

## Pb계 Ceramics 기지상의 무전해 Ni 도금

민봉기\*, 유종수\*, 최순돈\*, 신현준\*\*

\* 영남대학교 공과대학 금속 및 재료공학부  
\*\* 영남이공대학 금속·금형설계과

## Electroless Ni Plating on Pb-base Ceramics

B. K. Min, J. S. Yoo and S. D. Choi, H. J. Shin

Dept. of Metallurgical Eng., Yeungnam University, Kyongbuk 712-749  
Dept. of Metal & Die-mold design Eng., Yeungnam College of Science &  
Technology, Taegu 705-037

### Abstract

In order to form metallic electrodes on PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) ceramics, plating conditions for optimal electroless Ni deposition were investigated. Pb in PZT is the major component to inhibit the electroless deposition, because it plays a active role of catalytic poison in plating solution. Adhesion of the electroless Ni deposits is measured by push-pull scale test and peel test. Results such as deposition ability, deposition rate, and thickness of deposits showed in terms of concentration of etchant, composition of catalyzing solution, and composition and pH of electroless bath solution.

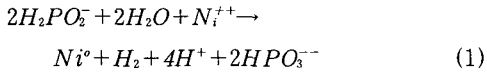
### 1. 서 론

최근 전자공업의 발달과 더불어 전자부품에 ceramics의 사용이 점차 확대되고 있는 추세이다. 특히 전기 에너지와 기계 에너지간의 변환소자로서의 기능을 가진 압전 ceramics인 PZT는 우수한 압전효과로 인해 초음파 진동자로서 해저의 깊이 측정, 어군탐지, 태아진단, 재료의 결합조사, 맥박, 혈류측정 등에 광범위하게 활용되고 있다. 따라서 이러한 ceramics 상에 전극이나 미세회로 구성을 위한 표면 금속화(metallizing) 기술이 크

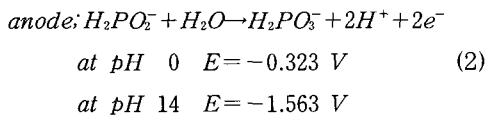
게 요구되고 있으며 이러한 방법으로는 paste법, 건식도금법(PVD), 습식도금법<sup>1)</sup>(무전해 도금)등이 있다.

무전해 도금법은 1845년 Wurtz에 의해서 차아인산염으로 니켈 용액상이 금속상태로 환원되는 원리를 발견한 이후, 1946년 Brenner와 Riddell<sup>2, 3)</sup>이 차아인산염을 환원제로 사용하여 Ni-P 합금도금에 대한 특허를 발표한 이후 주로 ceramics, 유리, 플라스틱과 같은 비전도체 위에 장식 및 방식 용으로만 행하여지다가 차차 기능도금으로서의 역할을 수행해 가고 있다. 무전해 도금법은 외부 전

원을 사용하지 않고 환원제를 사용하여 촉매작용에 의해 자발적으로 도금층을 형성시키는 방법으로 그 메카니즘은 일반적으로 아래의 Lukes의 이론이 많이 적용되고 있다.<sup>1, 4)</sup>



차아인산염을 환원제로 사용하는 도금액의 경우 식 (1)에 의하면 차아인산염 2mol은 니켈 1 g-atom을 생산하여야만 한다. 그러나, 실제 약 0.7 g-atom의 니켈을 생산한다. 이는 직접적인 무전해니켈이 아닌 부반응에 의해 환원제인 차아인산염의 효율이 감소하기 때문이다. 이런 환원제의 효율측면에서 차아인산염의 이론적인 전극전위값이 식 (2)에서 보는 바와 같이 산성보다는 알칼리에서 그 값이 낮기 때문에 알칼리욕에서의 환원이 더욱 효율적이다.<sup>5)</sup> 다음은 pH의 변화에 따른 평형전위를 표시한 것이다.<sup>6)</sup>



무전해 니켈 도금은 전기 도금에 비해 전처리가 복잡한 반면 불규칙한 형상의 피도금체에도 균일한 두께의 도금층을 얻을 수 있고 전기 도금에 비해 기공성이 적으며 내식성이 뛰어나고 고립되어 있는 부위의 선택적인 도금이 가능하다.<sup>7, 8)</sup> 이러한 특성을 이용하여 무전해 니켈 도금은 내식성 및 내마모성 향상을 목적으로 사용되며 또한 전자 소재의 도금 및 비금속 재료의 표면처리에 광범위하게 사용된다. 한편 무전해 니켈 도금은 위에 언급된 전기도금에 대한 장점과 아울러 paste법에 비해 생산단가가 싸고 필요한 공간이 작아도 되는 추가적인 이점이 있다.

압전소자인 PZT는 소성 조건이나 조성에 따라

내약품성이 변화하고, 소자표면의 물성도 변화한다. 무전해 도금을 수행하기 전단계인 전처리 공정중 어느 한 공정이라도 산성용분위기를 띄면 PZT 시편표면에 촉매독으로 작용하는<sup>9)</sup> Pb등의 성분이 용출되어 나와 Pd 촉매의 흡착을 방해하게 되어 결국 도금에 악영향을 미치게된다. 또한 도금액에서 Pb 성분이 용액으로 녹아 나오면 생산단가에 있어서 비중이 가장 큰 무전해 도금액의 수명에 큰 영향을 미치므로, 도금 석출이 양호하고 욕의 수명을 연장시키기 위해 중성에서 약알칼리 범위의 적절한 pH범위의 도금액을 사용하여야 한다.

본 연구는 PZT상에 전극 형성을 위하여 밀착력이 우수하고 소지와외 전기적 접촉성이 우수한 무전해 니켈도금층을 얻기 위한 최적의 전처리 및 도금 조건에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제작 및 전처리

본 실험에 사용된 시편은 PZT [Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>]로 7.4mm×20mm×1mm의 판형으로 만들어 사용하였다. 도금 공정은 degreasing, catalyzing, accelerating, electroless depositio 순이고 전체적인 예비도금조건 및 공정을 Table 1에 나타내었다. 전처리에서 탈지는 CH<sub>3</sub>OH와 45g/ℓ의 NaHCO<sub>3</sub> 용액으로 이중으로 처리하였다. PZT는 etching이 힘든 ZrO<sub>2</sub>성분을 포함하므로 무전해도금이 대단히 어려우며, 도금성의 여부는 etching공정 및 catalyzing공정이 큰 비중을 차지한다. PZT 시편에 친수성을 부여하기 위해서 본 실험에서는 HBF<sub>4</sub>로 etching 하였다. 일반적으로 etching 정도에 따라 도금층과 소지와외의 접촉성에 큰 영향을 미치므로 최적의 etching 조건을 구하였다. 현재 알려진 etching조건<sup>10)</sup>은 1~10mg/ℓ의 HBF<sub>4</sub>로 25℃에서 1~5분 처리하는 것이다. Catalyzing 공정은 single step process를 사용했으며, 비교적 높은 Pd<sup>0</sup> 농도를 가지는 0.4g

/l PbCl<sub>2</sub>, 20g/l SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 25~200ml/l c-HCl의 용액을 사용하였다.<sup>11)</sup> Accelerating 공정에서는 catalyzing 반응 ( $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}$ )에서 생긴 Sn<sup>4+</sup>를 제거하기 위하여 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>나 50g/l NaOH 용액으로 accelerating 용액<sup>12)</sup>의 분위기를 산성과 염기성의 2종류로 나누어 시행하였다. 이것은 Pb성분의 용출을 막기 위함이다.

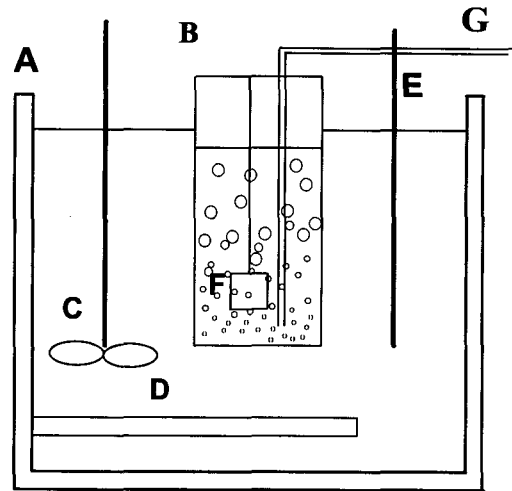
## 2. 2. 무전해도금

무전해 니켈 도금공정에서 금속염으로 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.185mol/l, 환원제로 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0.104mol/l, 착화제 및 완충제로 구연산나트륨 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) 및 염화암모늄 (NH<sub>4</sub>Cl)을 각각 사용하였다. PZT성분중 Pb는 촉매독으로 작용하여 도금층의 결함을 야기하여 밀착력을 저하시킨다. 도금액이 산성일 경우 Pb의 용출이 많아지므로 니켈 도금액은 반드시 중성 혹은 약알칼리성으로 하여야 한다.

본 실험에서는 pH 조절제로 NH<sub>4</sub>OH와 NaOH를 사용한 염기성용액에서 실험을 수행하였다. 이때, pH를 알칼리성영역인 8.0~10.0으로 변화시켜 가며 비교해 보았고, 도금욕의 온도를 85°C조건에서 1시간동안 무전해 도금을 실시하였다.

## 2. 3. 도금장치

무전해 도금에 사용된 도금장치는 Fig. 1에 나타내었다. 도금조는 유리금속이 도금조 벽면에 환원되어 석출하는 것을 방지하기 위해 pyrex 유리 재질을 사용하였으며, 도금조의 용량은 300ml이다. 시편집계는 알루미늄 소재이며, 그 위에 내식, 내열성이 우수한 테프론 테이프로 보호막을 형성하여 도금액의 증양에 시편을 위치시킬 수 있도록 하였으며, 또한 전처리 공정용과 도금 공정용으로 구분하여 사용함으로써 전처리 공정시 그 표면에 잔존하는 촉매 Pd<sup>0</sup> 위에 무전해 도금시 Ni<sup>0</sup>의 생성을 방지하였다.



A : Oil Bath                      B : Plating bath  
C : Stirrer                        D : Heater  
E : Thermoregulator        F : Specimen  
G : N<sub>2</sub>gas

Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus

도금액의 온도변화는 도금속도 및 도금조직에 큰 영향을 미치므로 용량이 크고 교반이 가능하며  $\pm 2^\circ\text{C}$  이내로 온도를 유지할 수 있는 항온조 내에 도금조를 장착하였다. 이때 온도는 수은 자동 온도 조절기로 측정하여 조절되었고, 용존산소 제거 및 도금액의 교반과 균일한 소지의 도금을 위해서 다공질 유리를 통해 도금액의 하부로부터 질소 (N<sub>2</sub>) 가스로 bubbling<sup>13)</sup>을 실시하였다.

## 2. 4. 분석 및 평가 방법

도금액에 첨가된 pH조절제의 변화에 따른 도금속도 (deposition rate)의 변화 및 도금층의 표면 및 단면조직을 주사전자현미경 (Scanning electron microscopy, SEM ; Hitachi S-4100C, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

이때 도금속도는 SEM으로 관찰한 시편의 단면 도금층의 두께를 5회 측정하여 그 평균값으로 산출하였으며, 단위시간당 단위면적에 도금된 두께로

표시하였다.

도금층의 표면저항은 4-point probe (Jandel Eng. Ltd. SR 1000)로 측정하였다. 인 분석은 EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, FISON KEVEX SIGMA, U.S.A.)로 측정하였으며, 도금층과 소지사이의 밀착력은 3M tape와 push-pull scale을 사용하여 측정하였다. 3M tape에 의한 밀착력 시험은 도금 표면에 직각으로 1mm × 1mm되는 정사각형을 90개 형성시킨 뒤, 3M tape를 완전히 부착시켜 한쪽 방향으로 천천히 당겨 tape에 떨어지지 않고 소지표면에 그대로 붙어 있는 사각 도금층의 개수로 관찰하였으며, 이와 같은 방법으로 5회 실시하여 평균값으로 산출하여 전체 90개의 정사각형 중에서 tape에 떨어지지 않는 개수의 백분율(%)로 나타내었다. push-pull scale에 의한 밀착력 실험은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 도금층 위에 직경 3mm의 원형을 식각한 뒤, 도금층과 납땀된 Cu봉을 push-pull scale과 연결하여 분당 5mm의 속도로 끌어올리며 도금층이 소지면에서 분리되는 순간의 힘(kg/mm<sup>2</sup>)을 측정하였다.<sup>14)</sup>

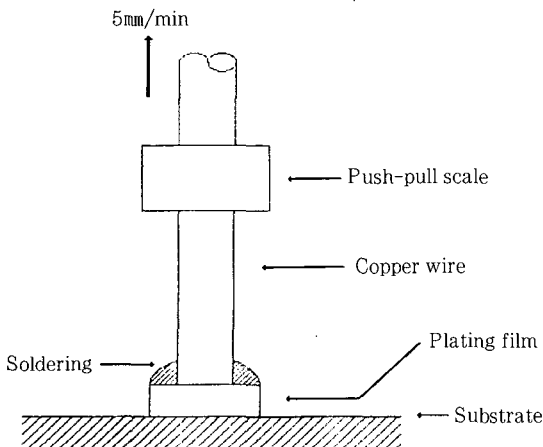


Fig. 2. Measurement of pull strength by push-pull scale

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1. 전처리 조건의 영향

Etching 작업은 소지표면에 anchoring effect 및 친수성을 부여하는<sup>9)</sup> 공정으로 etching이 너무 과하거나 또는 너무 약하면 밀착력<sup>8)</sup> 및 전기적인 접촉특성 (electrical contact)이 나빠질 수 있다. 따라서 HBF<sub>4</sub>의 농도를 0%, 0.2%, 1%, 2%로 또한 etching시간은 0~5분 동안 변화시키면서 실험한 결과 도금되는 양은 매우 큰 차이를 나타내었다. 예로, etching 시간을 1.5분으로 고정한 후, etching solution의 농도의 변화에 따른 도금성의 여부를 조사해 보았다. 도금시작 15분 후 각각의 HBF<sub>4</sub>의 농도에 대하여 각각 도금면상에 약 1%, 5%, 60%, 95%정도가 도금이 진행되었으며, 도금층의 표면도 차이를 나타냄을 확인할 수 있었다. 일반적으로 etching의 정도는 etching solution의 농도가 높을수록, 처리시간이 길어질수록 etching의 효과는 커지게 된다. 본 연구에서는 HBF<sub>4</sub> 2%농도에서 1.5분의 etching시간이 무조건 도금이 가장 잘되는 etching 조건이며 그 이상의 시간과 농도에 대해서는 과도한 etching이 이루어져 도금이 약 80%정도 밖에 안되었고 밀착력이 현저하게 저하되었다. 또한, HBF<sub>4</sub>의 농도 2%, etching 시간 1.5분 보다 낮은 시간과 농도에 대해서는 충분한 anchoring effect를 얻을 수 없었으며 촉매핵의 흡착이 충분하지 않아 도금이 잘 진행되지 않았다.

강산 분위기에서 PZT층의 Pb 성분이 녹아 나오면 도금시 촉매독으로 작용<sup>9)</sup>을 하기 때문에 catalyzing solution의 pH에 크게 관여하는 HCl의 양을 조절할 필요가 있다. 1 l의 catalyzing solution내 HCl의 양이 25ml/l이나 100ml/l일 경우는 도금이 전혀 안되었으나, 50ml/l일 때 도금이 잘 형성되었다. Osaka등<sup>15)</sup>에 의하면 catalyzing solution은 초기에는 녹색을 띠다가 점점 진한

갈색으로 변하며 catalyzing solution이 녹색일 때 Pd와 Sn은  $(\text{Pd(II)Sn(II)}_m\text{-Cl}_x)^{n-1}$  ( $m=2$  and  $6$ )<sup>15)</sup>의 착화물형태로 존재하고, 진한 갈색을 나타낼 때는 (Pd-Sn)의 콜로이드로 존재한다고 하였다.<sup>15, 16)</sup> Catalyzing solution내 HCl의 양이 100ml/l일 때 용액은 녹색을 나타내었는데 이것으로 미루어 보아  $(\text{Pd(II)Sn(II)}_m\text{-Cl}_x)^{n-1}$  착화물이 너무 안정되어 Pd의 핵생성이 잘되지 않았음을 추측할 수 있다. 또한 catalyzing solution내 HCl의 양이 부족하면 (Pd-Sn)의 콜로이드가 분해되어 침전한다.<sup>17)</sup>

HCl의 함량이 50ml/l인 catalyzing 용액으로 촉매화 처리를 행한 시편을  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 NaOH 두 종류의 accelerating액<sup>12, 17)</sup>으로 1분간 처리 후, 1시간 도금을 하였다. Accelerating액으로 NaOH를 사용한 이유는 PZT중 Pb의 용해를 최소화하기 위함이다.

그러나 accelerating액으로 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  사용했을 때가 50g/l NaOH 를 사용한 경우보다 도금상태가 양호하였다. 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 accelerating 처리할 때는 무전해도금 시작 15분 후 시편면의 약 99%가 도금층으로 덮히게 되었으나 50g/l NaOH를 사용한 경우는 약 50%정도의 도금층이 시편면에 덮히게 됨을 관찰하였다. 이것은  $\text{Sn}^{4+}$

이온의 제거성이 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가 50g/l NaOH 보다 우수함을 간접적으로 나타낸다.

따라서, 양호한 도금층을 얻기 위한 최적의 전처리 조건은 2%  $\text{HBF}_4$ 로 1.5분간 etching 하고 50ml/l HCl을 포함하는 Sn-Pd catalyzing 용액으로 처리 후 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 1분간 accelerating처리를 하는 것이다.

### 3. 2. 예비 무전해 니켈 도금 결과

#### 3. 2. 1 도금속도와 도금층

Table 1에 나타난 예비 무전해도금 조건으로 85°C에서 1시간 도금을 시행하였다. pH 9.0에서 pH 조절제로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 NaOH를 사용했을 때의 도금속도는 Fig. 3에 나타내었다. PZT의 전극형성을 위한 최소두께는 3 $\mu\text{m}$ 이상이면 충분하며 본 연구에서 1시간 도금했을 때의 도금층의 두께는 약 12.5 $\mu\text{m}$ 이므로 이 PZT에 무전해도금법의 적용이 가능함을 알 수 있다. Fig. 3을 보면  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 NaOH의 두 경우 도금속도는 큰 차이를 보이지 않았다. 일반적으로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 가 착화제 역할도 겸한다고 보면 이  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 착화제 역할이 사용된 도금액에 대해서는 미미함을 보여 주고 있다. 즉 구연산나트륨과  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 두 성분만으로도 이 도금액의 착화제 역할이 충분함을 뜻한다. Fig. 3에

Table 1. Preliminary test for optimal electroless Ni deposition on PZT ceramics

| Process                | Chemical composition   | Temperature | Time         |
|------------------------|--|-------------|--------------|
| Degreasing             | $\text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{NaHCO}_3$  | 25°C        | 5 min (each) |
| Etching                | $\text{HBF}_4$ 0~2%  | 25°C        | 1~5 min      |
| Catalyzing             | $\text{PdCl}_2$ 0.4g/l<br>$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20g/l,<br>c-HCl 25~200ml/l   | 45°C        | 1 min        |
| Accelerating           | 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ or 50g/l NaOH  | 25°C        | 5 min        |
| Electroless Ni plating | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 44g/l<br>$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 11g/l<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100g/l<br>$\text{NH}_4\text{Cl}$ 50g/l pH=9.0 | 85°C        | 1 hr         |

\* rinsing with distilled water between each step

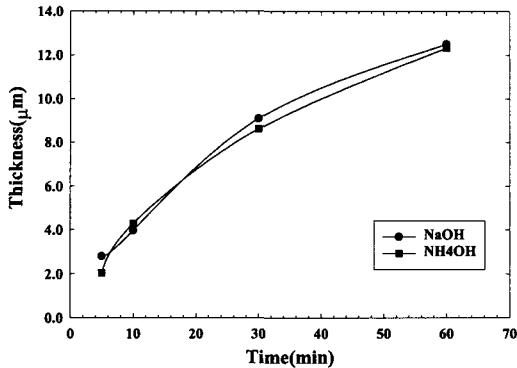


Fig. 3. Deposition rate as a function of pH adjusting substances

서 도금시간이 경과함에 따라 두께가 직선적으로 증가하지 않고 약간 기울기가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 PZT전극형성을 위한 최소 두께가  $3\mu\text{m}$  이상이므로, 도금시작 10분 경과 후이면 충분한 두께를 얻을 수 있으므로 본 연구에서는 일반적인 도금에서 수행하는 도금시작 후 매 10분마다 pH 조절제를 공급하기 않아 도금욕의 알칼리 성분이 많이 소모되었다고 보여진다. 아울러 본 실험에서는 S/V (시편 표면적/욕부피)가 약  $0.74\text{dm}^2/\ell$ 로 상용으로 사용되는  $1.5\sim 3.0\text{dm}^2/\ell$ 보다 훨씬 작아 실제 조업시 보다 환원제의 양이 많지만 도금이 진행되면서 환원제의 역할이 도금초기에 비해 많이 약화되어 도금속도가 감소되었음을 추측할 수 있다.

### 3. 2. 2 도금층의 특성

Fig. 4는 두 pH 조절제에 대한 도금층의 단면 사진을 나타낸 것이다. 두 pH 조절제의 경우 모두 좋은 anchoring 현상을 보이고 있지만 NaOH의 경우가 조금 더 우수함을 알 수 있다. 도금층도 NaOH는 결합이 없는 매끈한 형태를 보이는 반면 NH<sub>4</sub>OH를 pH 조절제로 사용했을 때는 도금층이 거칠고 결합이 많으며 표면도 울퉁불퉁함을 알 수 있다. 두 pH 조절제를 비교할 때 착화제로의 능력은 NaOH는 전혀 없고 NH<sub>4</sub>OH가 아주 크지만

Fig. 3에서와 같이 도금속도의 차이가 없으므로 이의 영향이 무시된다고 보겠으며 두 pH 조절제의 차이는 도금소지 및 도금욕에의 흡착성의 차이에 의한 것으로 여겨진다. 따라서 NH<sub>4</sub>OH 사용시의 도금층의 거칠음은 이 pH 조절제의 흡착성에 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 4에서의 거칠음의 차이는 Fig. 5의 표면전기저항에 영향을 미친다. NaOH를 pH 조절제로 사용할 때 매끈한 도금층을 얻고 표면저항이 아주 낮음을 볼 수 있다. pH가 커질수록 표면전기저항이 감소하는데 이는 pH의 증가에 따른 니켈 도금층 내의 P함량과 관계 있다고 보여진다. Table 2. 는 pH 9에서 pH 조절제에 대한 도금층 내의 P함량을 나타낸 것이다. 즉 P함량이 많을수록 저항이 커진다. pH가 커질수록 표면저항은 낮아지나 pH가 9.5이상에서는 도금층의 밀착성이 나빠져 박리현상이 발생하였다. pH 9.0에서 도금층의 밀착력을 pH 조절제에 따라 측정한 결과 NaOH와 NH<sub>4</sub>OH의 경우 Table 3에서 보는 바와 같이 큰 차이는 보이지 않았다. Peel strength는 아주 우수하나 pull strength는 일반적인 alumina상의 도금층에 대한 것보다 약간 낮았다.

Table 2. P content in electroless Ni deposits when using NaOH and NH<sub>4</sub>OH solutions as pH adjusting substances (at pH9.0)

| pH adjusting substances | P content (%) |
|-------------------------|---------------|
| NaOH                    | 8.58~9.0      |
| NH <sub>4</sub> OH      | 9.0~9.83      |

이는 전처리공정가운데서 PZT 성분인 Pb가 녹아서 소지 표면층의 결합력을 떨어뜨림으로서 결국 도금층과 소지와와의 밀착력을 저하시키는 원인으로 작용한다. pH 조절제로 NaOH를 사용한 경우가 NH<sub>4</sub>OH보다 push-pull test의 밀착력이 우수하였으며 pell test는 거의 동일한 결과를 보였다. peel test는 밀착력이 약한 도금층에만 적용이 가능하므로 push-pull test의 경우를 비교하면

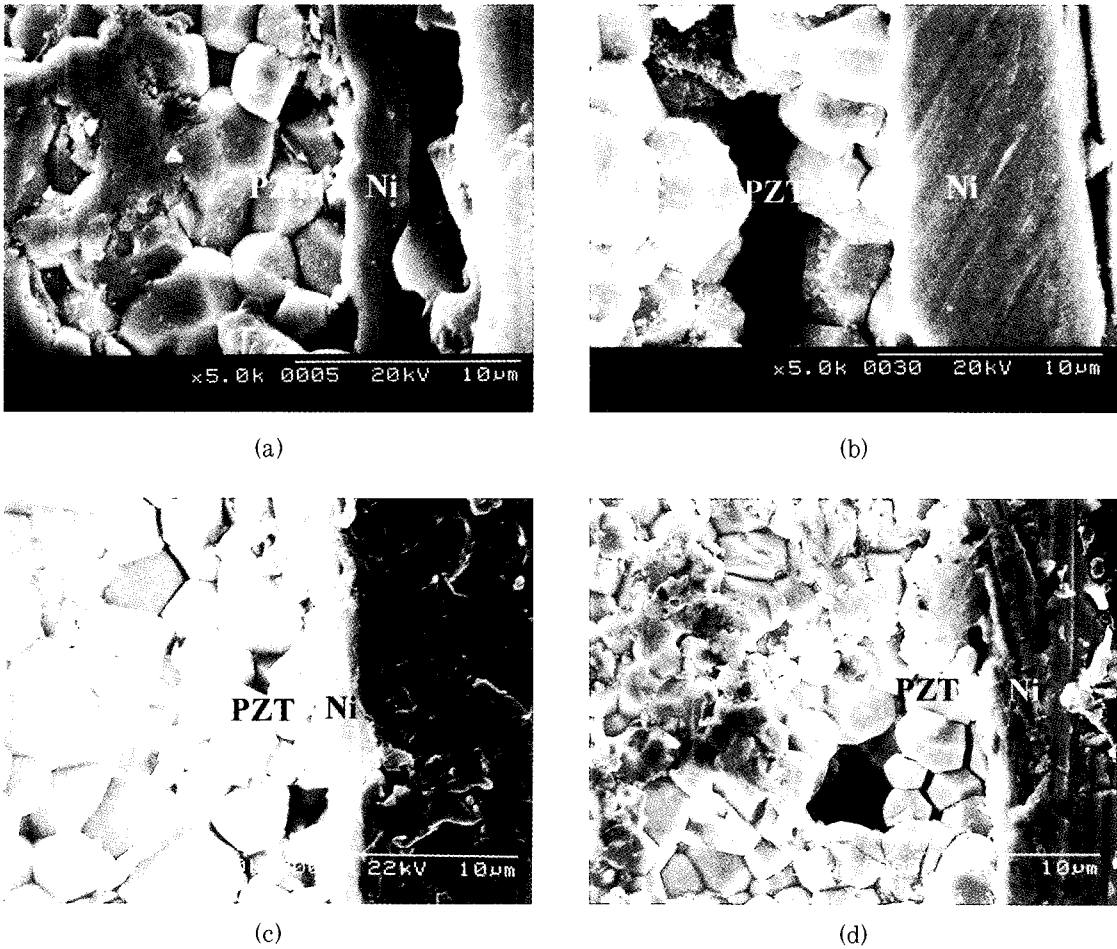


Fig. 4. SEM photographs of the electroless nickel layers deposited as the plating conditions of the following pH adjusting substances and plating time (at pH 9.0)  
 (a) NaOH, 5min (b) NaOH, 30min (c) NH<sub>4</sub>OH, 5min (d) NH<sub>4</sub>OH, 30min

Table 3. Peel strength and pull strength for various pH adjusting substances (at pH9.0)

| pH adjusting substances | Peel test (%) | Push-pull test (Kg/mm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------|---------------|--------------------------------------|
| NaOH                    | 99            | 0.07073                              |
|                         | 100           | 0.08488                              |
|                         | 100           | 0.07073                              |
|                         | 100           | 0.08488                              |
| NH <sub>4</sub> OH      | 100           | 0.07073                              |
|                         | 99            | 0.03536                              |
|                         | 100           | 0.03536                              |
|                         | 99            | 0.04244                              |

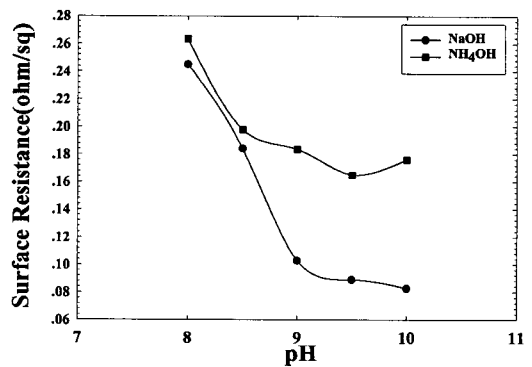
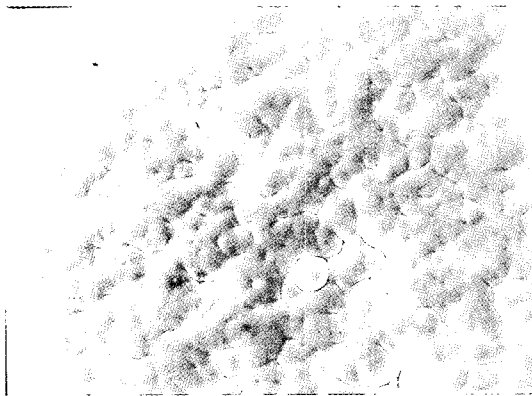


Fig. 5. Variation of surface resistance of electroless Ni deposits with bath pH

NaOH를 사용한 경우가  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 경우 보다 더 밀착력이 우수하였으며 이는 도금층의 조직사진인 Fig. 4의 도금층과 소지의 결합정도와 도금층의 표면저항과의 관계를 나타낸 Fig. 5의 graph와 비교할 때 모두 일치된 결과를 보이고 있다.

### 3. 3. 최적의 도금조건

이상의 실험결과를 바탕으로 Pb계 ceramics 기지상의 무전해 니켈 도금에 적절한 도금조건을 확립하며, 최적 도금공정은 Table 4와 같다. 즉, 최적의 전처리조건은 2%  $\text{HBF}_4$ 로 1.5분 etching 하고, 50ml/l HCl 농도의 Pd-Sn catalyzing 용액으로



(a) Surface morphology of electroless Ni deposit



(b) Cross-sectional view of electroless Ni deposit

Fig. 6. SEM photomicrographs of electroless Ni deposits for a deposition time of 10 min

Table 4. Optimal process for electroless Ni deposition

| No | Process             | Chemical composition   | Temp | Time           |
|----|---------------------|--|------|----------------|
| 1  | Degreasing          | $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Water} \rightarrow \text{NaHCO}_3$<br>(45g/l) $\rightarrow$ Water  | RT   | 5min<br>(each) |
| 2  | Etching             | $\text{HBF}_4$ 2%  | RT   | 1.5min         |
| 3  | Rinse               | D.I. Water   | RT   | 5min           |
| 4  | Catalyzing          | $\text{PdCl}_2$ 0.4g/l<br>$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20g/l<br>Conc. HCl 50ml/l  | 45°C | 5min           |
| 5  | Rinse               | D.I. Water   | RT   | 1min           |
| 6  | Accelerating        | 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$  | RT   | 1min           |
| 7  | Rinse               | D.I. Water   | RT   | 1min           |
| 8  | Electroless Plating | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 44g/l<br>$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 11g/l<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100g/l<br>$\text{NH}_4\text{Cl}$ 50g/l<br>pH=9.0<br>pH adjusting substance<br>=NaOH | 85°C | 1hr            |

※ RT = room temperature

도금표면을 촉매화한 후 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 accelerating 처리하는 것이며, 무전해 니켈 도금욕의 조건으로는 pH 9.0, 도금온도  $85 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 pH 조절제로 NaOH를 사용하는 경우이다.

최적의 도금조건으로 10분간 무전해 도금을 시행한 후 니켈도금층의 표면과 단면사진이 Fig. 6에 있다. 표면사진에서 보는 바와 같이 도금층의 결합이 적고, 단면사진에서는 PZT소지와 도금층간에 접착성이 좋으므로, 밀착력과 전기적인 접착성 (electrical contact)이 좋음을 간접적으로 나타내고 있다.

## 4. 결 론

Pb계 ceramics 기지상의 무전해 니켈 도금에서 여러 가지 전처리조건을 변화시키면서 도금을 실시한 후, 다음과 같은 조건이 최적의 도금조건임을 찾을 수 있었다.



1) PZT는 의 전처리조건에 따라 도금상태에 큰 차이를 나타낸다. etching조건은 2% HBF<sub>4</sub>로 하는 것이 적당하며 catalyzing액인 HCl의 양은 50 (ml/l), accelerating액은 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 하는 것이 좋은 도금층의 특성을 얻을 수 있다.

2) PZT 성분중 Pb는 산성분위기에서 쉽게 용출되므로 도금용액은 반드시 염기성용액을 사용하여야 하며, 전처리공정에서도 가급적 산성분위기의 용액처리는 제한하여야 한다.

3) 니켈도금층 내의 P의 함량은 pH가 증가할수록 낮아지며, 이것은 표면전기저항을 낮아지게 된다. 그러나, pH 9.5 이상에서는 도금층의 밀착성이 나빠서 박리현상이 발생하였다.

4) NaOH를 도금액의 pH 조절제로 사용하는 것이 낮은 표면저항을 가지는 도금층을 얻을 수 있었고, pH 9.0에서 85±1℃로 1시간 도금을 했을 때 도금층의 평균두께는 약 12.5μm였고, 표면저항은 약 0.102820 (ohm/sq) 였다.

### 참고문헌

1. G. G. Gawrilov : "Chemical Nickel-Plating," Portcullis Press (1979)
2. A. Brenner and G.E Riddell : J. Research National Bureau Standards, (1946) 371
3. A. Brenner and G.E Riddell : U.S. Patent 2, 532, 283 (1950)
4. Fredrick A. Lowenheim : "Electroplating, Fundamentals of Surface Finishing," McGraw-Hill (1978)
5. Maecel Poubaix : Atlas of electrochemical equilibria in a solutions pp 504 (1966)
6. Maecel Poubaix : Atlas of electrochemical equilibria in a solutions pp 330 (1966)
7. Charles R. Shipley Jr : J. Plating and Surface Finishing, 92, Jun. (1984)
8. Randy Strauss : J. Plating and Surface Finishing, 34, Jan. (1985)
9. 김남일, 장시성, "무전해 도금" 동아출판사, pp 56-61 (1996)
10. 在里康則 외, "最新 無電解めつき技術", 綜合技術センター, pp 121-122
11. L. G. Bhatgadde & S. M. Mabapatra : Electronics, pp 55-57 (1987)
12. J. Horkans, J. kim, C. Mcgrath, and L. T. Romankiw, J. Electrochem. Soc. 134, 300 (1987)
13. N. Feldstein and P. R. Amodio : Plating, 1246, (1969)
14. Coating Technology Handbook, pp 63-77
15. T. Osaka, H. Takematsu and K. Nihei : J. Electrochem. Soc. 1021, May, (1980)
16. R. L. Cohon and K. W. West : J. Electrochem. Soc. April, 1973
17. 염희택, 이주성, "도금·표면처리" 문운당, pp 274-275 (1994)