

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 22, No. 4, Dec., 1989.

〈연구논문〉

Alumina Ceramics상의 무전해 Ni-W-B 도금에 관한 연구

유 능희* · 강 성균**

*중소기업진흥공단

**한양대학교 공과대학 재료공학과

A Study of the Electroless Ni-W-B Deposition on Alumina Ceramics

Nung Hee Ruy*, Sung Goon Kang**

*Small & Medium Ind. Promotion Corp.

**Department of Materials Engineering, Hanyang University Seoul 133-791.

Effects of bath composition on electroless deposition of Ni-W-B from sulphate solution were investigated in terms of deposition kinetics, electro resistivity and composition of deposit film. The microstructure and crystalline structure of the films were also studied using a scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The deposition rate increased linearly with increasing the concentration of nickel sulphate in bath solution, whereas the rate decreased with sodium citrate. The rate was also affected by sodium tungstate, which was maximum at the concentration of 0.06 M/l in sodium tungstate. The content of W in the deposit increased with increasing the sodium tungstate in bath solution, whereas the content of B decreased. On the contrary, sodium citrate had an opposite effect on the composition of W and B in the deposit. The crystal structure change the film from amorphous to crystalline nature by heat treatments was proved by the reduction of specific resistance and X-ray diffraction.

1. 서 론

일반 무전해 Ni 피막은 비정질이 되는 경우가 많고 그의 중요 요인은 환원제인 차아인산나트륨 또는 DMAB로부터의 P 또는 B의 혼입으로 알려져 있다.^{1, 2)} 일반적으로 비정질 금속의 전기저항은 결정금속에 비하여 현저히 높고 또 그 저항온도계

수도 매우 작다.³⁾ 비정질상태는 열역학적으로 불안정상태 이므로 열처리에 의하여 결정화될 수 있다. 한편 Ni 피막형성과정중 Mo· 또는 W를 공석시켜 P 또는 B의 함량을 감소시킴으로 결정화를 촉진시킬 수 있는데⁴⁾, 현재까지, 이러한 목적으로 금속을 Ni 피막에 공석시켜 결정화 시킨 예로는 무전해 도금이 있다. 그러나 내마모성 및 내열성이 Ni-P에

비해 훨씬 우수한 Ni-W에 W를 증착시켜 결정화 시키려는 Ni-W-B 3원 무전해도금에 대한 연구는 찾아보기 힘들었다.

본 연구에서는 비교적 저온과 저 pH에서 우수한 도금성을 나타내는 DMAB⁶⁾를 환원제로 Ni-W-B의 삼원계 무전해도금피막을 얻었고 nickel sulfate, sodium citrate와 sodium tungstate의 농도를 변화시켜 이들 성분이 도금속도, 피막의 조성, 전기비저항 등의 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 도금막의 성장속도는 무게중량법으로 측정하였으며 피막의 결정성 및 미세조직은 각각 X-선 회절분석기와 SEM에 의하여 조사하였다.

아울러 Ni-W-B 무전해도금층의 평균조성은 DCPES (D.C.Argon Plasma Emmision spectrometer)로 결정되었다.

2. 실험

2-1 시편

시편은 2-3 μ m 입도의 Al₂O₃ 분말에 4%의 SiO₂, 2%의 MgO와 CaO분말을 첨가 한 후 유기 바인더인 PVA와 가소제인 PEG를 잘 혼합하여 가압성형한 후 1,500°C에서 소결시켜 10×10×2mm크기의 사각판재로 만들었다.

2-2 전처리액과 도금액의 조성 및 사용조건

표 1은 본 실험에 사용된 전처리 액의 조성 및 사용조건을 나타내고 있다. 전처리 과정에서는 상온에서 일반적으로 에칭시간은 3분, 민감화(sensitizing) 및 활성화(activation) 처리의 시편

Table 1. Pretreatment Solution

	composition	dipping time	temp
Etchant	5% HF	3 min	room
Sensitizer	SnCl ₂ 10g/l - HCl10ml/l	5 min	temp.
Activator	PdCl ₂ 0.2g/l - HCl 2ml/l	5 min	

침적시간은 5분으로 하였다.

표 2는 본 실험의 Ni-W-B계의 기본 도금액으로서 60°C에서 사용되었으며 도금액의 조성 중 H₂SO₄는 pH 조절에만 이용되었다.

Table 2. Electroless Ni-W-B Solution

chemicals	concentration
Nickel Sulfate (NiSO ₄ · 6H ₂ O)	0.027M/l
Sodium Tungstate (Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O)	0.067M/l
Sodium Citrate (Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)	0.060M/l
DMAB (CH ₃) ₂ NHBH ₃)	0.050M/l
pH (adjusted by 3N H ₂ SO ₄)	7
Temperature	60°C
Plating time	60min

2-3 실험방법

Ni-W-B 피막 제조를 위해서 삼각플라스크를 이용하였으며 도금시 도금액의 증발로 인한 도금액의 성분 및 급격한 pH변화를 방지하기 위해 냉각콘덴서를 사용하였다. 도금 과정 중 시편이 플라스크 벽면에 접촉되지 않도록 나이론 망사를 사용하여 시편전체에 균일한 피막이 입혀 지도록 하였다.

도금액을 만드는 과정 중 텅스텐산 나트륨의 용해시 액의 pH 증가로 인한 니켈의 침전을 막기 위하여 sodium citrate, nickel sulfate, DMAB의 순서로 용해한 후 pH를 5로 조절하고 sodium tungstate를 용해하였다. 이때 도금액의 pH도 약 8로 상승되었으며 3N H₂SO₄ 용액으로 pH를 7로 조정할 수 있었다.

전처리 과정의 첫 단계인 에칭전후로 초음파 세척을 하여 표면의 불순물과 에칭에 의한 잔류 불화물의 양을 최소로 하였으며 민감화 처리와 활성화 처리 후에도 증류수로 세척하여 활성화액 및 도금액의 오염을 최소화하였다.

에칭 후 세정된 시편을 건조한 후 칭량하고 도금 후 다시 칭량하여 도금식출 속도와 피막두께를 구하였다. 도금시 표면의 니켈피막 성장 과정은 SEM

으로 피막층의 관찰되었고, 피막의 결정성 여부는 X-ray로 분석되었는데, 열처리에 의한 효과를 보기 위해 400°C에서 1시간 가열하였다.

한편 피막의 전기비저항에 미치는 열처리의 영향 및 피막 두께의 영향을 알아보기 위하여 2단계법에 의해 ASR(Automatic Spreading Resistance)을 측정하였다.

도금피막의 W와 B성분은 DCPES로 측정하였는데 텅스텐을 함유하는 비정질합금은 강한 내산성을 가지므로⁵⁾ 분석 전 30% HNO₃, 10% NaOH 용액에 교대로 침지하여 용해한 후 회석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 황산니켈의 영향

Fig. 1은 DMAB와 sodium citrate의 농도를 각각 0.05M/l, 0.06M/l로 일정하게 하고 황산니켈의 농도를 0.02M/l에서 0.06M/l까지 변화시키며 알루미늄상의 Ni피막 생성속도의 변화를 측정된 결과이다. 액 중의 Ni농도가 0.06M/l 이상에서는 액이 불안정해졌으며 수산화니켈 침전물이 생겼다. 니켈의 석출속도는 황산니켈의 농도가 0.02M/l일때 0.048mg/cm²/min, 0.04M/l일때는 0.076mg/cm²/min.이며

0.06M/l일때 0.12mg/cm²/min. 로 니켈 농도가 증가함에 따라 직선적으로 증가함을 알 수 있었다. 니켈 농도의 변화시 도금피막의 morphology가 Fig. 2에 나타나 있다. 이 직선적 관계는 알루미늄 소자 표면에 Ni이온이 공급되어 환원석출된 Ni피막층의 auto-catalytic효과에 의해 표면의 Ni 농도가 반응 속도를 지배하기 때문이다. 도금막에 두꺼우면 micro-crack이 발생한다고 알려져 있는데¹⁾ 본실험에서는 황산니켈농도가 0.05M/l 이상인 도금액에서 micro-

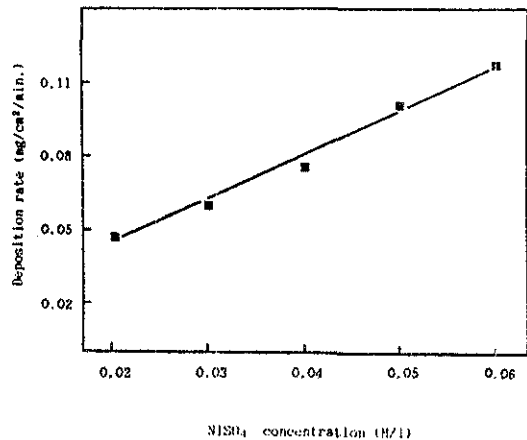


Fig. 1 Effect of nickel sulfate concentration on deposition rate of Ni-W-B alloy

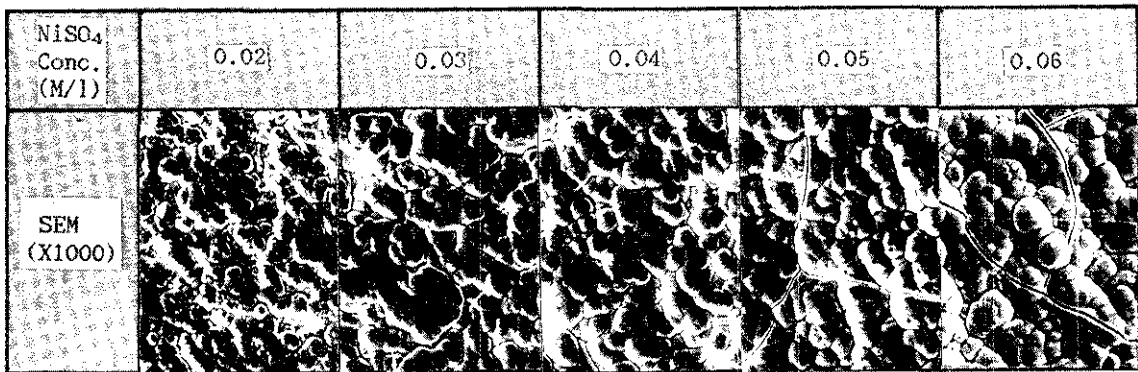


Fig. 2 Scanning electron microscopy of electrolessly deposited Ni-W-B particles

crack이 관찰되었다. 이는 도금속도가 빨라짐에 따라 표면에서의 Ni입자의 급속한 성장과 더불어 내부응력이 증가하였기 때문으로 생각되었다.

3-2 Sodium Citrate의 영향

도금욕을 황산니켈 0.027 M/l, pH=7, 온도 60°C로 고정하고 sodium citrate를 0.03M/l에서 0.2M/l까지 변화시키며 60분간 도금하였을 때 농도변화에 따른 석출속도와의 관계가 Fig. 3에 나타나있다. sodium citrate의 농도가 증가되면 Ni²⁺이온의 안정화에 의해 도금속도는 직선적으로 감소하여 0.2M/l이상에서는 도금이 이루어지지 않았다.

Fig. 4는 sodium citrate의 농도변화에 따른 Ni피

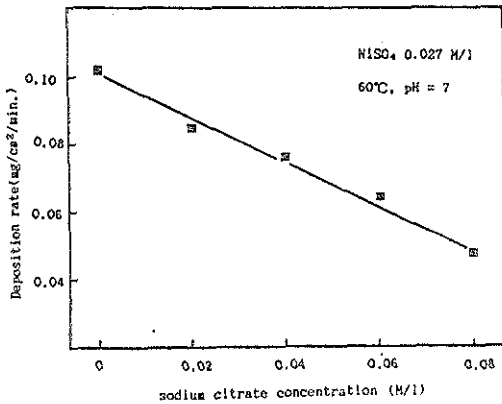


Fig. 3 Effect of sodium citrate concentration on deposition rate of Ni-W-B alloy.

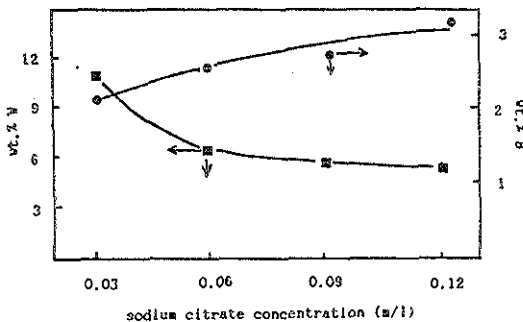


Fig. 4 Effect of sodium citrate concentration on deposition rate of Ni-W-B deposit.

막 중 W와 B의 농도변화를 나타내는 것으로 sodium citrate의 농도증가에 따라 피막 중 B의 양은 점차로 증가하였으며 W의 양은 감소하는 경향이 나타났다. 이는 피막 중 B의 양이 증가하면 W의 석출이 억제되어 B의 양과 W의 양의 합이 대체적으로 일정한 값을 갖는 것으로 보였다.

3-3 텅스텐산나트륨의 영향

Fig. 5는 기본조성에서 텅스텐산나트륨의 농도를 0.03M/l에서 0.11M/l까지 변화 시키면서 도금속도의 변화를 측정한 결과로 텅스텐산나트륨의 농도가 증가함에 따라 도금속도는 증가하여 0.06M/l에서 최대속도에 도달하였고 그 이상의 농도에서는 W가 Ni의 석출속도를 억제하는 것으로 나타났다. Fig. 6에는 텅스텐산나트륨 농도 증가에 따라 sodium citrate의 경우와 마찬가지로 환원제의 공급이 일정하므로 총석출량이 어느정도 일정하게 되기 때문으로 생각되었다. NaWO₄의 농도를 변화하면서 도금 피막의 결정성을 X-선으로 분석한 결과가 Fig. 7에 나타나 있는데 W의 농도가 증가함에 따라 broad한 background line이 없어져 Ni의 결정성이 증가하는 것으로 보였다. B의 함량 증가는 Ni의 결정화를 감소시키는데, W의 첨가로 B함량이 줄어들어 결정화가 향상되는 것으로 생각되었다.

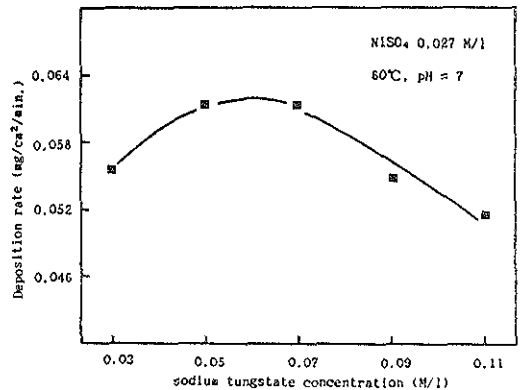


Fig. 5 Effect of sodium tungstate concentration on deposition rate of Ni-W-B alloy.

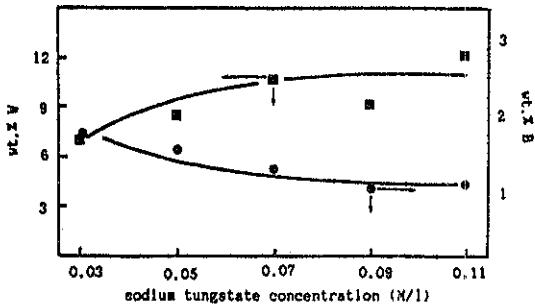
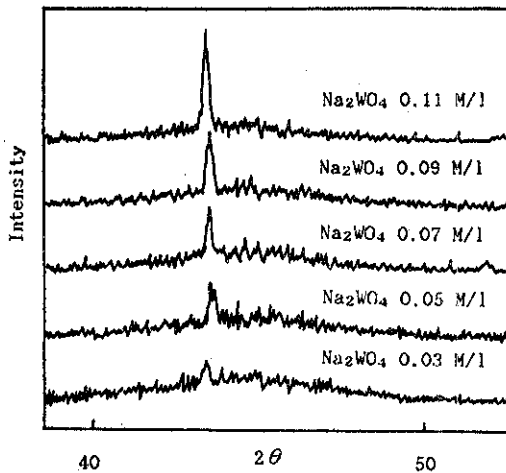


Fig. 6 Effect of sodium tungstate concentration on deposition of Ni-W-B alloy.



Bath composition : NiSO₄ 0.027M + C₆H₈(OH)(COONa)₃ 0.067M + Na₂WO₄ var + DMAB 0.05M, pH=7, 60°C

Fig. 7 Effect of sodium tungstate concentration on X-ray diffraction patterns

3-4 도금시간에 따른 니켈입자 성장 및 미세조직

Fig. 8은 기본욕에서의 도금시간에 따른 석출량의 변화를 나타낸 것으로 석출량은 시간에 따라 직선적으로 증가하였다. Fig. 9는 pH=7, 온도 60°C 기본욕에서 5분간 120분까지 도금시간을 변화시키며 니켈입자의 성장과정을 조사한 SEM 미세조직이다. 5분경과시 도금층의 형성이 미비하여 substrate인 알루미늄 미세구조가 나타나나 10분이후에서는 전형적인 무전해 Ni피막이 덮혀 알루미늄 표면은 노출되어 있지 않다. 이후 시간의 경과에 따라 결정입계가 뚜렷하게 형성 되었으며 결정입의 크기도 성

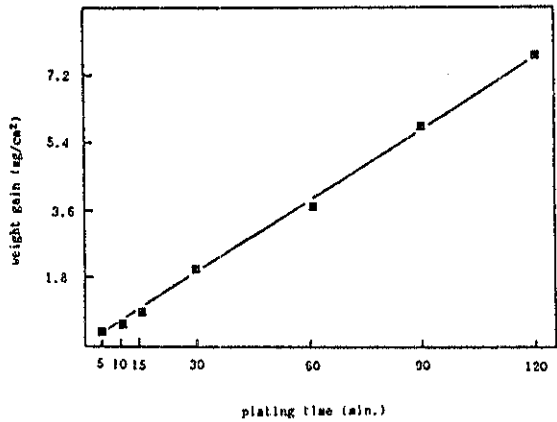


Fig. 8 Weight gain vs. plating time at 60°C basic solution.

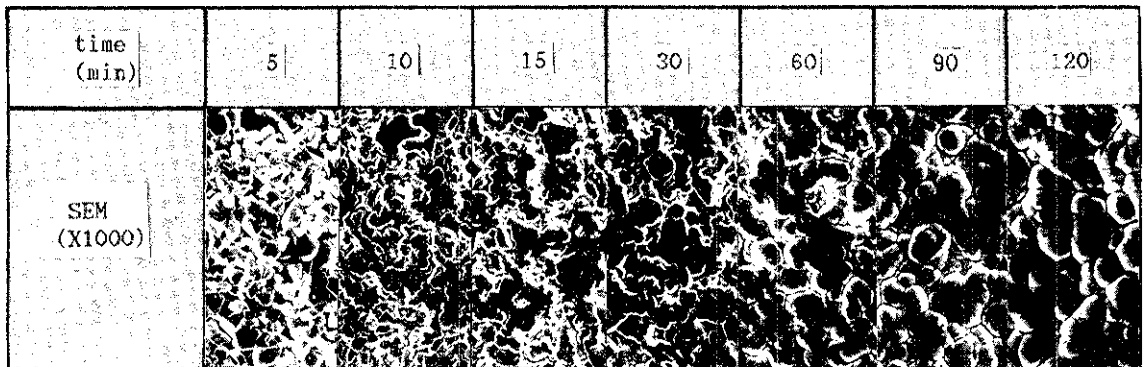


Fig. 9 Scanning Electron Microscopy of electrolessly deposited Ni-W-B particles.

장하였으며 거칠기가 감소하여 광택이 증가하였다. 도금피막의 EDS 결과 입자의 내부와 경계면에서 W가 검출되었다. 입자내부에서의 W의 count/sec는 273이었고 경계면에서는 47로 내부에서의 W함량이 높음을 알 수 있었다.

3-5 피막의 전기저항 성질

표 2에 나타나있는 기본조성으로 도금한 Ni-W-B와 이를 열처리한 시편의 전기비저항을 2단자법에 의하여 길이에 따라 측정, 비교한 결과가 Fig. 10에 나타나 있다. 이때 시편의 조성은 DCPES로 분석한 W가 12wt%이었다.

그림에서와 같이 도금피막의 전기비저항은 무전해 도금의 전처리 과정인 etching에 따른 substrate의 거칠기의 증가로 ASR (automatic spreading resistance) 측정시 substrate부근에서의 비저항 값이 큰 증가를 나타내었다. Ni-W-B도금피막은 $14\mu\Omega$ cm였으며 450°C에서 1시간 열처리 한 Ni-W-B 도금피막은 $9\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 Ni-B 도금피막의 $89\mu\Omega \cdot \text{cm}^{(9)}$ 보

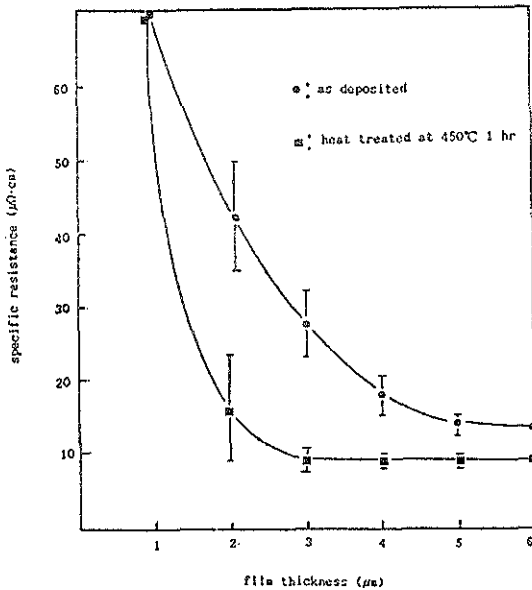


Fig. 10 Relationship between specific resistance and film thickness.

다 크게 향상되었으며 열처리에 따른 효과로 피막 깊이에 따른 전기비저항값의 균일성이 크게 개선되었음을 알 수 있었다.

3-6 도금피막의 결정성

무전해도금피막은 일반적으로 도금한 그대로는 비정질이며 열처리에 의해 결정화가 일어난다는 연구결과가 나와 있다.¹⁰⁾ 도금한 상태 그대로의 X선 회절 peak는 피막의 B 함량에 따라 다른데, 도금피막중의 B의 함량이 많으면 비정질이 되고 적을수록 결정질의 회절선이 나타난다고 하였다.^{1, 11)}

Fig. 11의 (a), (b)와 (c)는 피막의 결정성 여부를 알아보기 위하여 도금한 그대로의 상태와 각각 400°C와 450°C에서 1시간 열처리한 시편을 X선 회절 분석한 것이다. 도금한 상태에서의 피막은 40°C와 50°C사이에서 broad한 background peak로 나타났고 Ni의 peak는 찾아볼 수 없었는데 이로 부터 니켈이 비정질 상으로 존재함을 알 수 있었다. 400°C에서의 열처리 시 뚜렷한 결정화성향은 나타나지 않았으며 44.5°C에서 약한 Ni(111) 회절 peak가 나타났다. 그러나 온도를 높여 450°C에서 열처리한 경우 44.14°와 51.22°에서 뚜렷한 니켈 peak가 관찰되

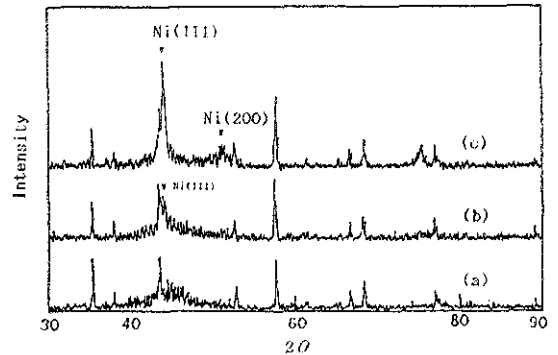


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of electroless Ni-W-B deposit

a) as deposited

b) heat treated at 400°C 1 hour

c) heat treated at 450°C 1 hour

어 열처리에 의해 결정화가 진행되었음을 알 수 있었다. 그림에서 Ni외의 나머지 peak들은 α 상의 알루미늄이나 peak이었다. 일반적으로 무전해 Ni-P 또는 Ni-B 도금시 열처리에 의해 Ni₃P 또는 Ni₃B등이 석출되면서 결정화가 일어났으나 본 실험에서 시행된 400°C와 450°C의 열처리에서는 관찰되지 않았는데 이는 그 양이 적어서 X-선 분석으로 검출되지 않는 것으로 보였다.

4. 결 론

알루미나 세라믹 상의 무전해 Ni-W-B 도금을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도금속도는 황산니켈농도 증가에 따라 직선적으로 증가하였으며, 텅스텐산 나트륨 농도의 증가에 의해서도 증가하였는데 그 농도가 0.06M/l일때 가장 컸고 그 이상의 농도에서는 감소하였다. 이에 반해 sodium citrate 농도 증가시 석출 속도는 감소하였다.

2. 텅스텐산 나트륨 농도가 증가함에 따라 도금피막 중의 텅스텐 함량은 증가하였으며 B의 함량은 감소하였다. 이에 반해 sodium citrate 농도 증가시 도금피막 중의 텅스텐 함량은 점차 감소하였고 B의 함량은 증가하였다.

3. 도금한 그대로의 피막은 부분적으로 결정질이면 비정질이었으며 450°C이상 열처리에 의해 결정화가 되었다.

4. 무전해 Ni-W-B피막의 전기비저항은 도금한 상태에서 $14\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 였으며 450°C에서 열처리하므로 $9\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였고 넓은 피막 두께범위에서 균일성이 증가되었다.

참 고 문 헌

1. H. Suda, T. Wadanabe, Y. Misaki: J. Japan Inst. Metals, 45, 5 (1981) 117
2. T. Wadanabe, Y. Tanabe: J. Met. Fin. Soc., Japan, 32 (1981) 600
3. P. Duwez, R. H. Willensand, R. C. Crewdson; J. Applied Phys., 36 (1965) 2267
4. A. H. Graham, R. W. Lindsay, H. J. Read: J. Electrochem., Soc., 112 (1965) 401
5. M. Paunovic: Plat. and Surf. Fin., 70 (1983) 62
6. L. Lelental: J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 846
7. G. O. Mallory: Plating, 58 (1971) 319
8. T. Watanabe, Y. Tanabe: Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, (1984) 127
9. R.N. Duncan, T. L. Arney: Plat. and Surf. Fin., Dec. (1981) 53
10. J. Duffy, L. Peason, M. Paunovic: J. Electrochem. Soc., 104 (1975)
11. K. Masui, M. Musada, S. Maruno, T. Kawaguch: J. Met. Fin. Soc., 36, (1985) 50