

티탄산바륨세라믹의 무전해도금을 위한 Sn 및 Pb 촉매의 거동

(제1부 ; Electron Spectroscopy for Chemical Analysis에 의한 연구)

박 광 자
국립공업시험원

Behavior of Tin and Palladium for Electroless Plating on Bariumtitanate Ceramics.

(Part 1 ; Study with Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Park Kwang Ja

National Industrial Research Institute

Abstract

X-Ray photoelectron spectroscopy has been used to obtain information on the behavior of the Pd catalysis and Sn sensitizer on the bariumtitanate ceramic substrate.

SnF₂ sensitization and PdCl₂ activation process are used to prepare nonconductive substrate for electroless plating. This method of surface preparation is compared to Pd-Sn mixed solutions and Ag pretreatment process. In all the case, the bonding energy is about 487.5eV for Sn and 336.5 ~ 337.5eV for Pd.

1. 서 론

플라스틱이나 세라믹등 비전도성 소재위에 도금을 하기 위해서는 소지 표면의 친수성화 및 촉매화가 필연적으로 요구되고 있다.

이 같은 처리는 최종도금층의 소지층과의 밀착성이나 도금표면의 외관(핀홀도금두께, 질정크기등)에 큰 영향을 미치고 있다.

일반적으로 이 같은 처리는 염화주석을 이용한 민감화처리와 염화팔라듐을 이용한 활성화처리 두단계로 이루어지거나 또는 염화주석과 염화팔라듐 혼합용액에 의한 일단계처리로 이루어진다.

이들 민감화처리와 활성화처리는 소수성(Hydrophobic) 소재인 비전도성소재의 도금전처리로서 매

우 중요하게 취급되고 있으나 이들에 관하여 발표된 것이 거의 없는 형편이다. 본 연구에서는 티탄산바륨 자기표면에 무전해도금층이 소재표면에 석출될 수 있는 자리(Site)를 제공해주는 촉매핵이 석출되는 거동을 ESCA로 관찰하였다.

2. 실 험

1) 시험편

시험용 소재로는 세라믹본데서제조에 이용되는 티탄산바륨자기를 이용 하였다. 시험편은 일본 후지티 탄공업주식회사의 BT-305원료분말 82.5%와 유기바인더 17.5%를 혼합하여 800kg/cm²의 압력으로 압축 성형한 후 공기중에서 3C/min의 가열속도로 가열하

고 최고온도 1250°C에서 2시간 소결한 후 로빙한 것을 이용하였다.

2) 전처리

준비된 시험편은 표면을 친수성으로 하고 소지층과 도금층과의 기계적인 결합력을 증가시키기 위하여 질산과 불산의 혼합산으로 에칭처리 하였다.

3) 민감화 및 활성화 처리

에칭처리된 시험편은 Table 1와 같은 처리조건으로 민감화 및 활성화처리를 행하였다.

시험에 사용한 약품은 모두 1급시약이며 에칭(E) →민감화(S) →활성화(A) →무전해도금(EN) 공정으로 진행시켰으며 한 공정이 끝날때마다 증류수로 세척하고 다음 공정으로 이동하였다.

시험에 따라서 민감화처리와 활성화처리(A₁, A₂ 및 A₃) 과정을 선택적으로 조합하여 처리하였다.

4) ESCA 시험

민감화 및 활성화처리가 끝난 시험편을 증류수로 세척한 후 건조시켜 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Simadzu, Japan) 분석을 하였으며, 분석조건은 X-Ray원으로 Mg K를 이용하여 8KV, 30mA에서 결합에너지를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

티탄산바륨세라믹소재를 질산과 불산의 혼합용액으로 에칭처리한 표면을 에칭시간에 따라 ESCA로 관찰한 것을 Fig. 1에 나타내었다.

에칭표면에는 소지의 조성인 Ba, Ti, O와 C이 나타났는데 C는 시험조의 공기오염에 의해 소지에 흡

착된 것이 나타난것으로 사료되며 에칭용액의 성분이 흡착되어 남아있거나 기타 오염물질은 확인되지 않았다.

E-S-A₁는 SnF₂ 민감화처리후 PdCl₂ 활성화처리를 실시한것이며 E-S-A₁-A₂는 SnF₂ 민감화처리후 AgNO₃로 PdCl₂ 촉매반응을 강화한 것으로 소지층과 도금층과의 밀착성이 향상되었다는 보고¹⁾에 의해 시험을 실시한 것이다. 한편 E-A₃는 PdCl₂-SnCl₂ 복합촉매처리를 실시한 것으로서 도금공정을 단순화하여 생산성을 높이기 위해 일부 시행되고 있는 방법이다.

이 같이 민감화 및 활성화처리를 달리하여 검토한 결과는 Fig. 2와 같으며 표면층의 Sn 및 Pd의 결합에너지는 세경우 모두 동일한 값을 나타내었다.

한편 활성화처리 시간을 5초, 30초, 1분, 3분, 5분으로 달리하여 조사한 것은 Fig. 3 및 5와 같으며 각기의 Sn과 Pd의 결합에너지를 조사한 것은 Fig. 4와 6와 같다.

활성화 처리 시간을 달리하여도 표면층에 흡착된 금속은 같은 에너지를 갖고 있어 같은 형태의 화학적 상태를 유지하고 있다고 볼 수 있다.

일반적으로 유전체를 도금할때는 표면을 친수성화하여 주고 무전해도금층이 석출할 수 있는 자기촉매기능을 갖는 금속해를 만들어 주어야 한다.

이 같은 목적을 위해서 일반적으로 민감화처리에는 Sn(II) 이, 활성화처리에는 Pd(II)가 이용되며 이들간에는

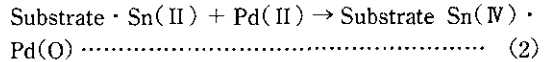
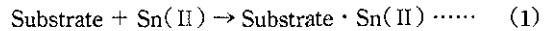


Table 1. The Condition of treatment process

Symbol	Treatment	Chemicals	Temperature(°C)	Time(min)
E	Etching	100ml/L HF+300ml/L HNO ₃	Room	5
S ₁	Sensitizing	5g/L SnF ₂ +5ml/L HCl	Room	3
A ₁	AgActivation	1g/L AgNO ₃ 15ml/L NH ₄ OH	Room	3
A ₂	Pd-Activation	0.1g/L PdCl ₂ 1ml/L HCl	Room	3
A ₃	Mixed Activation	1g/L PdCl ₂ +22g/L SnCl ₂ +60ml/L HCl	Room	3

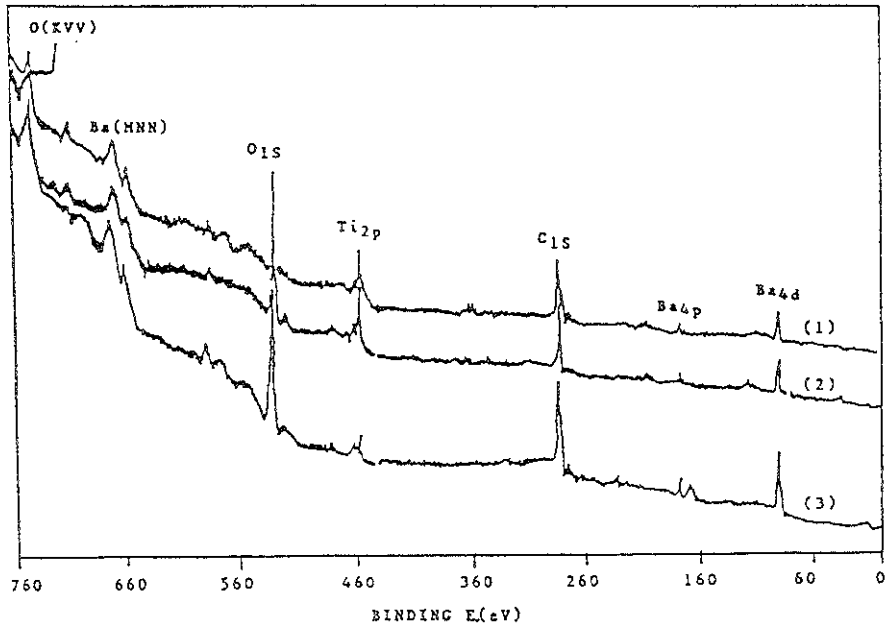


Fig. 1 ESCA curves of BaTiO₃ ceramic surface etched by 100ml/L HF and 300ml/L HNO₃
 (1) 5sec, (2) 1min, (3) 10min

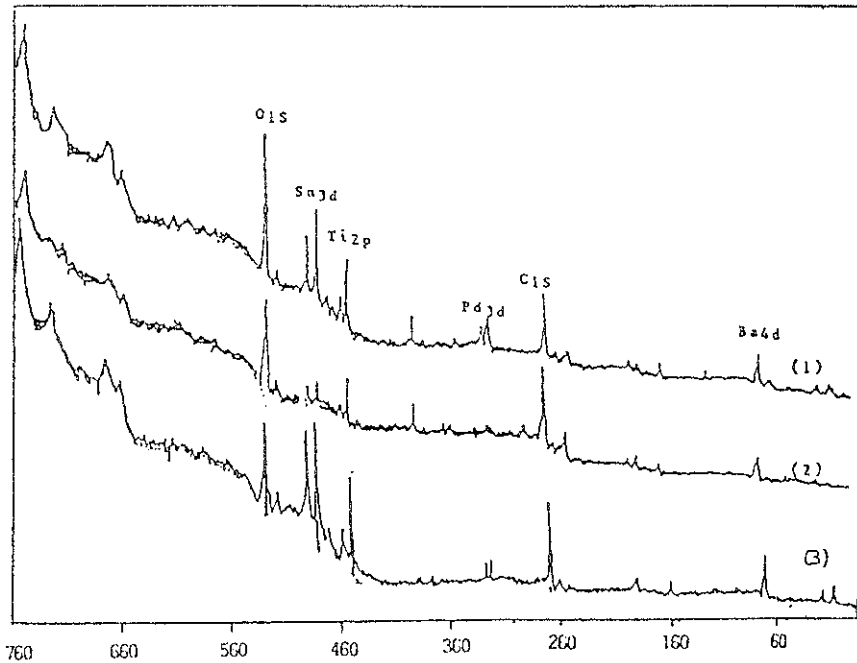


Fig. 2 ESCA curves of BaTiO₃ ceramic surface treated by
 (1) E-S-A₂, (2) E-S-A₂ and (3) E-A₃ Process

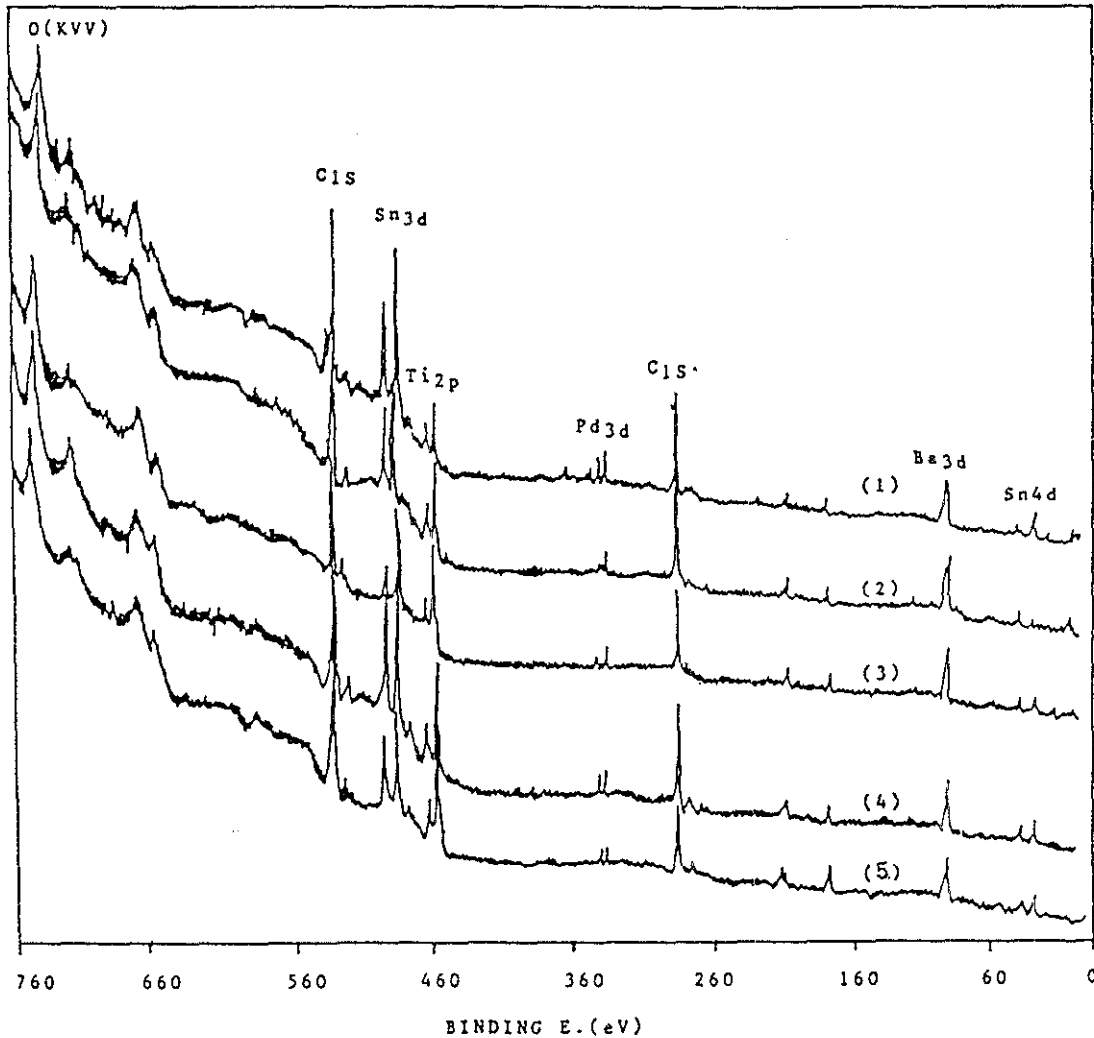


Fig. 3 ESCA Curves of BaTiO₃ ceramic surface treated by E-A₃ process
 (1) 5sec, (2) 30sec, (3) 1min, (4) 3min, (5) 10min A₃ activation

반응으로 소지위에 금속 Pd핵이 형성되어 무전해도금을 위한 자기촉매 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

그림 5 및 7을 살펴보면 표면의 Sn은 Sn(IV)로 산화물 형태로 존재함이 확인되었고, Pd 활성화를 위해 AgNO₃ 처리를 중간에 실시한 경우 Ag는 금속 Ag(O)로 석출됨이 확인되었으나, Pd는 Pd(O) 인 원소 금속으로의 석출로 보기가 어려운 정도로 높은 결합에너지를 갖고 있음이 확인되었다.

Table 2에 표시한 Pd화합물의 결합에너지를 살펴

보면 Pd는 오히려 Pd(II)의 상태로 존재하는 것으로 여겨진다.

Schelsinger²⁾ 등은 Sn(IV)가 Pd(II)와 같이 무전해 Ni-P도금에서 촉매역할을 한다고 보고 하였으며, 민감화처리후 팔라듐활성화 처리시에 Pd 금속핵이 형성되는 것이 아니라고 보고한 바 있다.

본 ESCA 시험에서도 금속 Pd(O)의 석출은 확인할 수 없었다.

따라서 Sn(II) + Pd(II) → Sn(IV)로 산화되나 대부분의 Pd는 Pd(II)의 상태로 존재하여서 무전해

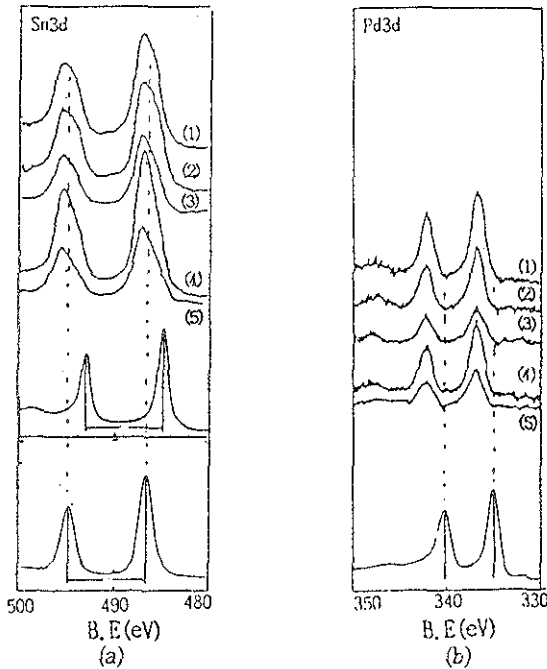


Fig. 4 ESCA curves for Sn 3d(a) and Pd 3d (b) on BaTiO₃ surface treated by E-A₃ process (1) 5sec, (2) 30, (3) 1min, (4) 3min, (5) 5 min A₃ activation

Table. 2 Pd 3d Binding energy of Pd Compounds.

COMPOUND	3d BINDING ENERGY, eV			
	330	335	340	
Pd				KBM
PdO				KGW
Pd ₂				KBM
[Pd(C ₂ H ₅)Br] ₂				NZM
Pd(C ₂ H ₅)(PPh ₃)Cl				NZM
[Pd(C ₂ H ₅)Cl] ₂				NZM
PdBr ₂				KBM
K ₂ PdBr ₄				NZM
K ₂ PdBr ₆				KBM
Pd ₂ (PPh ₃) ₂ Cl ₄				CAB
PdCl ₂				KBM
PdCl ₂				NZM
Pd(PPh ₃) ₂ Br ₂				NZM
PdO ₂				KGW
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂				KBM

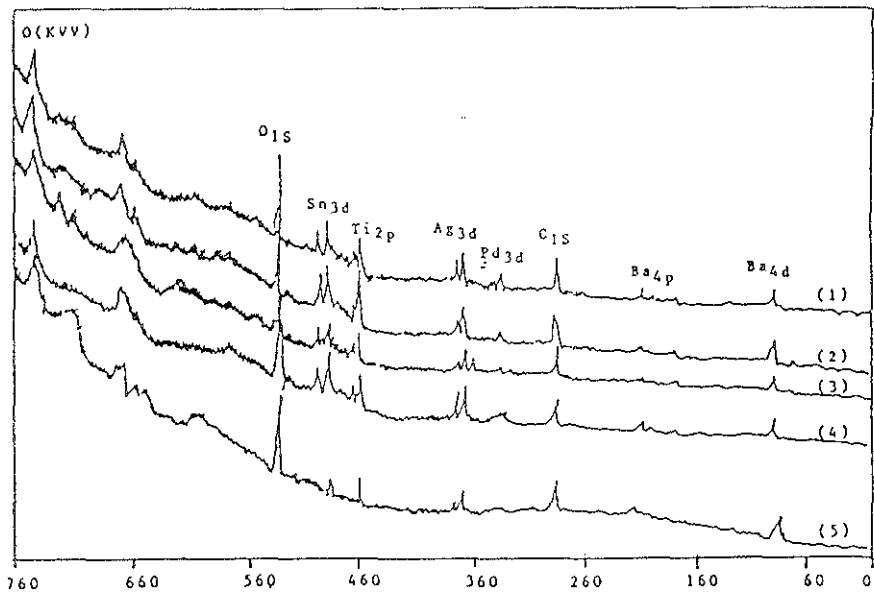


Fig. 5 ESCA curves of BaTiO₃ ceramic treated by E-S-A₁-A₂ process (1) 5sec, (2) 30sec, (3) 1min, (4) 3min, (5) 5min A₂ activation

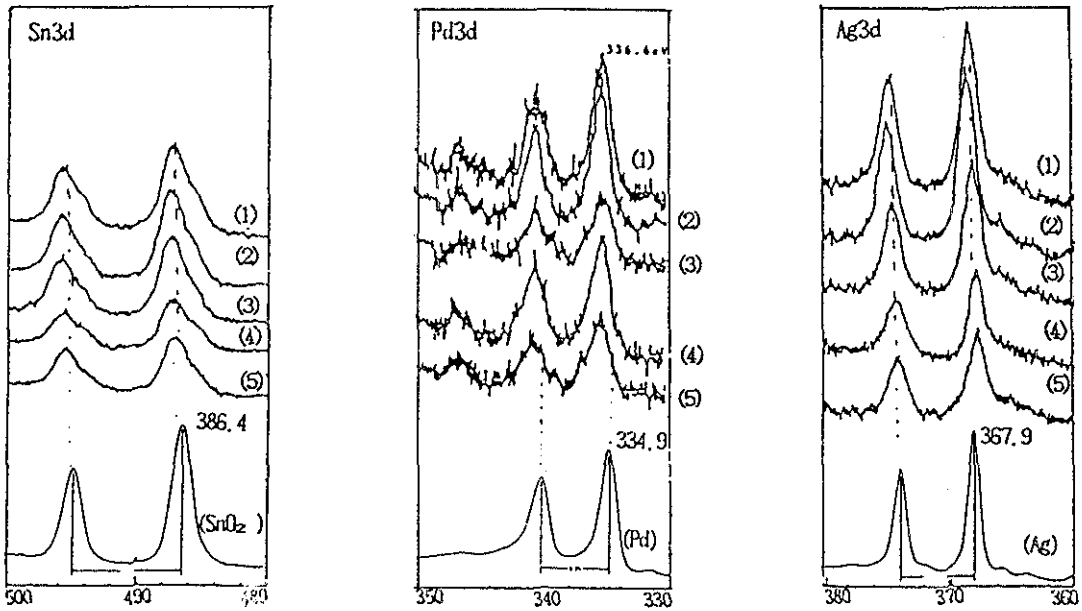


Fig. 6 ESCA curves for Sn 3d(a) and Pd 3d(b) Ag 3d(c) on BaTiO₃ surface treated by E-S-A₁-A₂ process

(1) 5sec, (2) 30sec, (3) 1min, (4) 3min, (5) 5min A₂ activation

니켈 도금시 환원제의 효과에 의해 Pd(II + Red → Pd(O)로 환원되면서 무전해도금욕의 촉매핵이 되는 것으로 고찰된다.

4. 결 론

비금속재료 유전체인 티탄산바륨 세라믹의 금속화 처리를 위한 무전해도금의 전처리로서 민감화 및 활성화처리를 실시할 때의 Sn 및 Pd의 거동을 ESCA로 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 활성화 처리 방법을 달리하거나 처리시간을 달리하여도 소지에 흡착된 금속의 결합에너지는 모두 동일하며 같은 산화 상태를 나타낸다.

2) Sn은 Sn(IV)의 산화물 형태로 존재한다.

3) 일반적으로 알려진 Pd 금속핵은 단순히 Sn(II)와 Pd(II)의 산화·환원 반응에 의해 얻어지는 것이 아니라 무전해도금액중의 환원제에 의해 생성되는 것으로 유추된다.

참 고 문 헌

- 1) H. Honma and Shinya Mizushima, J. Met. Fin. Soc. Jpn., 33 380(1982)
- 2) B.K.Bayliss, A.Busuttill, N.E.Hedgecock, and M. Schlesinger, J.Electrochem. Soc., 123, 348~ (1978)