

PZT무전해 니켈도금에 미치는 액조성의 영향

김 제 경* · 문 경 만**

Effect of solution composition on electroless Ni plating on PZT

J. K. Kim* · K. M. Moon**

〈 목 차 〉	
Abstracts	
1. 서론	3. 실험결과 및 고찰
2. 실험방법	3-1. 석출속도
2-1. 시험제작 및 전처리	3-2. 내식성
2-2. 도금조건과 장치	3-3. 밀착력치는
2-3. 석출속도, 내식성시험 및 표면관찰과 밀착력 시험	4. 결론
	※참고문헌

Abstract

It is well known that electroless plating is the desirable surface treatment method which is being widely used to all kinds of material such as requiring corrosion resistance, wear resistance and conductivity, especially nonconductivity materials' surface plating. However, it is suggested that there are some problems that must be solved, for example, rate of plating, corrosion resistance, thickness of plating film etc. Therefore in this paper, when electroless nickel plating was performed on the PZT($\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$) with varying of solution composition such as NaOH, and $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, the effect of the rate of plating and corrosion resistance were investigated.

* 일본 동경공업대학교 금속공학과 박사과정

** 한국해양대학교 이공대학 재료공학과

1. 서 론

1950년 Brenner와 Riddle이 차아인산 나트륨(Sodium Hypophosphite)를 환원제로 사용하여 니켈-인(Ni-P)합금 도금방법에 대한 특허를 발표한 이후 여러 가지 금속원과 환원제를 사용하는 무전해 도금방법이 개발되어 사용되고 있다.¹⁾ 무전해 도금에서는, 환원제의 산화반응에 대해 촉매활성인 핵을 부여하면 전기를 통하지 않는 유리, 세라믹, 플라스틱과 같은 소재에 대해서도 도금이 가능하며, 전류 분포의 영향이 없기 때문에 복잡한 형상의 부품에 대해서도 균일한 도금이 가능하다는 특징이 있다. 예를 들면 전자기구류의 중요부품인 박막 저항체는 종래 주로 진공증착, 스퍼터링 등의 건식법으로 만들어져 왔다. 그러나 건식법으로는 양산에 문제가 있고 코스트가 높은 단점이 있다. 그렇지만 무전해 도금 등의 습식법에 의하면 저코스트로 양산이 가능한 장점이 있기 때문에 저항막 등의 기능성 도금을 습식법으로 제작하기 위한 실험이 계속되고 있다. 현재에는 균일한 강도, 균질한 피막, 막의 기계적 강도, 내식성 등의 여러 가지 성질을 동시에 갖춘 금속막을 얻기 위해 계속 연구되고 있다. 최근에는 욕조성 및 용액온도 등을 변수로 피막의 물성을 콘트롤 하기 위해 여러 가지 연구가 진행중이다.²⁾ 그리고, 무전해 도금에서 얻을 수 있는 금속 피막도 다양화되어 니켈 및 코발트기 합금도금에서는 다원화에 의해 고기능성 피막의 연구개발이 진행 중에 있으며 무전해 동도금에서는 고속도·고품질화를 목표로 한 연구가 진행되고 있다. 그리고 귀금속도금이나 동도금에서는 종래와는 다른 환원제를 사용한 새로운 도금 방식의 무전해 도금이 개발되어 세라믹 기판상의 무전해 도금도 그 개발이 기대되고 있다.³⁾ 그러나, 이와같은 무전해 도금의 석출금속의 기계적 성질은 대부분이 도금욕의 조성에 의해 좌우되며 현재도 석출금속의 물성향상을 위한 여러 가지 도금욕 개발이 진행중이다.

한편, 초음파 진동자로 사용되는 압전소자인 PZT($\text{PbZr}_{0.5}\text{TiO}_3$)세라믹이 고전압 인가에 의해서 석출금속의 공식발생으로 인한 내식성 저하로 수명이 단축되는 사례가 보고 되고 있다. 본 연구는 PZT세라믹에 무전해 도금을 할 경우, 니켈금속의 석출속도와 내식성에 미치는 영향 등에 대해서 도금욕의 조성의 변수와 전자현미경의 표면관찰 등에 대해서 연구 고찰하여 보았다.

2. 실험방법

2. 1 시편제작 및 전처리

본 실험에서는 emery paper No.2000에서 연마한 직경 20.5mm, 두께 2.3mm인 원형의 PZT 세라믹을 사용하였다. 시편의 전처리 과정으로 증류수로 표면세척 후, 초음파세척을

하였고, 아세톤으로 탈지 하였으며 마지막으로 증류수에서 다시 세척하였다. 그후 상온의 SnCl₂ 96g/ℓ + HCl 56ml에서 5분간 Sensitizing처리를 하였으며 수세후 80℃의 PdCl₂ 0.1g/ℓ + HCl 0.1ml 에서 1분간 Activating처리를 하였다. 전처리과정은 Fig. 1와 같다.

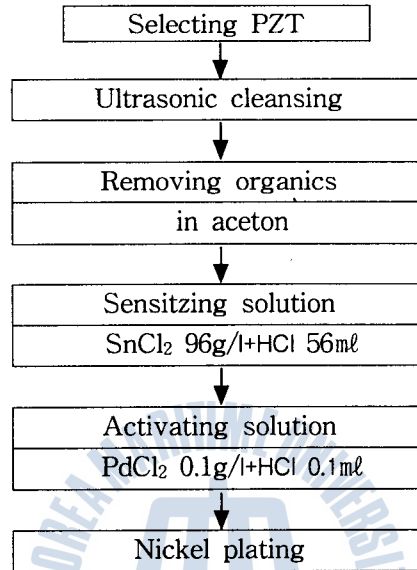


Fig. 1 Process of Electroless Nickel plating

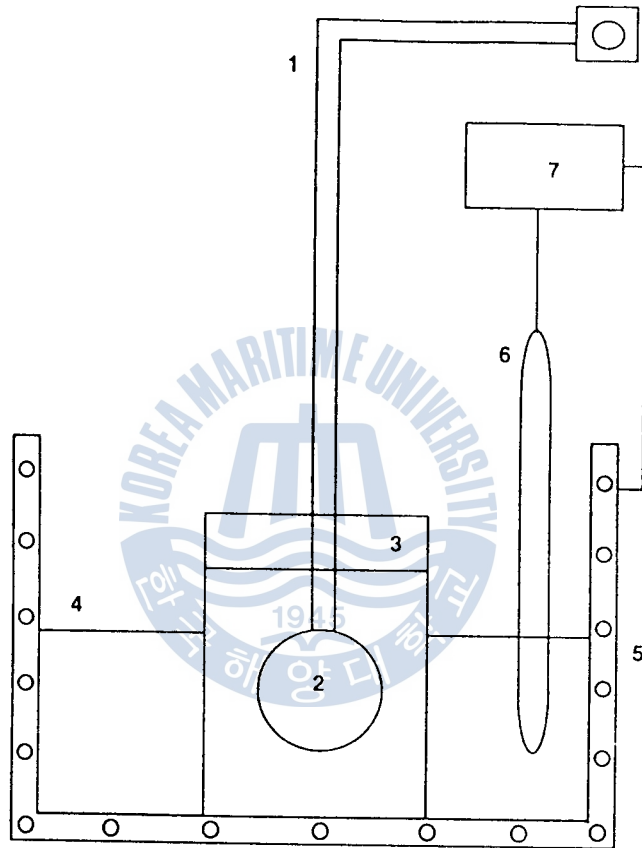
2. 2 도금조건과 장치

도금욕의 액조성은 Table. 1과 같으며 NaOH, Glycine(H₂NCH₂COOH)의 첨가량을 변수로 하여 각각의 욕조성에서 도금하였다.

Table.1 Plating bath condition

Species or component	Basic composition	Variable composition
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30g/ℓ	-
NaPH ₂ O·H ₂ O	30g/ℓ	-
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ ·2H ₂ O	15g/ℓ	-
CH ₃ COONa·3H ₂ O	5g/ℓ	-
NaOH	3g/ℓ	1, 2, 3, 4, 5, 6 g/ℓ
Glycine	14g/ℓ	2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23 g/ℓ

그리고 욕조성에 사용한 약품은 모두 1급(EP) 시약을 사용하였다. 테프론제인 시편 지지대를 사용하였으며, 도금욕조는 자동온도조절장치(0~110℃)가 부착된 항온조를 사용하여 항온조내의 온도를 $90 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 유지시키면서 도금액의 용량은 100ml로 하여 일정시간 도금하였다. 실험장치의 개요도는 Fig. 2와 같다.



- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1) Specimen holder | 5) Heater |
| 2) Specimen | 6) Thermometer |
| 3) Plating bath | 7) Temperature controller |
| 4) Water bath | |

Fig.2 The Experimental apparatus

2.3 석출속도, 내식성시험 및 표면관찰과 밀착력 시험

무전해 도금은 여러 가지 종류가 있으나 크게 산성용액과 알칼리성 용액으로 나눌 수 있다. 도금액이 산성용액인 경우는 pH 4정도까지는 니켈이온의 환원전위는 거의 일정하지만

그 이상 즉, pH 4-8구역에서는 큰 차이가 생긴다. 따라서 본 실험의 도금액은 NaOH 첨가량 1g/l 인 경우의 pH≒4에서, 6g/l 의 pH≒6범위이며 그 사이에서의 석출속도와 내식성 시험을 하였다. 석출속도는 도금시간을 1시간동안 하여 그 도금시간과 시편의 도금 전·후의 무게차를 전자저울(ER-182A)을 사용하여 측정하였다. 그리고 내식성 시험은 각 시편을 1cm²만 노출되도록 에폭시 수지로 피복한후 3%NaCl용액에 48시간동안 침지하였다. 그리고 그 시간 동안의 전위변화를 포화카로멜전극을 기준전극으로 하여 고정항 전위차계(HUKUTO HE-104)로 측정하였다. 그리고 전위가 가장 낮은 것과 높은 것, 그리고 그 중간의 것을 선택하여 Potentiostat(HA501-G)를 사용하여 X-Y기록계(XYR-2B)로 분극곡선을 측정하여 내식성을 조사하였다.⁴⁾ 또한 주사전자현미경(SEM, JSM-360CF)을 사용하여 석출금속의 표면을 관찰하였다. 그리고 밀착력 시험은 아세톤으로 표면탈지 후 도금면에 1cm²의 면적으로 납땀을 한 후 Pull Tester(Imada Co.)를 사용하여 L자 인장법으로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 석출속도

도금후의 석출금속의 기계적 특성은 도금욕의 조성에 의해 크게 좌우된다. 무전해 도금의 경우는 여러 가지 기능을 가진 성분이 첨가되는데 예를들면, 환원제, pH조정제, 완충제, 착화제, 안정제 등이 사용되고 있으며 이러한 성분은 도금액의 수명연장, 환원제의 효율향상이 주목적이다. 따라서 본 실험에서는 도금액의 성분에 중점을 두고 그 성분변화에 따른 영향을 고찰하였다. 일반적으로 무전해 니켈도금에서는 소지상에 니켈이 석출하면서 다량의 수소가스가 발생하고 동시에 착체를 형성하지 못한 니켈 이온이 수산화니켈로의 침전 등의 반응이 일어나게 된다. 이러한 현상이 많아질수록 석출속도에 영향을 미치게 된다.

Fig. 3은 NaOH 조성변화에 대한 석출속도를 나타내고 있다. NaOH의 첨가량이 많아질수록 석출속도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

이는 NaOH의 첨가량이 증가할수록 pH는 증가하게 되는데, 이때의 니켈의 환원전위와 차아인산이온의 산화전위와의 전위차가 커져서 니켈의 석출속도가 증가하는 것으로 생각된다.⁵⁾ 그리고 산성도금액인 본 연구의 도금욕액에서는 NaOH의 첨가량이 6g/l 이상에서는 도금욕의 자기분해가 심하였고, 도금이 되지 않는 등 불안정하였다.

그런데, 보통 구연산 나트륨, 아세트산 나트륨, 그리신 등은 pH 완충제, 촉진제, 착화제 등의 기능을 하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 즉 pH 4에서는 니켈이온의 차아인산 나트륨에 의한 반응 구동력은 약 500mV이나 pH 6부근에서는 600mV정도로서 약 100mV의 차가 생기는데 이것이 니켈이온의 석출 구동력의 차가 되므로 석출속도가 달라지는 것으로 생각된다.⁷⁾ 도금욕이 산성일 경우 착화력이 약한 유기첨가제를 사용할 경우 일정 농도까지는 석

출속도를 증가시키지만, 그 이상에서는 석출속도를 감소시킨다. 또한 2종류이상의 유기첨가제를 사용함으로써 한쪽의 유기첨가제에 의해 억제된 도금속도를 개선시킬 수 있다.⁸⁾ 일반적으로 무전해 니켈도금욕을 장시간 사용할 수 있는 조성은 니켈염, 차아인산 나트륨의 기본 조성외에 그리신과 유기염을 포함하는 것이 유리하다. 왜냐하면 산성액에서는 니켈이온은 침전하기 어려우나 차아인산 나트륨이 환원작용을 하면서 아인산 이온이 되고

이것이 축적되어 아인산 니켈로 침전될 가능성이 있으므로 도금액의 수명연장의 목적으로 그리신과 유기염이 사용되고 있다. 따라서 이러한 유기화합물의 첨가량이 석출속도에 미치는 영향을 아는 것은 중요하다.

따라서, 본 실험에서는 구연산 나트륨, 아세트산 나트륨 외에 그리신의 영향을 알아보기 위해 비교적 도금용액이 안정되는 NaOH 3g/l에서 그리신을 2g/l에서 23g/l까지 순차적으로 증가시키면서 석출속도에 미치는 영향을 고찰하여 보았다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 그리신의 첨가량이 8g/l에서 석출속도가 최대가 되는 즉 구연산-아세트산의 안정된 니켈 착체가 형성된다는 것을 알 수 있었다.⁹⁾

3. 2 내식성

일반적으로 무전해 도금에서는 석출금속의 인 함유량에 따라 내식성은 향상된다. 이 원인은 인 함유량이 많을수록 표면의 활성이 저하되기 때문에 부식전위가 상승함과 동시에 부식전류는 감소하여 내식성은 증가하게 된다. 그리고 인 함유량의 증가에 따라 비정질이 이루어지며 이 비정질의 균일한 조직이 표면에서의 국부부식을 억제할 뿐만 아니라 또한 석출금속중의 니켈의 부식으로 인해 표면에서 인의 농도가 증가하게 되면 이것이 내식성 보호피막으로 작용하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

Fig. 4는 NaOH첨가량에 따른 부식전위의 변화를 나타낸 것이다.

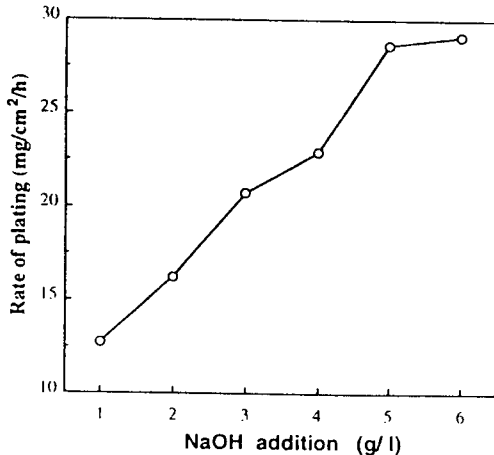


Fig.3 Variation of rate of plating as a function of NaOH addition

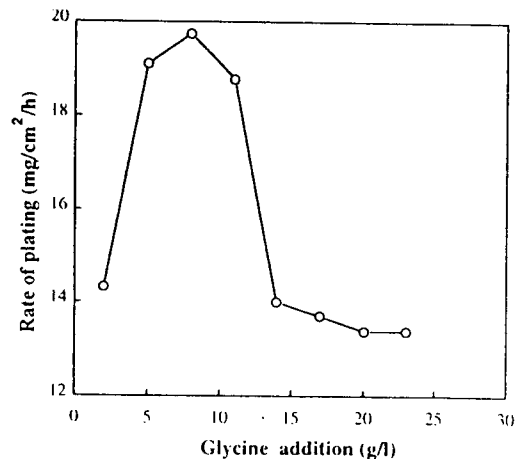


Fig.4 Variation of rate of plating as a function of NaOH addition

그림에서 알 수 있듯이 NaOH 첨가량이 많을수록 부식전위는 저하하고 NaOH 첨가량이 적을수록 부식전위는 귀방향으로 이동하는 사실을 알 수 있었다. 따라서 NaOH 첨가량이 증가할수록 석출속도는 증가하나(Fig. 3 참조) 상대적으로 인의 석출량은 저하하여 내식성은 저하하는 것으로 사료된다.¹¹⁾

그러나 침지시간에 대한 자연전위의 변화만으로 금속피막의 내식성을 속단하기는 어려우므로 본 실험에서는 Fig. 6와 같이 내식성의 관계를 재차 확인하기 위하여 부식전위로부터 5mV/sec의 스캔 스피드로 양극분극 시험을 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 일정전류에 대한 전위값이 NaOH 첨가량이 적을수록 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 NaOH첨가량이 적을수록 석출속도는 저하하며 부식전위는 상승하고 내식성은 증가한다는 사실을 알 수 있었다.

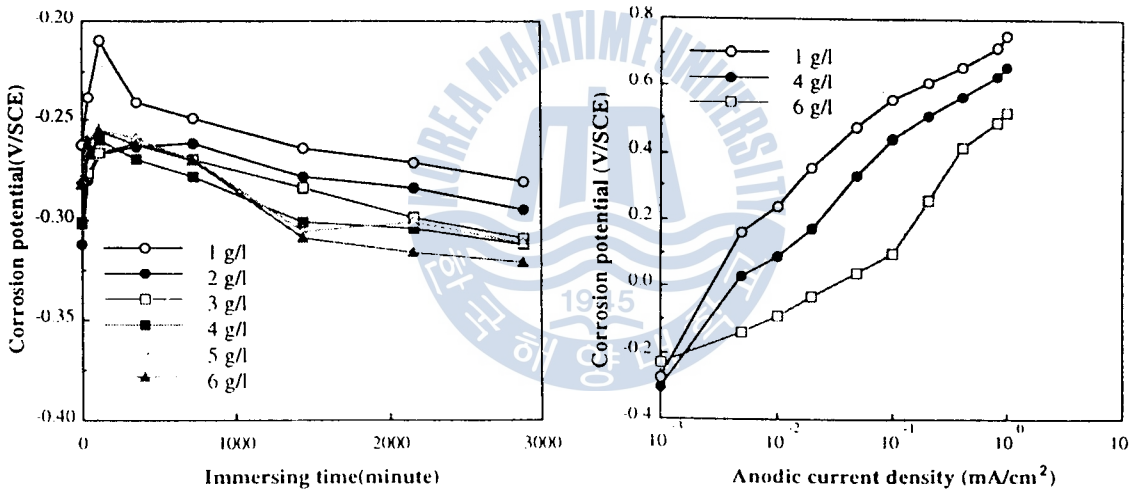
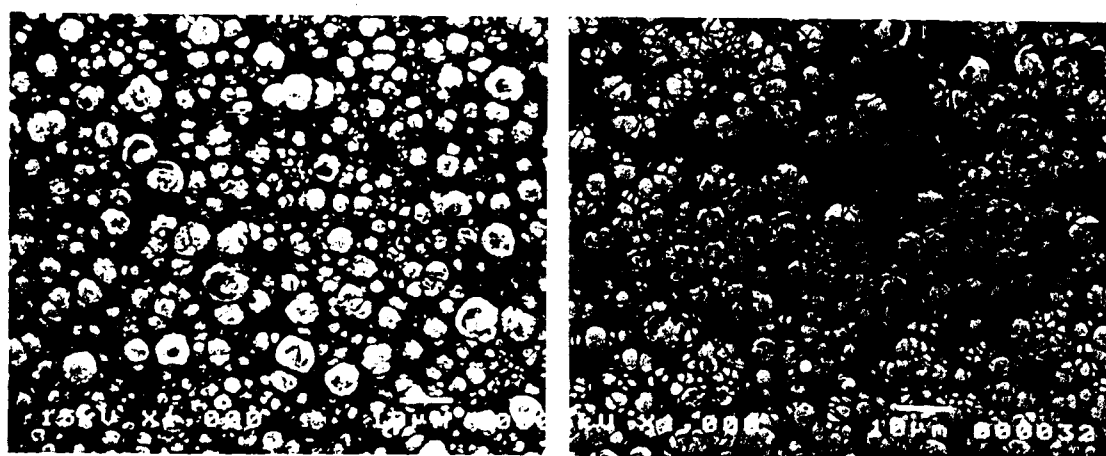


Fig.5 Variation of corrosion potential according to NaOH addition as a function immersed time in 3% NaCl solution

Fig.6 Variation of anodic polarization curves as a function of NaOH addition in 3% NaCl solution

Fig. 7은 NaOH 첨가량과 도금시간의 변수에 따른 표면의 SEM사진이다. NaOH첨가량이 1g/l가 6g/l보다 핵생성이 미세하고 치밀하다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 핵생성이 미세할수록 내식성은 우수하고 석출속도는 저하한다는 사실을 전술한 결과와 종합적으로 평가하여 알 수 있었다.

Fig. 8은 그리신 첨가량변화에 따른 전위변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 그리신의 첨가량이 증가할수록 부식전위는 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 그리신 첨가량이 많을수록 내식성은 증가하는 경향을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 8에서 알 수 있듯이 첨가량에 대한 규칙성 있는 비례관계라고 단언하기는 어려웠다.



(a) NaOH(2g/l)

(b) NaOH(6g/l)

Fig.7 SEM photographs of deposited surface as a function of NaOH addition

그리고 Fig. 9는 이들의 관계를 양극 분극곡선으로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 그리신의 첨가량이 많을수록 일정전류에 대한 높은 양극분극 전위값을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 그리신의 첨가는 내식성 향상에 도움이 된다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 그리신의 첨가에 따라 내식성이 향상되고 있음을 알 수 있었으나 석출속도는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 그리신 첨가량이 8g/l에서 최대치를 나타내었다. 결국 그리신의 첨가는 내식성을 증대시키지만 지나친 첨가량은 역으로 석출속도를 저하시킨다는 사실을 알 수 있었다.

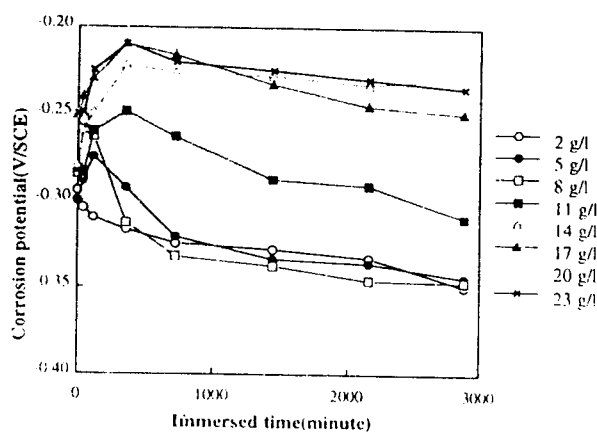


Fig.8 Variation of corrosion potential according to Glycine addition as a function immersed time in 3% NaCl solution

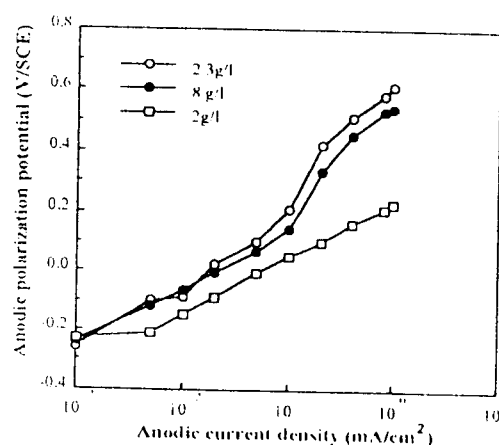
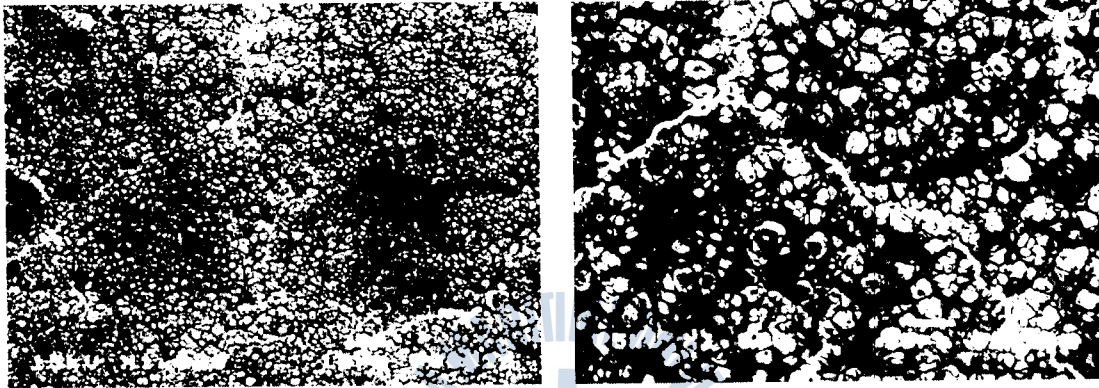


Fig.9 Variation of anodic polarization curves as a function of Glycine addition in 3% NaCl solution

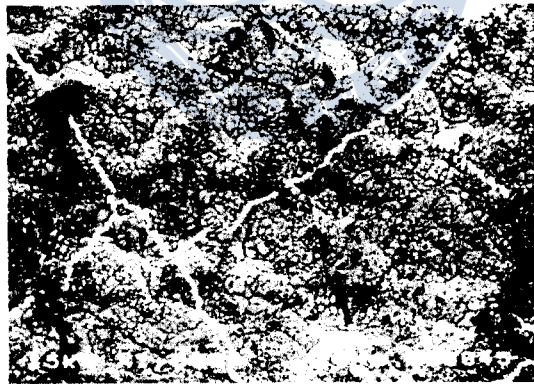
Fig. 10은 그리신 첨가량 변화에 따른 SEM 사진을 보여주고 있다.

그리신 첨가량 $2\text{g}/\ell$ 와 $8\text{g}/\ell$ 의 경우를 비교하여 보면 $8\text{g}/\ell$ 의 경우가 비교적 핵생성 입자의 크기가 컸음을 알 수 있으며 $23\text{g}/\ell$ 의 경우는 미세한 입자가 하나의 군체를 이루는 양상을 띄고 있고 있음을 알 수 있다.



(a) Glycine($2\text{g}/\ell$)

(b) Glycine($8\text{g}/\ell$)



(c) Glycine($23\text{g}/\ell$)

Fig.10 SEM photographs of deposited surface as a function of Glycine addition

3.3 밀착력

통상 유기염을 첨가제로 사용하는 목적은 석출금속의 내부응력을 감소시켜 밀착력을 향상시키기 위함이다. Fig. 11은 그리신의 첨가에 따른 밀착력의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 그리신의 첨가량이 증가할수록 밀착력도 증가하는 경향을 보였으며 4시간의 경우가 1시간의 경우보다 밀착력이 우수하였다. 이것은 그리신의 첨가량이 많을수록 석출금속의 내부 응력을 감소시켜 밀착력을 향상시키는 것으로 사료된다.¹²⁾

그리고 흥미있는 사실은 NaOH첨가의 경우에는 첨가량이 증가할수록 석출속도는 증가하나 역으로 밀착력은 저하하였다. 그러나 그리신의 첨가의 경우에는 석출속도가 안정된 값을 유지하면서도 밀착력이 우수한 결과를 나타내었다

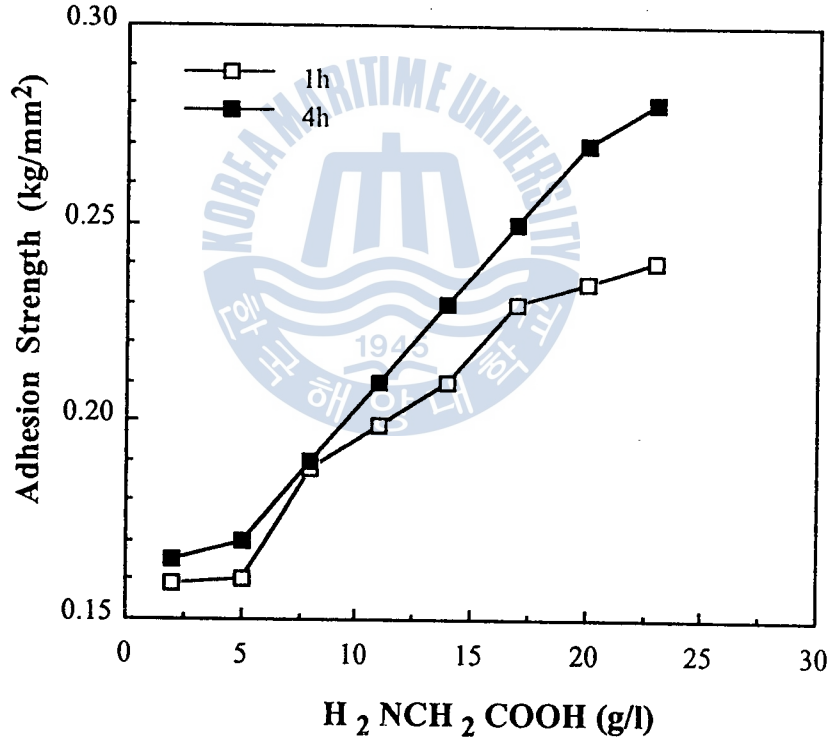


Fig. 11 Variation of adhesion strength as a function of H₂NCH₂COOH addition

4. 결 론

압전재료로 사용되는 PZT세라믹에 무전해 니켈도금을 하였을 경우 니켈금속의 석출속도와 내식성에 미치는 영향 등에 대해서 도금액 조성의 변화와 표면의 SEM사진 관찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. NaOH는 첨가량이 많을수록 석출속도는 증가하였지만, 내식성은 감소하였다.
2. 그리신은 첨가량이 증가 할수록 내식성은 향상되었다. 그러나 석출속도는 8g/l에서 최대치를 나타내었다. 따라서 석출속도와 내식성을 동시에 만족하기 위해서는 본 실험의 결과, NaOH 3g/l의 경우 그리신 8g/l가 이상적인 값으로 사료된다.
3. SEM사진의 분석 결과 핵생성이 미세할수록 내식성이 우수하였고 핵생성 크기가 클수록 석출속도는 증대하였으나 내식성은 저하하였다.
4. NaOH는 첨가량이 증가할수록 석출속도 역시 증가하나 밀착력은 역으로 저하하였으며 그리신은 첨가량이 증가할수록 밀착력도 증가하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) A. Brenner and G. E. Riddle, U.S. Pat. 2, 532, 283 (1950)
- 2) 驚野 : 無電解 めっきの特性と技能材料への應用, プレーティング, 10, 24 (1990)
- 3) 松田 均 : 金屬表面技術, 35, 359 (1984)
- 4) G. J. Shawhan, M. W. Bayes, B. Jackson : The Corrosion Performance of Electroless Nickel : IMF Conference, Manchester, England, (1983)
- 5) M. Paunovic ; Plating, 55, 1161 (1968)
- 6) 神戸徳茂 ; 無電解 めっき, 續書店, p.18 (1990)
- 7) W. M. Latimer : Oxidation potentials, 2nd ed. pp.340-348 (1952)
- 8) A. Brenner and C.H de Minjer ; Plating, 44, 1297 (1957)
- 9) Gutzeit, G. and E. Ramirez ; U.S. Patent 2, 658, 842 (1953)
- 10) 増田實二, 山田毎末, 久松敬弘 ; 金屬表面技術, 32, 410 (1981)
- 11) B. C. Bartlett. L. Cann. and J. L. Hayward, Plating, 168 (1969)
- 12) 岡村壽郎外 3名:無電解めっきの應用,續書店, p.51~52 (1991)

