

단분산 가교 고분자 미립자의 무전해 니켈도금 연구

김동옥[†] · 손원일 · 진정희 · 오석현

한화석유화학 중앙연구소

(2006년 11월 10일 접수, 2007년 1월 16일 채택)

Electroless Ni Plating of Monodisperse Polymer Particles

Dong Ok Kim[†], Won Il Shon, Jeong Hee Jin, and Seok Heon Oh

Hanwha Chemical Research & Development Center,

6 Shinsung-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-804, Korea

(Received November 10, 2006; accepted January 16, 2007)

초록 : 산성 도금조에서 차인산나트륨을 환원제로 하는 무전해 도금법을 사용하여 직경 4 μm 의 PMMA (poly-methylmethacrylate)/HDDA (1,6-hexanedioldiacrylate) 단분산 가교 고분자 미립자에 니켈층을 코팅할 시 1) 전처리 조건변화, 2) 도금조 온도변화, 3) 도금조 pH 변화, 및 4) 초기 도금조 pH 조절 등에 따라서 도금속도, 도금면의 상태 및 도금 재현성을 관찰하였다. 무전해 도금에서의 전처리 과정은 모든 단계가 중요하였으나 특히 conditioning 및 acceleration 과정이 균일한 도금층을 형성하는데 중요하였고, 도금조 온도 및 pH의 상승에 따라서 도금속도가 증가하였으며, 특히 초기 도금조의 pH의 조절이 도금 재현성을 확보하는데 매우 중요하였다.

Abstract : Monodisperse PMMA/HDDA polymer particles were coated via electroless Ni plating using sodium hypophosphite as a reducing agent in an acidic environment. In this study, the effects of 1) the pretreatment conditions, 2) the plating temperature, 3) the plating pH, and 4) the initial pH, control of plating bath on the variation of plating rate, surface state of plated particles and plating reproducibility were investigated. It was observed that every pretreatment steps, especially conditioning and acceleration step, were very important for obtaining uniform Ni plating and the plating rate was increased with the increase of plating temperature and pH. Moreover, the initial pH control of plating bath was critical for the plating reproducibility.

Keywords : monodisperse polymer particle, electroless Ni plating, pretreatment, reducing agent, reproducibility.

서 론

최근 전 세계적으로 전자제품의 소형 및 경량화를 위한 새로운 패키징 공정 개발에 많은 관심과 노력이 집중되고 있는데, ACF (anisotropic conductive film)를 이용한 패키징 공정개발은 대표적인 성공사례라고 할 수 있다. 이러한 ACF사용 공정은 soldering 및 underfill encapsulation 등을 사용하는 기존의 패키징 공정에 비해 제품의 소형화를 이루는데 유리할 뿐 아니라 보다 친환경적이기에, 평판 디스플레이모듈 등에서의 TCP interconnection,¹ chip-on-glass(COG),² 및 chip-on-film(COF) 등의^{3,4} 패키징 분야에 널리 사용되고 있으며, 또한 flip-chip⁵⁻¹⁰ 실장 분야에까지도 이용 분야를 넓혀가고 있다.

이러한 ACF의 구조는 기존의 여러 문헌을¹¹⁻¹³ 통해 잘 알려져 있는데, 주로 에폭시와 같은 접착성 유기재료 속에 도전성을 가진

입자들을 잘 분산시킨 필름 형태로 제조되며, 최근에는 도전성 입자로 주로 단분산 가교 고분자 미립자에 일차적으로 니켈층을 도금하고, 또한 이의 산화 방지 및 통전 신뢰성 향상을 위해 이차적으로 금층을 도금하는 이중 코팅 구조로 제조되고 있다. 따라서 이러한 코아 고분자 재료를 니켈층으로 코팅하는 기술은 도전성 입자 제조의 핵심기술이라 할 수 있다. 그러나 이러한 코아 고분자 재료는 전기가 통하지 않는 절연체이기에 일반적으로 사용되는 전기도금 방법으로는 니켈층의 도금이 불가능하다. 따라서 전기를 통해 전자를 공급하는 전기도금 대신에 환원제를 사용하여 전자를 공급하는 무전해 도금법이 사용되어야 한다. 이러한 무전해 도금법에 의한 니켈도금은 일반적으로 뛰어난 내마모성, 내부식성, 광택, 자성 및 납땜성을 나타내어 현재 항공, 기계 및 전자산업계에서 널리 이용되고 있기에, 무전해 도금은 학계와 연구기관에 의해 깊고 체계적으로 연구되고 있다. 그러나 현재까지의 대부분의 연구는 기계, 전자 부품 및 전자회로 등의 코팅연구에 국한되어 가교 고분자 미립자와 같이 미세하고 표면적이 절대적으로 큰 기체에 대한 연구는 절대적

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdongok@hanwha.co.kr

으로 부족한 실정이다.

이 부문에 있어 과거에 행해졌던 주요 연구들을 살펴보면, 우선 Hagiwara 등은¹⁴ 크롬산으로 에칭 처리한 7 μm 크기의 단분산 폴리스티렌 입자를 PEG 용액으로 봉공처리하고 two-step 전처리 방법, 즉 SnCl₂ 용액으로 민감화 과정을 실시하고 PdCl₂ 용액으로 활성화시킨 뒤, 이를 도금조에 먼저 잘 분산시키고 환원제(차인산나트륨)와 니켈용액(NiSO₄ · 6H₂O)을 분리하여 각 각 연속적으로 투입하는 방법(적하법)을 사용하여 무전해 도금을 실시하였다. 이때 도금면의 상태가 사용 착화제의 종류에 따라 많은 영향을 받음을 관찰하였고 또한 분산을 위해 투입한 양이온 계면활성제에 대해서도 영향을 받음을 관찰하였으나, 전처리 조건 변화 및 도금조건(온도, pH 등)의 변화에 따른 여러 가지 도금 현상 변화에 대해서는 관찰하지 못하였다.

Motizuki 등은¹⁵ 5~7 μm 크기의 단분산 폴리스티렌 입자를 위와 같은 two-step 전처리 과정을 거쳐 환원제(차인산나트륨)와 니켈용액(NiSO₄ · 6H₂O)을 적하법으로 투입하여 무전해 도금을 실시하는 과정에서, 민감화 과정 및 활성화 과정의 SnCl₂ 용액 및 PdCl₂ 용액의 농도변화에 따른 도금면의 변화를 관찰하였으며, 각각 0.1, 0.05 g/L의 농도에서 최적의 결과를 관찰하였으며, 또한 계면활성제의 첨가, 도금조의 pH 및 온도조절 및 착화제 변경 연구를 통하여 균일한 도금면을 위하여 pH=4~6 사이에서 암모늄 아세테이트를 착화제로 사용하는 것이 도움이 된다는 결론에 도달하였다.

그러나 본 연구를 통해 단분산 가교 고분자 미립자의 무전해 도금에 있어서는 위에서 밝힌 여러 가지 요인 이외에도 전처리 과정과 도금 과정에서의 미묘한 조건변화가 도금 속도나 도금 면의 균일성에 많은 영향을 미치는 것을 관찰하였다. 따라서 이 논문에서는 HDDA 가교 고분자 미립자의 무전해 니켈도금시 1) 전처리 조건(봉공처리, acceleration)변화, 2) 도금 온도 변화, 3) 도금 pH 변화, 및 4) 도금 초기 pH 조절 등에 따른 도금 속도, 도금면의 상태 및 도금 재현성에 관해 연구하였다.

실 험

시약 및 재료. 단분산 가교 고분자 미립자의 합성과 이의 무전해 니켈도금에 사용된 주요 시약들은 앞서 발표된 논문¹⁶ 사용된 것과 동일하다.

고분자 중합반응. 무유화제중합에 의한 PMMA 시드 고분자 미립자의 합성 및 가교 중합반응은 앞서 발표한 논문¹⁷ 밝힌 과정을 그대로 실시하였으며 이번 무전해도금 연구에는 평균직경 4 μm의 가교 고분자 미립자가 사용되었다.

무전해도금. 가교 고분자 미립자의 무전해 도금 방법은 일부 문헌을 통해 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁸ 이번 연구에서는 Table 1에서와 같이 우선 NaOH 용액으로 가교 고분자 미립자의 표면 에칭을 실시하여, 중합반응 중에 도입되어 가교 고분자 미립자 표면에 남아있던 PVA를 제거함과 동시에 요철구조를 도입하고, 이후 PEG-1000을 사용한 conditioning과정, SnCl₂를 사용한 민감화 과정, PdCl₂를 사용한 활성화 과정 및 10% HCl 용액을 이용한 acceleration과정 등의 전처리 과정을 거친 5 g의 가교 고분자 미립자를 Figure 1과 같

Table 1. Pretreatment Process for Electroless Ni Plating

Etching (70 °C, 4 hrs)
NaOH : 40 g/1000 mL
↓ rinse
Conditioning
PEG-1000 (3 min, 1 g/500 mL)
↓ rinse
Sensitizing
SnCl ₂ (3 min, 2 g/100 mL)
↓ rinse
Activation
PdCl ₂ (3 min, 1 g/1000 mL)
↓ rinse
Acceleration (10% HCl sol.)
↓ rinse

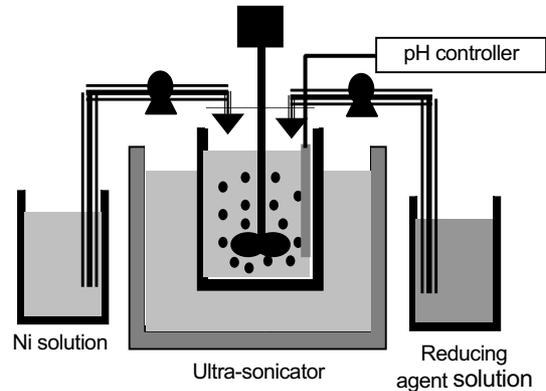


Figure 1. Schematic of the electroless Ni plating apparatus.

Table 2. Electroless Plating Bath Composition and Conditions

Dispersion Solution
H ₂ O : 850 g
PVP(K-30) : 0.1 g
Dodecyltrimethylammonium bromide : 0.1 g
Lead(II) nitrate : 0.001 g
Dropping Solution A
Nickel(II) sulfate : 1 mol
Glycine : 1 mol
Dropping Solution B
Sodium hypophosphite : 3 mol

이 pH와 온도가 조절되는 초음파(42 KHz, 135 W) 도금조에 투입하여 잘 분산시키고, 이에 Table 2에 나타난 바와 같이 A용액(니켈용액) 및 B용액(환원제)을 연속적으로 1 mL/min의 속도로 투입하는 방법으로 무전해 니켈도금을 실시하였다.

무전해도금 속도의 측정. 도금조에서 일정 시간 간격으로 도금된 가교 미립자를 샘플링하여 완전히 건조시킨 후 0.2 g을 취하여 2 mL의 질산에 녹인 다음 20 mL의 증류수를 첨가하여 희석시키고

이를 0.8 μm 폴리카보네이트 멤브레인 필터를 사용하여 가교 고분자 미립자를 회수하고 건조한 후 무게를 측정하여 도금 입자에서 도금된 니켈이 차지하는 무게분율을 측정함으로써 도금 속도를 측정하였다.

결과 및 토론

PEG Conditioning의 영향. 이번 무전해 니켈도금 연구에 사용된 가교 고분자 미립자는 PMMA 시드입자에 가교 단량체인 HDDA를 흡수시켜 중합한 것으로 표면에 무전해도금에 필요한 촉매화 처리를 하는데 도움이 되는 실란, 아민 등의 작용기가 없는 상태이다. 따라서 이와 같은 상태에서 가교 미립자 표면에 무전해도금을 위한 촉매화에 필요한 Pd를 많이 흡착시키기 위해서는 Sn을 먼저 붙여주는 민감화 과정이 필요하고, 또한 이를 위해서 가교 미립자의 표면을 에칭하고 conditioning 처리하는 과정이 많은 도움이 된다고 알려져 있다.¹⁹ 이번 연구에서는 이러한 conditioning 처리를 위해 PEG-1000을 사용하여 무전해도금에 미치는 영향을 조사하였고, 도금결과는 conditioning 처리를 하지 않은 경우 Figure 2(a)와 같이 일부 가교 미립자의 표면이 완전히 도금되지 않는 경우와, 또는 Figure 2(b)와 같이 균일하게 도금되지 않는 경향을 보였다. 또한 Figure 3에서와 같이 도금속도에서도 conditioning에 의한 많은 차이를 보여 가교 미립자의 표면에 균일하고도 고밀도의 Pd 촉매층이 형성되는데 있어서 PEG conditioning이 매우 큰 역할을 하는 것을 알 수 있다.

Acceleration의 영향. Figure 4에서는 전처리과정에서 PdCl₂ 처리 후 10% HCl 수용액으로 acceleration 처리한 과정이 무전해도금에 미치는 영향을 나타낸다. Acceleration 처리를 하지 않은 가교 미립자의 경우 그렇지 않은 미립자와는 달리 Figure 4(a)에서와 같이 상대적으로 grain size가 크고 extraneous deposition이 많이 발생하며, 또는 Figure 4(b)와 같이 표면에 균일한 도금이 이루어지지 않는 경향을 보여 Pd 촉매층이 상대적으로 덜 활성화되었음을 알 수 있다. 일반적으로 무전해도금에 있어서 Pd 콜로이드로 전처리를 하는 one-step 방법의 경우에는 SnCl₂ 및 PdCl₂ 용액으로 전처리를 하는 two-step 방법과 달리 전처리 과정에서 발생하여 Pd를 덮고 있는 각종 Sn염을 강산성 또는 강염기성 수용액으로 수세하여 제거하는 acceleration 과정이 필수적이라고 한다.¹⁸

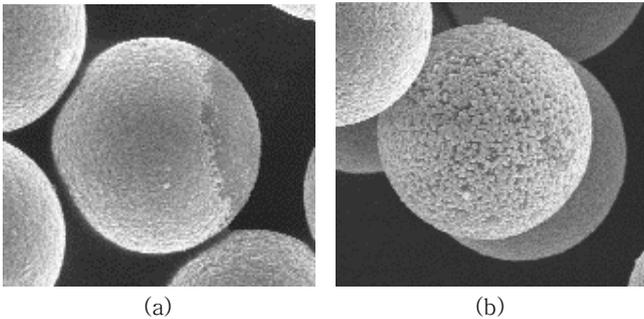


Figure 2. The SEM photographs of the electroless Ni plated PMMA/HDDA polymer particles without PEG conditioning treatment: (50 °C, pH=5, x15000 magnification).

그러나 가교 고분자 미립자의 경우 도금부하가 일반적인 기재에 비해 비교할 수 없을 정도로 크고 취급이 상대적으로 어렵기 때문에 전처리 각 단계마다의 완전한 수세가 이루어지기 힘들다. 따라서 본 연구에서와 같이 two-step 전처리 방법을 사용했을지라도 PdCl₂처리 후 각종 Sn염이 Pd 표면에 많이 남게 될 가능성이 커지고, 따라서 이러한 acceleration 과정이 도금결과에 많은 영향을 미치는 것으로 추정할 수 있다.

도금조 pH의 영향. 차인산 나트륨을 환원제로 사용하는 산성조 무전해 니켈도금에서는 일반적으로 pH가 증가할수록 도금 속도도 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁵ Figure 5는 이의 결과를 나타낸 것으로 pH를 4.5에서 5.5로 증가시킴에 따라 가교 미립자의 경우에도 무전해 니켈도금 속도가 증가하는 경향이 잘 관찰되었다. 그러나 도금면의 상태는 그다지 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다.

도금조 온도의 영향. 무전해 니켈도금에서의 온도상승은 pH의 경우와 마찬가지로 도금 속도를 증가시키는 효과를 나타낸다. Figure 6에서는 이의 결과를 나타낸 것인데 50 °C에서 60, 70 °C로 도금조의 온도가 올라감에 따라 도금 속도가 상승하는 것을 관찰할 수 있다. 다만 70 °C의 경우에는 60분 이후로 오히려 도금 속

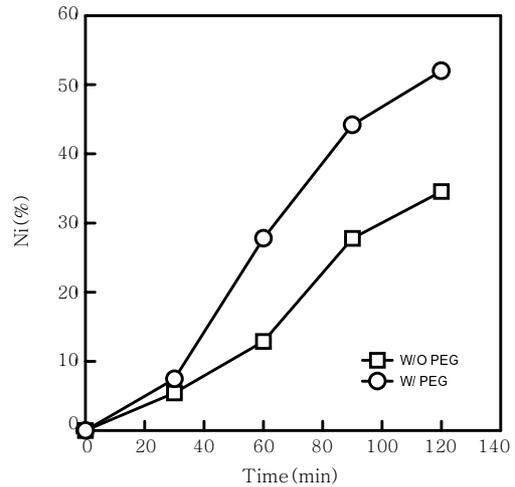


Figure 3. The PEG conditioning effect on the electroless Ni plating rate at pH=5, 50 °C.

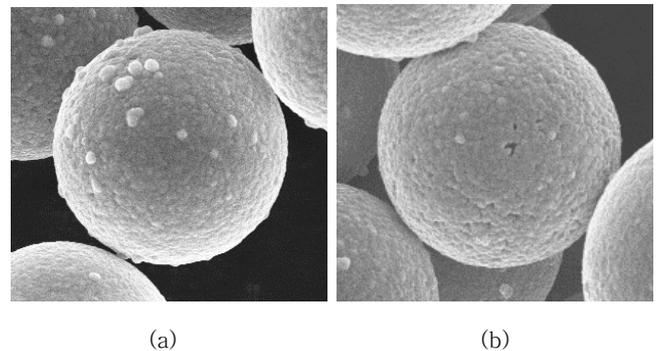


Figure 4. The SEM photographs of the electroless Ni plated PMMA/HDDA polymer particles without acceleration treatment: (50 °C, pH=5, x15000 magnification).

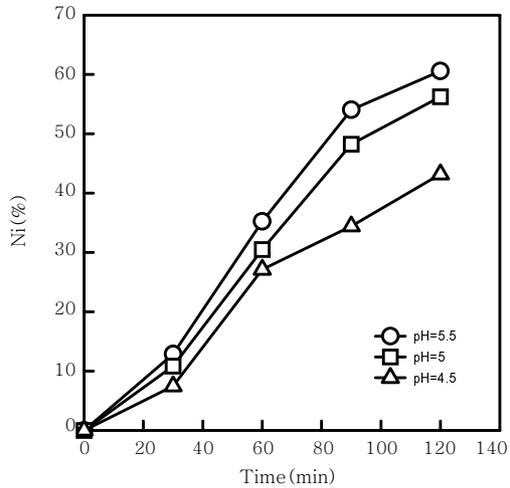


Figure 5. The pH effect on the electroless Ni plating rate at 60 °C.

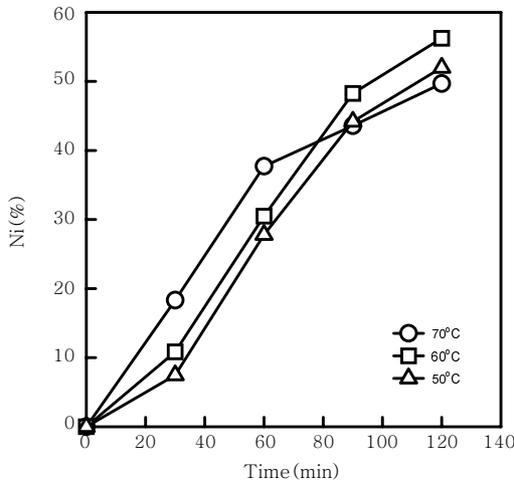


Figure 6. The temperature effect on the electroless Ni plating rate at pH=5.

도가 급격히 떨어졌는데 이는 도금과정에서 과부하로 인한 급격한 도금반응으로 도금조의 안정성이 깨어져서 침전물이 발생하여 더 이상 도금반응이 정상적으로 진행되지 않은 결과이다. 그리고 도금면의 경우에는 대체적으로 도금조의 온도가 낮을 경우 Figure 7에서와 같이 상대적으로 도금면이 매끄럽고 도금된 니켈의 grain size가 작아지는 경향이 관찰되었다.

초기 pH의 영향. 앞에서 보인 모든 무전해 니켈도금 연구결과는 도금초기의 도금조 pH를 도금 반응중의 pH와는 관계없이 항상 일정기간 동안 일정 값 이상으로 조절하여 무전해도금을 실시하였다. 본 연구에 의하면 균일한 도금면 및 실험의 재현성을 확보하기 위해서는 도금시의 초기 pH 값의 조절이 절대적으로 중요하였다. 즉 PEG conditioning 및 acceleration 등의 모든 조건이 만족된다 하더라도 도금초기의 pH 값의 조절에 실패하면 좋은 도금결과를 얻을 수 없었다. 구체적으로 이번 연구에 사용된 pH 조절 protocol은 Figure 8(a)와 같으며 도금초기 3분간 pH 6 이상이 되게 조절하였다.

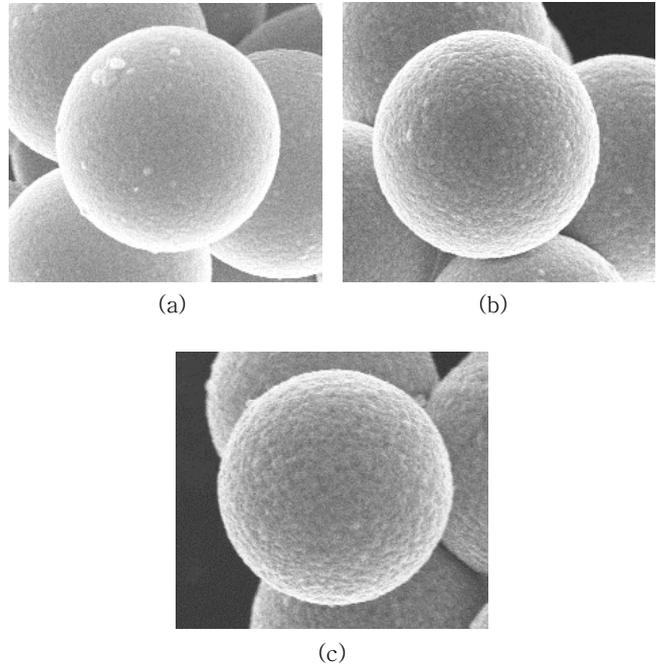


Figure 7. The SEM photographs of the Electroless Ni plated PMMA/HDDA polymer particles with temperature at pH=5. (a) 50, (b) 60, and (c) 70 °C (x15000 magnification).

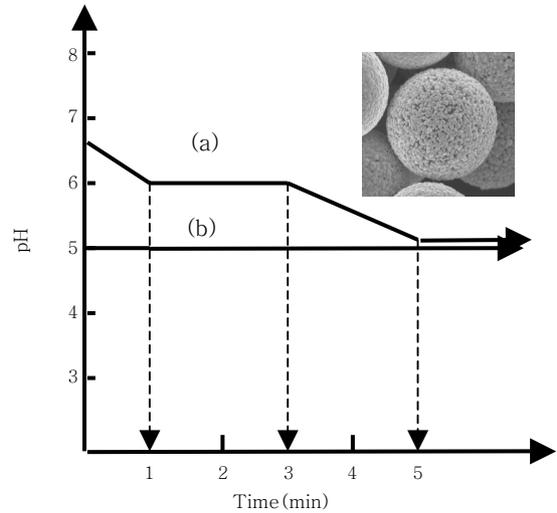


Figure 8. pH control protocol for the electroless Ni plating at 50 °C. (a) with initial pH control and (b) without initial pH control.

그러나 이러한 초기 pH조절 과정을 거치지 않고 Figure 8(b)와 같이 초기부터 도금반응의 pH 값으로 도금을 실시한 경우에는 Figure 8의 inset에 나타난 바와 같이 도금면이 불균일해지는 결과를 나타내었다. 따라서 가교 고분자 미립자의 경우와 같이 도금부하가 매우 큰 시스템에서는 도금조의 초기 pH 조절을 통해 초기 도금반응 속도를 일정 속도 이상으로 유지시켜주는 것이 균일한 도금 및 도금 재현성을 위해 바람직한 방법인 것 같다. 그러나 이를 위한 구체적인 임계 도금반응 속도는 보다 깊은 연구를 통해 밝혀져야 할 것이다.

결 론

이번 연구에서는 산성조에서 차인산나트륨을 환원제로 하는 무전해 도금법을 사용하여 직경 4미크론의 PMMA/HDDA 단분산 가교 고분자 미립자에 니켈층을 코팅할 시 전처리 조건변화, 도금조 온도 변화, 도금조 pH 변화 및 초기 도금조 pH 조절 등에 따라서 도금 속도, 도금면의 상태 및 도금 재현성을 관찰하였다. 전처리시 행해지는 PEG conditioning 단계는 균일한 도금면을 위해서 뿐만 아니라 전반적인 도금 속도에도 매우 큰 영향을 미쳤다. 그리고 가교 고분자 미립자의 기재 특성으로 인해 일반적으로 one-step 전처리 방법에서 사용되는 acceleration 방법을 이번 연구에 도입하여 균일한 도금면을 얻고 도금 재현성을 확보하는데 도움이 되었다. 일반적인 무전해 니켈도금에서와 같이 도금조의 pH 상승은 도금 속도의 증가를 일으켰고, 도금조의 온도 상승 또한 도금 속도의 증가를 유발하였으나, 이번 연구에 사용된 도금 시스템에서는 70 °C에서 침전물이 발생하여 도금 속도의 급격한 감소를 일으켰다. 따라서 이 문제 해결을 위해서는 향후 착화제 교체 및 안정제 투입 등의 후속 연구가 필요할 것이다. 또한 도금초기의 도금조 pH를 도금 반응 중의 pH와는 관계없이 일정기간 동안 일정 값 이상으로 조절하는 것이 균일한 도금면 및 도금 재현성 확보에 매우 중요하였다.

참 고 문 헌

1. I. Watanabe, T. Fujinawa, M. Arifuku, M. Fujii, and Y. Gotoh, *9th Int'l Symposium on Advanced Packing Materials*, 2004.
2. R. Joshi, *Microelectr. J.*, **29**, 343 (1998).
3. S. Chang, J. Jou, A. Hsieh, T. Chen, C. Chang, Y. Wang, and C. Hung, *Microelectron. Reliab.*, **41**, 2001 (2001).
4. M. Rizvi, Y. Chan, and A. Sharif, *Solder. Surf. Mt. Tech.*, **17**, 40 (2005).
5. G. Sarkar, S. Mridha, T. Chong, W. Yuen, and S. Kwan, *J. Mater. Process. Tech.*, **89**, 484 (1999).
6. Y. Chan and D. Luk, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 1185 (2002).
7. Y. Chan and D. Luk, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 1195 (2002).
8. Y. Wu, M. Alam, Y. Chan, and B. Wu, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 295 (2004).
9. A. Seppala and E. Ristolainen, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 639 (2004).
10. M. Uddin, M. Alam, Y. Chan, and H. Chan, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 505 (2004).
11. J. M. Goward, D. C. Whalley, and D. J. Williams, *Microelectron. Reliab.*, **37**, 55 (1995).
12. D. C. Whalley, S. H. Mannan, and D. J. Williams, *Assembly Autom.*, **17**, 66 (1997).
13. C. N. Oguibe, S. H. Mannan, D. C. Whalley, and D. J. Williams, *IEEE Compon., Part B*, **21**, 235 (1998).
14. K. Hagiwara, J. Watanabe, and H. Honma, *Plating & Surface Finishing*, April, p. 74 (1997).
15. I. Motizuki, K. Izawa, J. Watanabe, and H. Honma, *Trans. IMF*, **77**, 41 (1997).
16. D. O. Kim, J. H. Jin, W. I. Shon, and S. H. Oh, *Polymer (Korea)*, **30**, 332 (2006).
17. D. O. Kim, J. H. Jin, and S. H. Oh, *Polymer (Korea)*, **30**, 50 (2006).
18. C. D. Iacovangelo, *Plating & Surface Finishing*, Sept., p. 77 (1995).
19. B. J. Meehan, N. M. D. Brown, and J. W. Wilson, *Appl. Surf. Sci.*, **74**, 221 (1994).