

MEMS에 응용되는 무전해 니켈 도금을 이용한 마이크로 구조물의 제조

허진·이재호

홍익대학교 금속·재료공학과

Fabrication of Micro-Structure with Electroless Nickel Plating for MEMS Applications

Jin Huh and Jae-Ho Lee

Dept. of Metallurgical Eng. and Materials Sci., Hongik University

Electroless deposition of nickel were conducted in different bath conditions to find optimum conditions of electroless nickel plating for fabrication of micro structures in MEMS applications. In LIGA or LIGA-like process, the operating temperature and pH is restricted and optimum operating conditions were different from conventional electroless deposition of nickel. And then to find optimum conditions, the effects and selectivity of activation method on several substrates were investigated. The effects of inhibitor concentration and temperature on deposition rate were investigated. The activation energy of electroless deposition was calculated as 33.6KJ/mole. Micro structures were fabricated with varying thiourea concentration.

Keywords : electroless nickel plating, MEMS, thiourea, activation method.

1. 서 론

MicroElectroMechanical Systems(MEMS)는 micro-electronics, microactuator, microsensor로 구성되는 집약된 시스템으로 micromachining 기술과 IC 공정 혹은 일괄 제조 기술을 이용하여 주요 부분의 조립단계 없이 제조되는 것으로 micro 크기의 전기적, 기계적 구동이 가능한 장치의 총칭이다.¹⁾

마이크로 구조물로 사용되는 재료는 일반적으로 Cu, Ni, Al, Au 등이며 그 중 니켈은 기계적 성질이 우수하여 마이크로 금속 구조물의 재료로 많이 연구되고 있다.

MEMS의 마이크로구조물 제작에 최근에 LIGA와 LIGA-like 공정이 많이 연구되고 있으며, 이

공정에서는 일반 반도체 공정에서 사용되는 photo-mask를 사용하여 자외선을 이용한 사진 현상 또는 반응성 이온 식각을 이용하여 도금층을 형성하고 전해도금을 이용하여 구조물을 제조한 후 도금층을 제거시킴으로써 마이크로 구조물을 제조하게 된다.²⁾

전해 도금법은 사용이 간편하나 전류밀도의 영향이 있고 부도체에는 전도층을 입혀야하는 단점이 있다.³⁾ 그러나 무전해 도금은 금속염과 가용성 환원제가 공존하는 용액에서 환원제의 산화반응으로 방출되는 전자에 의해서 금속 이온을 환원시켜 금속피막을 석출시키는 것으로 전기력에 의하지 않으므로 전류밀도의 영향이 없고 부도체에도 도금이 가능한 특징을 가지고 있다.⁴⁾ 또한 원하는 기

지에 선택적으로 도금을 할 수 있고 복잡한 모양에도 균일하게 도금이 가능하며 LIGA-like 공정에서 전도층 형성 등의 과정을 생략할 수 있으므로 제조 공정의 수를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 무전해 도금법에 의해 제조된 도금피막은 균일하고 치밀한 막을 가지며 내식성, 내마모성, 경도 등이 우수하기 때문에 미세구조물의 성질이 우수할 것으로 기대되고 있다.⁵⁾

본 연구의 목적은 전해도금법에 의한 마이크로 구조물 제조를 무전해 도금으로 대체하기 위한 저온 공정의 개발에 있으며 그에 따른 구조물의 성질의 개선에 목적을 두고 있다. 이를 위해 저온 공정에 적용이 가능한 도금액을 제조하였고 여러 가지에서 전처리 조건, 도금액과 도금조건에 따른 선택성에 대해서 고찰하였다. 또한 도금 조건에 따른 도금속도와 도금 피막의 성질에 대해서 고찰하여 최적 도금액의 제조와 도금막의 특성의 개선에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

도금액의 성분으로 니켈원은 황산 니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을 사용하였으며 환원제로는 sodium hypophosphite($\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다.⁶⁾ 착화제는 sodium citrate($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 sodium pyrophosphate($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sodium acetate($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), potassium sodium tartrate

($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)로 변화시키고 안정제(억제제)로는 thiourea(H_2NCSNH_2)를 사용하였으며 pH는 NH_2OH 로 조정하였다. 도금액의 조성을 Table 1에 나타냈다.^{7,8)}

시편으로 전도성 물질로 니켈보다 귀한 구리와 비한 티타늄을 준비하였고 비전도성 물질로는 산화물인 알루미늄, 유리와 PCB를 준비하여 Trichloroethylene($\text{ClCH} : \text{CCl}_2$)에 넣어 5분간 초음파를 사용하여 탈지한 후 티타늄에는 HF, HNO_3 와 H_2O 을 1:3:4의 비율로 섞은 용액으로 에칭하여 산화막을 제거하였으며 glass는 불산(HF) 10%용액으로, PCB, 구리는 황산(H_2SO_4) 5%용액으로 각각 5분, 5분, 1분간 에칭한 다음 활성화시키는 전처리 공정을 거친 후 도금을 하였다.^{9,10)}

전처리 과정에서 활성화는 도금이 될 기지를 활성화시켜 자기촉매반응이 일어날 수 있는 상태를 만들어 준다. 본 연구에서는 다음 세가지 방법을 사용하여 그에 따른 자기촉매반응 즉 도금여부를 관찰하여 무전해 니켈도금의 선택성에 대해서 조사하였다.^{7,11)}

1) 예민화와 활성화(Sensitization and Activation)

① SnCl_2 10g을 염산 50mL에 넣은 후 증류수로 1000mL를 만든 용액에 40°C에서 2분간 침적하여 예민화

② PdCl_2 0.25g을 염산 2.5mL에 넣은 후 증류수로 1000mL를 만든 용액에 40°C에서 2분간 침적하여 활성화

Table 1. Composition of electroless nickel plating bath

	Solution I		Solution III	
	Nickel source	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25g/L	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Reducing agent	$\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L	$\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L
Complexing agent	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50g/L	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50g/L
Stabilizer	H_2NCSNH_2	0~4ppm	H_2NCSNH_2	0~4ppm
pH adjuster	NH_4OH		NH_4OH	
	Solution II		Solution IV	
	Nickel source	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25g/L	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Reducing agent	$\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L	$\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L
Complexing agent	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5g/L	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50g/L
Buffer	H_3BO_3	15g/L	H_3BO_3	10g/L
Others	-	-	NaCl	5g/L
Stabilizer	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.5g/L	-	-

2) 케탈리스트-액셀러레이터(Catalyst and Accelerator)

① PdCl₂ 0.5g과 SnCl₂ 25g을 염산 300mL에 넣은 후 증류수로 1000mL를 만든 용액에 60℃에서 5분간 침적

② 염산(30%)에 상온에서 2분간 침적

3) 활성화(Activation)

PdCl₂ 1g을 염산 10mL에 넣은 후 증류수로 1000mL를 만든 용액에 상온에서 5초간 침적

저온 공정에 적합한 도금액을 결정한 후 도금 조건을 변화시키며 그에 따른 도금 속도와 생성된 도금피막을 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다. 마이크로 구조물의 제조를 위한 몰드는 thick PR(PMER P LA-900)을 사용하여 제작하였으며 Fig. 1에 나타난 순서로 마이크로 구조물을 제조하였다. 또한 마이크로 구조물 제조의 최적 조건을 찾기 위해 온도와 안정제의 농도를 변화시키면서 무전해 도금을 수행하였다.

3. 실험 결과

3.1 무전해 도금의 선택성

선택성을 조사하기 위해서 활성화 방법을 예민화와 활성화, 케탈리스트-액셀러레이터, 활성화로 변화시키면서 티타늄, 구리, 유리, 알루미늄, PCB에서의 무전해 도금의 여부를 확인하였으며 또한 착화제를 sodium pyrophosphate와 sodium citrate로 변화시켜 착화제의 영향을 관찰하였으며 결과를 Table 2에 나타냈다. 여러 가지에서 무전해 도금의

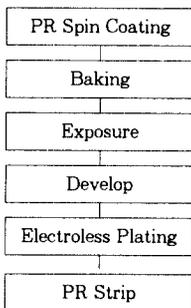


Fig. 1. Flow chart of micro-structure fabrication process.

선택성은 활성화 방법에 따라 민감하게 변화하였으며 사용된 착화제의 영향은 적은 것으로 보인다.

도금된 기지는 3M tape로 밀착성 실험을 수행하였으며 실험 결과를 Table 2에 같이 나타내었다. ○는 도금이 되고 밀착성 실험을 통과하여 우수한 밀착력을 가지는 것을 나타내고 △는 도금은 되었으나 일부 밀착성 실험을 통과하지 못하는 밀착력을 가지는 것을 나타내며 ×는 니켈이 도금 층이 형성되지 않은 경우를 나타낸다.

3.2 도금액의 선택

본 연구의 목적은 마이크로 구조물 제조에 있으며 저온공정의 개발하기 위해 여러 조성의 도금액에서의 도금을 조사하였다. Sodium acetate를 착화제로 사용한 도금액은 50℃이하에서 도금 반응이 일어나지 않았으며 potassium sodium tartrate를 착화제로 사용한 도금액에서는 70℃이하에서 도금 반응이 일어나지 않았다. 그러나 sodium citrate와 sodium pyrophosphate를 착화제로 사용한 도금액에서는 상온에서도 자기촉매반응이 일어나 니켈이 도금되었으며 따라서 저온 공정에 적합한 것으로 보인다.

Sodium pyrophosphate 용액의 경우 pH 9.5 이하에서는 도금액 성분이 잘 용해가 되지 않아 제조에 문제가 있었으며 sodium citrate 용액에 비해 안정도가 떨어졌다. 따라서 본 연구에서는 저온 공

Table 2. Selectivity of electroless nickel plating

Solution	Substrate Method	Ti	Cu	Alumina	Glass	PCB
		○	○	×	×	×
I	Activation	○	○	×	×	×
	Catalyst & Accelerator	△	○	○	△	△
	Sensitization & Activation	△	○	○	△	×
III	Activation	○	○	×	×	×
	Catalyst & Accelerator	△	○	○	△	△
	Sensitization & Activation	△	○	○	△	×

○; Good adhesion, △; Poor adhesion, ×; No deposition.

정의 적절한 무전해 도금액으로 sodium citrate를 착화제로 사용한 용액으로 결정하였다.

3.3 온도의 영향

온도는 무전해 도금 공정에 있어서 중요한 변수의 하나이며 도금 속도에 많은 영향을 미치게 된다. 온도의 영향을 고찰하기 위해 온도를 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃로 변화시키었다. 도금액은 Sodium citrate를 착화제로 사용한 도금액을 사용하였으며 pH는 10.0으로 조정하였다.

온도를 변화시키면서 도금속도를 측정 한 결과를 Fig. 2에 나타냈으며 도금속도가 온도에 따라 지수적으로 증가하는 경향을 보였다. Fig. 2에 나타낸 실험 값으로 log(rate) vs. 1/T의 그래프를 그린 후 기울기 값을 계산하여 도금 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 이를 Fig. 3에 나타냈으며 그래프의 기울기로부터 구한 활성화 에너지의 값은 33.6 KJ/mole이 된다.

3.4 안정제의 영향

안정제 thiourea의 농도를 1, 2, 3, 4ppm으로 첨가하여 그에 따른 결과를 관찰하였으며 Fig. 4에 안정제 첨가에 따른 도금속도의 변화를 나타내었다. Thiourea의 농도가 증가함에 따라 도금속도는 감소하는 경향을 보였으며 4ppm 이상 첨가했을 때 니켈 도금이 완전히 억제되었다.

안정제 첨가에 따른 니켈 피막을 조사하기 위해

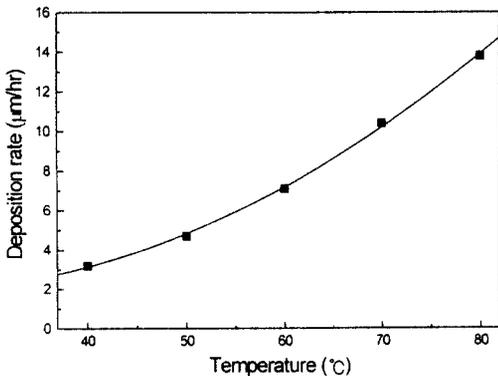


Fig. 2. Deposition rate with temperature.

SEM으로 표면을 관찰하였다. SEM 관찰 결과를 Fig. 5에서 나타내었으며 thiourea의 첨가에 따라 도금층이 미세하게 성장하는 것으로 관찰되었다.

3.5 마이크로 구조물의 제조

제조된 도금 몰드를 PdCl₂ 1000ppm용액으로 5초간 활성화시킨 후 도금용액에 침적시켜 무전해 도금을 수행하였으며 안정제의 역할을 하는 thiourea를 0~1ppm 첨가하였다. 마이크로 구조물을 제작하기 위하여 쓰인 PR은 알칼리에는 약한 PR이므로 pH는 10으로 조정하였으며 60℃이상은 PR 몰드를 손상시키므로 50℃에서 무전해 도금을 수행하였다.

Thiourea를 첨가하지 않은 경우, 목적하는 PR

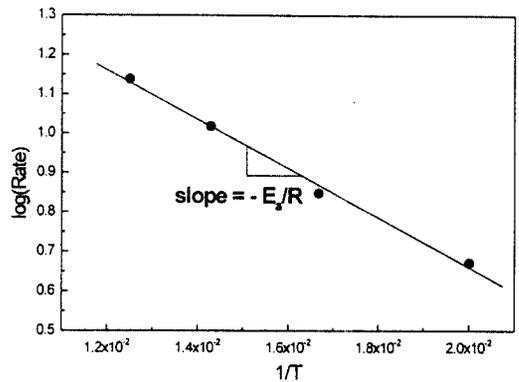


Fig. 3. The plot of log (rate) vs. 1/T.

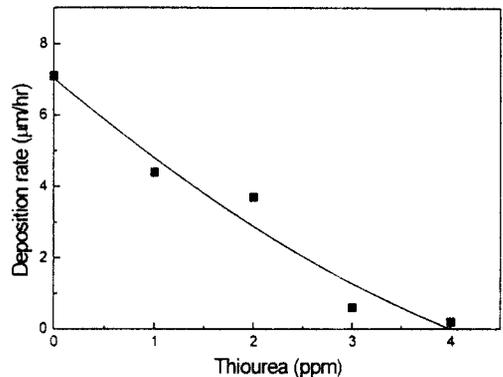


Fig. 4. Deposition rate with thiourea concentration.

Fig. 5. SEM micrographs of deposited nickel with an addition of thiourea. (a) No addition, (b) 1ppm, (c) 2ppm, (d) 3ppm.

물드에서 노출된 기판 위 뿐만 아니라 PR의 벽을 타고 니켈이 도금된 것이 관찰되었다. Thiourea를 1ppm 첨가하여 도금하였을 경우 일부에서는 원하는 형상이 나타났으나 대부분에서는 thiourea를 첨가하지 않은 경우와 같이 PR 벽을 타고 도금이 되는 현상이 나타났다. 이는 고농도의 Pd 핵이 PR 벽면에 흡착되어 촉매표면을 생성시킨 결과라고 생각된다.

PR 벽면의 촉매표면화 되는 것을 방지하기 위해 활성화 용액의 농도를 500ppm으로 감소시켰으며 수세 과정에서 초음파세척을 3초간 수행하였다. Thiourea의 농도를 0.3, 0.5, 1ppm으로 변화시켜

마이크로 구조물을 제조하였으며 결과를 Fig. 6에 각각 나타내었다. Fig. 6에서 구조물들이 매우 균일하게 성장한 것이 관찰되었으며 PR 벽면을 따라 도금된 것은 관찰되지 않았다.

안정제 thiourea가 1ppm 첨가되었을 경우가 구조물의 형상과 표면이 가장 균일한 것으로 보이나 도금속도가 느리므로 도금속도의 향상과 균일 표면을 위하여 적용조건에 따라 0.3~1ppm 사이에서 첨가하였다.

무전해 도금이 진행되는 과정을 관찰하기 위해 온도 50℃, pH 10으로 조정하고 thiourea를 0.3ppm 첨가한 도금액에서 30분, 2시간, 4시간 동안 도금

Fig. 6. SEM micrographs of micro-structures. Substrate was activated by PdCl₂ 500ppm solution. (a) thiourea 0.3ppm was added. (b) thiourea 0.5ppm was added. (c) thiourea 1.0ppm was added.

Fig. 7. SEM micrographs of micro-structures with plating time. Substrate was activated by PdCl₂ 500ppm solution and thiourea 0.3ppm was added. (a) 30min, (b) 2hrs, (c) 4hrs.

하여 제조한 마이크로 구조물을 비교하였으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. 각 시간에서 구조물이 균일하게 도금되었음을 관찰할 수 있었다.

따라서 무전해 도금을 이용하여 마이크로 구조물 제조시 PR 벽면의 촉매에 의한 활성화를 방지하여야 하며 활성화 용액의 농도와 도금액 내의 억제제의 농도가 중요한 인자가 되는 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

1. 여러 가지 착화제를 사용한 실험에서 potassium sodium tartrate와 sodium acetate를 착화제로 사용하는 도금액은 각각 70, 50℃ 이하에서는 니

켈의 자기촉매 반응이 일어나지 않았으나, sodium citrate와 sodium pyrophosphate를 착화제로 사용한 도금액은 상온에서도 자기촉매 반응이 일어나 니켈이 도금되었다. 이로부터 저온공정에 sodium citrate와 sodium pyrophosphate가 적절한 착화제임을 알 수 있다.

2. 온도가 니켈의 도금속도에 미치는 영향을 관찰한 결과, 도금속도는 온도가 증가함에 따라 지속적으로 증가하였으며 이때 도금의 활성화 에너지는 33.6KJ/mole가 나왔다.

3. 안정제로 thiourea를 첨가시 도금속도가 감소되었으며 4ppm 이상 첨가 시 자기촉매 반응이 완전히 억제되었다. 또한 thiourea를 첨가함에 따라 도금 피막의 성질은 개선되는 것이 관찰되었다.

4. 무전해 도금을 이용하여 마이크로 구조물 제조 시 PR 벽면이 촉매 활성화되는 것을 방지하여야 하며 이는 활성화 용액의 농도와 도금액 내의 안정제의 농도를 변화시켜서 조절할 수 있다. 무전해 도금을 이용하여 제조된 마이크로 구조물은 원하는 패턴대로 매우 균일하게 성장하였다.

후 기

본 과제는 한국과학재단 특정기초연구 지원(No. 96-0102-10-3)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. H. Miyajima and M. Mehregany, *J. Micro-electromechanical Systems*, **4**, 220 (1995).
2. M. Bao and W. Wang, *Sensor and Actuator*, **A56**, 135 (1996).
3. D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, p. 385 (1990).
4. R. P. Tracy and G. J. Shawhan, *Materials Performance*, **20**, 65 (1990).
5. G. A. Krulik and N. V. Mandich, *Metal Finishing*, **90**, 25 (1992).
6. N. I. Kim and S. S. Chang, *Electroless Plating*, Donghwa press, 98 (1996).
7. ASTM B656, *Annual Book of ASTM Standards vol. 02.05*, ASTM, (1993).
8. S. M. Mayanna, L. Ramesh and B. S. Sheshadri, *Trans. of the Institute of Metal Finishing*, **74**, 66 (1996).
9. ASTM B481, *Annual Book of ASTM Standards vol. 02.05*, ASTM, (1993).
10. ASTM B281 *Annual Book of ASTM Standards vol. 02.05*, ASTM, (1993).
11. J. Flis and D. J. Duquette, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 254 (1984).