했을때가 주입하지 않았을 때보다 짧았으며, 질소를 주입하지 않다가 도중에 주입하기 시작하면 정상상태에 도달하는 속도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 질소의 주입으로 인하여 용액중의 용존산소가 제거됨으로써 환원성 분위기가 되기 때문으로 생각된다. 첨가제를 넣고 대기상태에서 측정할 유도시간은 30내지 60분으로 용존산소를 제거했을 때보다 훨씬 길었다. 따라서 미리 용존산소를 제거하는 것은 매우 중요하다.

3.2.3 전류-전압 특성에 미치는 여러 인자의 영향

전류(I)-전압(E) 특성에 미치는 여러 인자(pH, 착화제, Ni농도, 온도)의 영향에 대해서 검토하였다. 그림 5에서 다른 조건을 일정하게 하고 DMAB의 농도를 8, 16, 24, 50, 100mM로 증가시키면 따라, 전위와 전류는 각각 $-820\text{mV}/0.80\text{mA}$, $-833\text{mV}/1.05\text{mA}$, $-842\text{mV}/1.35\text{mA}$, $-855\text{mV}/1.75\text{mA}$, $-860\text{mV}/2.20\text{mA}$ 로서 혼합전위는 감소하고 전류는 증가하였다. 이는 니켈의 농도 등 다른 조건은 일정하므로 부분음극곡선은 변화가 없는 상태에서, DMAB의 농도가 증가함에 따라 부분양극곡선이 보다 "가역적"인 쪽으로 이동했기 때문이다.

그림 6에서 다른 조건을 일정하게 하고 도금 온도를 20°C , 50°C , 60°C , 70°C , 80°C , 90°C 로 변화시켰을때, 전위와 전류는 각각 $-940\text{mV}/0.10\text{mA}$, $-900\text{mV}/0.28\text{mA}$, $-860\text{mV}/0.50\text{mA}$, $-820\text{mV}/0.80\text{mA}$, $-810\text{mV}/1.00\text{mA}$, $-780\text{mV}/1.44\text{mA}$

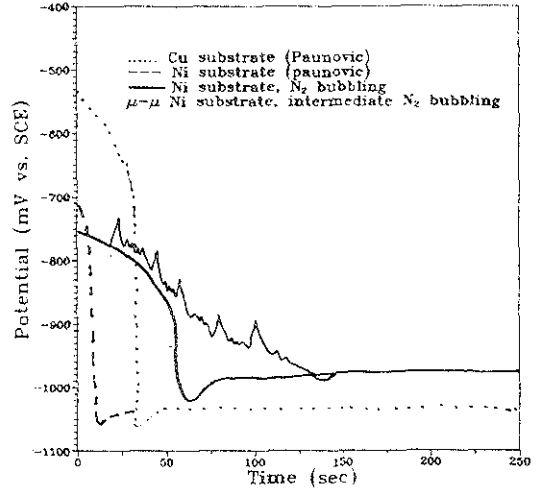


Fig. 4. Potential-time curve for electroless nickel plating (8mM DMAB)

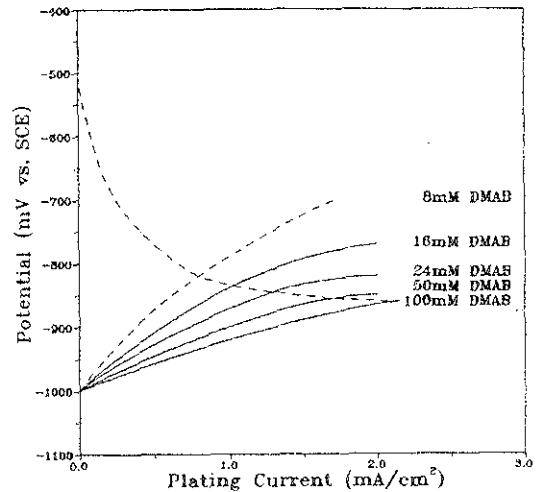


Fig. 5. Potential-Current curve as the DMAB valuable.

으로서 도금 온도가 증가함에 따라 혼합전위는 증가하고 전류도 증가하였다. 온도가 증가함에 따라 도금 전류가 급격히 증가한 이유는 부분음극반응과 부분양극반응이 보다 "가역적"인 쪽으로 이동했기 때문이다. 온도가 증가함에 따라 혼합전위가 증가한 이유는 니켈 도금시 상층에 의한 과전압의 감소로 인하여 부분 양극반응보다 부분음극반응이 온도에 더 큰 영향을 받기 때문임을 그림 6에서 알 수 있다.

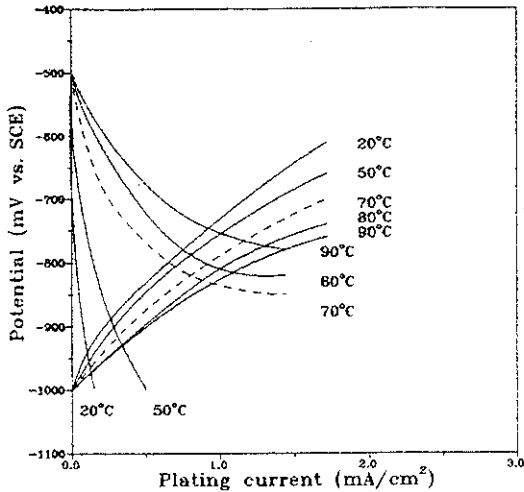


Fig. 6. Potential-Current curve as the temperature valueable.

그림 7에서 다른 조건을 일정하게 하고 도금액의 pH를 5.0, 6.0, 7.0, 8.0으로 변화시켰을 때, 혼합전위와 전류는 각각 $-767\text{mV}/0.10\text{mA}$, $-780\text{mV}/0.44\text{mA}$, $-820\text{mV}/0.80\text{mA}$, $-840\text{mV}/1.20\text{mA}$ 으로서 도금액의 pH가 증가함에 따라 혼합전위는 감소하였으나 전류는 증가함을 알 수 있다. pH가 증가함에 따라 도금 전류가 증가한 이유는 부분음극반응과 부분양극반응이 보다 “가역적”인 쪽으로 이동했기 때문이다. pH가 증가함에 따라 혼합전위가 감소한 이유는 그림 7에서와 같이 부분음극반응보다 부분양극반응이 pH에 더 큰 영향을 받기 때문이다.

3.2.4 도금 전류와 도금 속도

도금속도는 두가지 방법으로 결정되었다. 첫째는 부분반응에 대한 분극곡선의 교점으로부터 구하였다. 이것은 이 교점에서(그림 3에서 $0.80\text{mA}/\text{cm}^2$)의 전류를 Faraday 식을 이용하여 구할 수 있다. 식(2)에 따르면 도금전류 $I_{\text{dep.}} = 0.80\text{mA}/\text{cm}^2$ 는 $0.88\text{mg}/\text{hr}/\text{cm}^2$ 에 해당한다. 중량법으로 결정한 도금속도는 70°C , pH 7.0에서 도금된 Ni의 평균 값은 $8.0\text{mg}/\text{hr}/\text{cm}^2$ 이었다.

$$r[\text{mg}/\text{hr}/\text{cm}^2] = i[\text{mA}/\text{cm}^2] \times 1.10[\text{mg}/\text{C}] \dots (2)$$

그림 8에서 DMAB의 농도가 8mM에서 100mM까지 변화함에 따라 도금전류가 증가한다. 즉 도금속도가 증가하지만 농도가 증가할수록 증가의

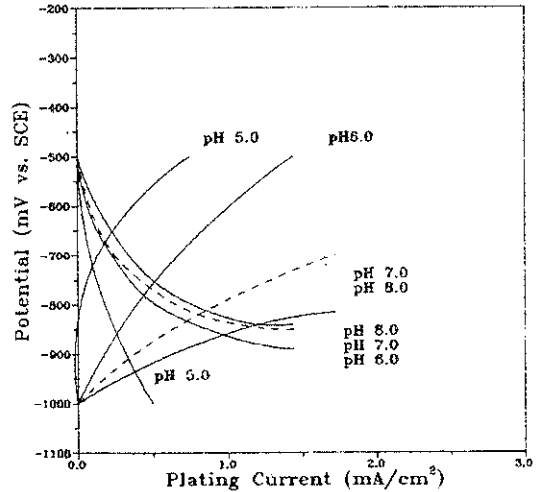


Fig. 7. Potential-Current curve as the pH valueable.

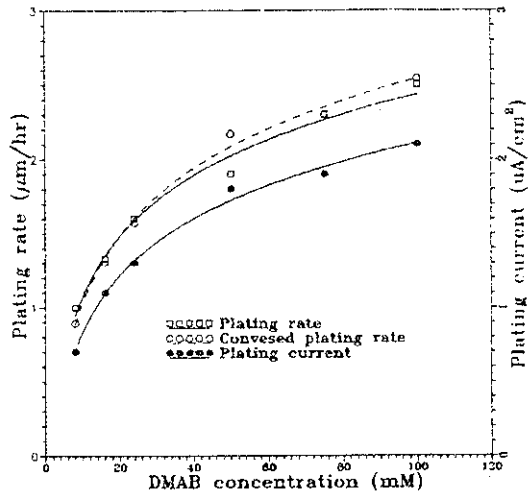


Fig. 8. Variation of plating current and plating rate with DMAB.

속도는 느려지며, 도금전류로부터 계산한 값과 비교적 잘 일치한다.

그림 9에서 도금 온도를 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 로 변화시키에 따라 도금전류가 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 도금속도는 전류밀도에 비례하므로 저농도에서는 1차반응이지만 DMAB의 농도가 진해질수록 0차반응으로 변하는 표면촉매반응의 특징을 잘 보여주고 있다. 또한 그림 10에서 반응의 활성화 에너지는 $23.4\text{KJ}/\text{mole}$ 로서 이론치인 $27.2\text{KJ}/\text{mole}$ 와 비교적 잘 일치한다.

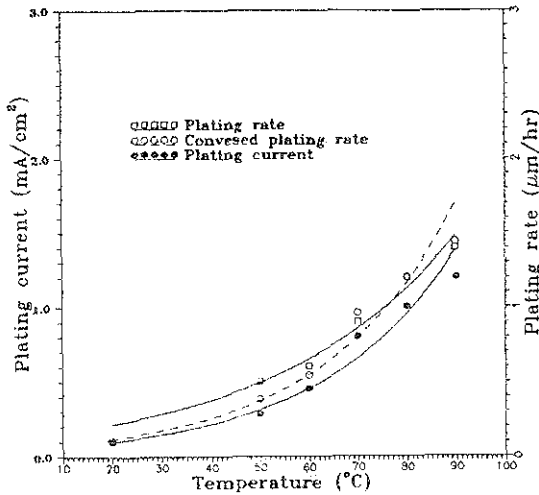


Fig. 9. Variation of plating current and plating rate with temperature.

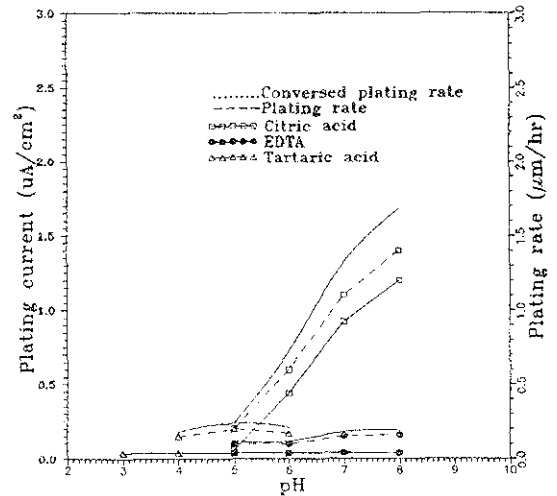


Fig. 11. Variation of plating current and plating rate with pH.

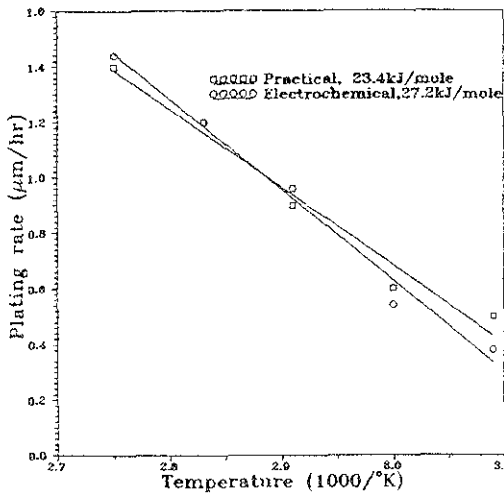
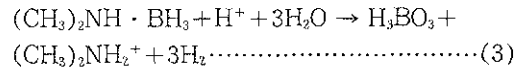


Fig. 10. Variation of plating rate with temperature.

그림 11에서 pH가 증가할수록 도금속도는 증가하였으며 도금전류로부터 계산한 이론치와 비교적 잘 일치하였다. 여러가지 무전해도금액에서 pH가 증가할수록 포름알데히드(formaldehyde), 차아인산염(hypophosphite), 하이드라진(hydrazine), DMAB를 환원제로 사용한 경우는 pH의 증가에 따라 도금속도가 증가하나, 붕화수소(NaBH₄)의 경우만이 BH₄⁻가 BH₃OH⁻로 가수분해되기 때문에 도금속도가 pH에 반비례한다고 보고¹⁵⁾되

어 있다. DMAB는 pH 4.0-10.0의 범위에서만 사용이 가능하다. pH의 증가에 따른 도금전류의 증가와 도금속도의 증가는 다음 반응으로 설명될 수 있다.^{16) 17)}



식(3)에서 pH가 증가함에 따라 DMAB의 분해가 억제되고 알칼리성 영역에서도 수소이온 대신에 수산화이온이 작용하므로 강알칼리성이 되면 분해가 촉진된다. 따라서 일반적으로 도금속도는 중성 용액부근에서 가장 빠르다. 산성용액에서 BH₃와 BH₃OH⁻가 DMAB의 가수분해의 중간물로서 존재하며¹⁴⁾ DMAB의 가수분해는 앞의 그림 1과 그림 2에서 확인한 바 있다. 중성과 알칼리성 용액에서 DMAB의 경우에 전하이동보다 선행하는 화학반응은 OH⁻와 DMAB 사이의 반응이라고 보고¹⁸⁾되어 있다. Ni²⁺ 이온의 환원시 전자를 제공해 주는 주요 이온은 BH₃OH⁻이다.

pH의 영향을 보다 상세히 조사하기 위해 그림 12에 pH에 따른 Ni에 대한 구연산 착체의 농도를 계산하였다. 그림에서 pH 5.0-8.0 영역에서 구연산의 착체는 주로 NiHL⁻과 NiL²⁻이 대부분을 차지하고 있다. 따라서 이들 이온종이 도금속도에 직접적인 영향을 미치며 특히 NiL²⁻ 이온이 부분음극반응을 보다 "가역적"으로 하는데 주요

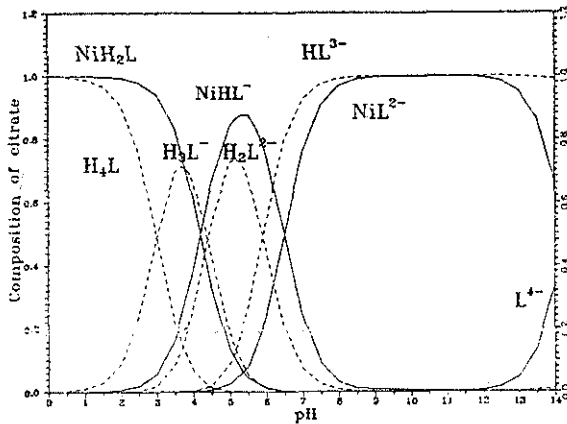


Fig. 12. Composition of nickel-citrate solutions as a function of pH.

역할을 함을 알 수 있다. 이로 부터 pH 5.0-8.0에서 pH의 증가에 따른 도금속도를 지배하는 주요 이온종은 NiL^{2-} 이라고 생각 된다. 앞으로 도금속도에 미치는 착체 이온종의 영향에 대해서 더 많은 연구가 있어야 할 것이다.

4. 결 론

DMAB를 환원제로 하는 무전해니켈도금액의 전기화학적 실험을 행한 결과 무전해도금 속도를 전기화학적으로 예측할 수 있으며 구체적인 결론은 다음과 같다.

1. 환원제인 DMAB는 강산성에서는 24시간내에 완전히 가수분해 되지만 pH 5.0-8.0의 약산성 내지 중성에서는 거의 가수분해되지 않았다.
2. 도금액의 혼합전위는 구연산의 농도와 온도의 증가에 따라 증가하고 pH의 증가에 따라 감소하였다.
3. 도금전류, 즉 도금속도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 온도와 DMAB의 농도이며, 도금속도는 특정 혼합전위에서의 도금전류로부터 예상된 값과 잘 일치하였다.
4. 도금전류를 지배하는 인자는 착체의 종류와 조건상수이며 pH 5.0-8.0에서 주석산, EDTA, 구연산 존재하에서 구연산의 경우에 니켈의 도

금속도가 가장 빨랐다. 이때 동일 pH에서 니켈의 도금속도를 지배하는 주요 착체는 NiL^{2-} 라고 생각된다.

5. 도금온도의 증가는 부분음극반응을 보다 크게 "가역적"으로 하고, pH의 증가는 부분양극반응을 보다 크게 "가역적"으로 한다고 생각된다.

감사의 글

본 논문은 92년 학술진흥재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사의 뜻을 표합니다. 실험이 완성될 수 있도록 도와주신 교수님과 공업화학과 이주성 교수님, 습식아금연구실 여러분, 금속과의 모든 분들, 그리고 전기화학 연구실 여러분께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Berzins : U.S. patent 3,045,334 (1962)
2. F. Perlstein and R.F. Weightman : J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1023
3. 澤井秀夫, 逢坂哲彌 : 표면기술, 42 (1991) 893
4. F. Perlstein and T.S. Lancsek : Trans. Inst. Metal Finish., 49 (1971) 1
5. F.M. Donahue and C.U. Yu : Electrochim. Acta, 15 (1970) 237
6. F. Perlstein and P.R. Amodio : J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 1110
7. G.O. Mallory : Plating, 58 (1971) 319
8. M. Lelental : ibid., 120 (1973) 1650
9. A. Rantell, Trans. Inst. Met. Finish., 48 (1970) 191
10. M. Paunovic : J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 349
11. 松崎壯一, 春山 志郎 : 금속표면기술, 32(2) (1981) 75
12. C. Wagner and W. Traud, Z : J. Electrochem., 44 (1938) 391
13. 김문식, 신학기 : 도해 기본분석화학실험, 형설출판사, (1990) 141

14. F. Perlstein and P.R. Amodio : J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 1110
15. J.E.A.M Van Den Meerakker : J. Appl. Electrochem., 11 (1981) 395
16. J.P. Elder and A. Hickling : Trans. Faraday Soc., 58 (1962) 1852
17. N. Loenhoff, H. Niederprum, Farbenfabriken Bayer A.-G. : D.A.S. 1910106 [1969/70] after C.A. 74(1971) Nr. 56745