

α -Al₂O₃와 Ni 금속 접합을 위한 Ni 무전해 도금시 산처리의 영향

이은정^{1,2} · 안용태¹ · 최병현^{1†} · 지미정¹ · 황해진²

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부, ²인하대학교 신소재공학과

The Effect of Acid Treatment Time for Ni Plating on the Joint of α -Al₂O₃ and Ni Metal

EUNJEONG YI^{1,2}, YONGTAE AN¹, BYUNGHYUN CHOI^{1†}, MIJUNG JI¹, HAEJIN HWANG²

¹Electronic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology,
Jinju-si 52851, Republic of Korea

²School of Materials Science and Engineering Inha University, Incheon,22212, Republic of Korea

Abstract >> In Na-base Battery for ESS, α -Al₂O₃ and metal bonding was used to prevent direct reaction between electrolyte and electrode. The hard metal was metalized at 1600°C in a flowing hydrogen gas for high bonding strength. In this study, instead of hard metal metalizing, Ni was plated on α -Al₂O₃ by electroless Ni plating technique and then bonded with metal. To enhance the bonding strength, surface of α -Al₂O₃ was treated with H₃PO₄. The effects of strength and leakage of joining as a function of acid treatment time on α -Al₂O₃ are described.

Key words : Na-based battery, NaCl₂ Battery, Ni electroless plating, ESS, Mechanical properties

1. 서 론

세라믹-금속재료 이중 소재간의 접합을 위해 종래 고 용점 금속법이 일반적으로 이용되고 있으며, 이 방법은 몰리브덴(Mo)이나 텅스텐(W)등의 고용점 금속과 망간(Mn)의 혼합 분말로 페이스트를 제조하고, 이를 알루미늄 소결체 표면에 인쇄하여, 가습된 질소-수소분위기에서 열처리하는 것에 의하여 알루미늄 표면에 금속 층을 형성하는 방법이다. 이 고용점 금속 층의 윗면에는 통상 니켈(Ni)도금을 수행하여 고 용점 금속 층과 니켈 층으로 메탈라이징 층을 형성

하고 있다. 이러한 방법의 접합기구는 몰리브덴이나 텅스텐 등의 고 용점 금속이 소결되어 고용점 금속의 골격을 형성하고, 알루미늄의 불순물에 의해 형성된 유리상이 고 용점 금속의 기공을 채워 메탈라이징 층이 형성된다는 유리상 이동 기고, 그리고 메탈라이징 층과 알루미늄 소결체의 계면에 망간-알루미늄 스피넬 층이 형성되는 반응에 의한 반응기구 등이 제안되어지고 있다^{1,2,3)}.

하지만 고 용점 금속법에서는 여러 가지의 원료를 혼합하여 페이스트를 제조하기 때문에 페이스트의 균 질성이 저하되고, 일정한 두께의 금속 층을 형성하기 어려워 메탈라이징 층의 접합강도를 떨어뜨리는 문제점을 가지고 있다. 또한 공정이 복잡하고 고온 수소분위기에서 공정이 이루어지는 단점을 가지고 있다^{4,5,6)}.

[†]Corresponding author : bhchoi@kicet.re.kr

Received : 2016.5.14 in revised form : 2016.6.10 Accepted : 2016.6.30

Copyright © 2016 KHNES

이에 본 연구에서는 저가이면서 공정이 단순한 금속 세라믹 접합방법으로 α -Al₂O₃ 표면에 무전해 도금으로 Ni층을 형성 한 후 metal 접합재를 사용하여 저온(800~900°C) 불활성 분위기에서 접합을 수행하였으며, 또한 α -Al₂O₃ 표면 산처리 시간이 세라믹-금속 접합강도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

α -Al₂O₃ 표면은 2 mol% 인산(H₃PO₄)를 이용하여 0, 10 및 30분 동안 sonic으로 산처리하여 표면 불순물을 제거하였다. 산처리된 α -Al₂O₃ 표면 위에 무전해 도금법을 이용하여 Ni층을 형성하였다. 무전해 Ni 도금법은 소수성인 α -Al₂O₃ 표면을 친수성화 시키기 위해 인산을 이용하여 산 처리하였고, 산처리 된 시편을 SnCl₂ 수용액에 시편을 3분간 넣어 시편 표면에 Sn을 부착시켜 민감화 한 후 이를 묽은 H₂SO₄ 수용액에 넣어 1분간 중화처리 후 PdCl₂ 수용액에 20분간 침지 시켜 표면에 흡착된 팔라듐이 촉매핵이 될 수 있도록 활성화 처리를 진행하였다. 이후 이 시편을 90°C 도금 용액에 넣어 10분간 도금을 진행하였다.

금속 필러는 Pb 0.3 mol과 Ni 금속분말 0.7 mol을 에탄올과 지르코니아 볼을 사용하여 고속밀로 혼합 후 100도에서 24시간 건조하였다. 건조된 후 금속 분말에 PVA바인더(5 wt% PVA 분말/D.I. water)와 함께 혼합하여 필러를 제조하였다. 필러의 성형은 링형상의 몰드를 사용하여 일축가압성형하여 가스켓을 제작한다. 도금된 α -Al₂O₃와 금속 필러는 Ar 분위기에서 625°C에서 2시간 유지하여 접합을 실시하였다. 도금 실시 후 시편의 표면과 파단면은 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)으로 미세구조를 관찰하였으며 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)을 이용하여 성분분석을 실시하였다.

산처리한 α -Al₂O₃ 표면은 X선 광전자 분광법(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 확인하였다. 누설률은 헬륨(He)누설시험기를 이용하여 헬

륨 질량 분석 누설검사법으로 측정하였다. 접합 강도 측정은 만능재료시험기로 접합부위와 피접합부를 고정할 수 있는 지그를 이용하여 접합부에 파단이 일어날 때 까지 가압봉을 이용하여 하중을 증가시켜 파단이 일어나는 시점의 최대 하중 값으로 접합부의 접합강도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인산처리 후 α -Al₂O₃ 표면의 특성

우선 Ni 무전해 도금 전 인산으로 94% 순도를 갖는 α -Al₂O₃ 표면을 etching 하여 α -Al₂O₃ 결정립 계면의 유리질과 불순물을 제거하였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 인산처리 하지 않은 경우 표면에 SiO₂, Al₂O₃등 불순물이 존재하여 결정립이 명확하게 관찰되지 않는다. 10분간 인산처리 후 결정립 사이 계면이 etching되어 결정립이 보이기 시작하지만 내부 깊이 방향으로 불순물이 제거되지 않음을 확인하였다. 30분 처리 시 깊이 방향으로 불순물이 제거되어 결정립이 선명하게 나타났다. 이는 Ni 도금 시 Ni 입자로 잘 코팅이 이루어지는 역할을 할 것이다.

무전해 도금 공정 중에 surface etching 공정으로 인산으로 표면 처리하게 되는데 이 공정에서 94% Al₂O₃의 표면이 어떻게 변화되는가를 고찰하고자 산처리를 0, 10 및 30분 처리한 후 표면을 XPS로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타냄. 분석결과 전처리 시간이 증가할수록 α -Al₂O₃ 표면에서 Si, Al의 함량은 감소하였고, P의 함량은 증가하는 경향을 나타내었다.

Ni 무전해 도금이 완전해야 α -Al₂O₃와 금속간의 접합강도를 나타내기 때문에, 이를 위해 도금 시 포함되는 인의 영향에 대해 검토해 보았다. Ni 도금은 합금 형태로 이루어지며, 인 함량이 증가함에 따라 낮은 온도에서 연화가 이루어진다. Ni-P 합금의 경우 인의 함량이 11%일 때 870°C로 가장 낮은 용점을 가지며, 인의 함량이 3% 이하일 때 1200°C로 가장

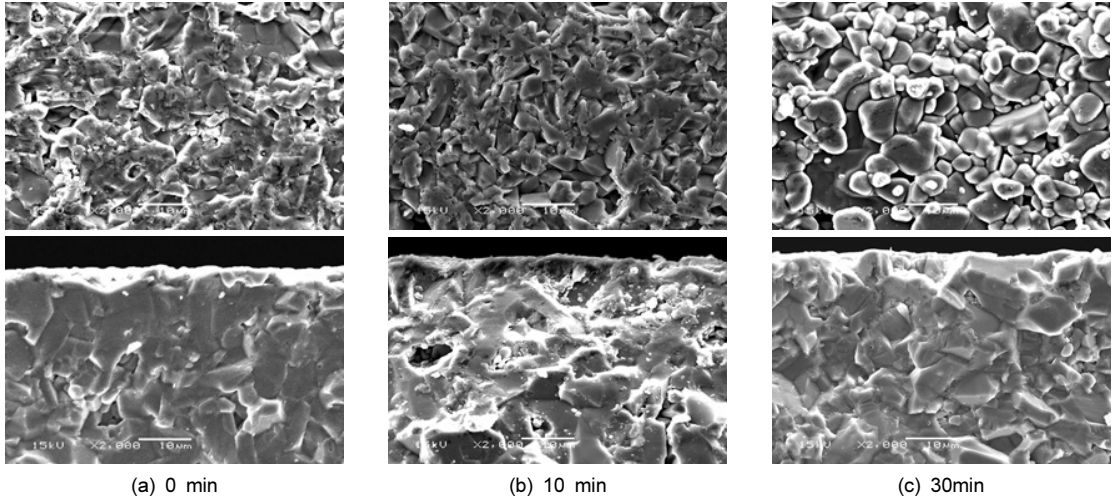


Fig. 1 SEM image of the α - Al_2O_3 with different acid treatment time (a) 0 min, (b) 10 min and (c) 30 min

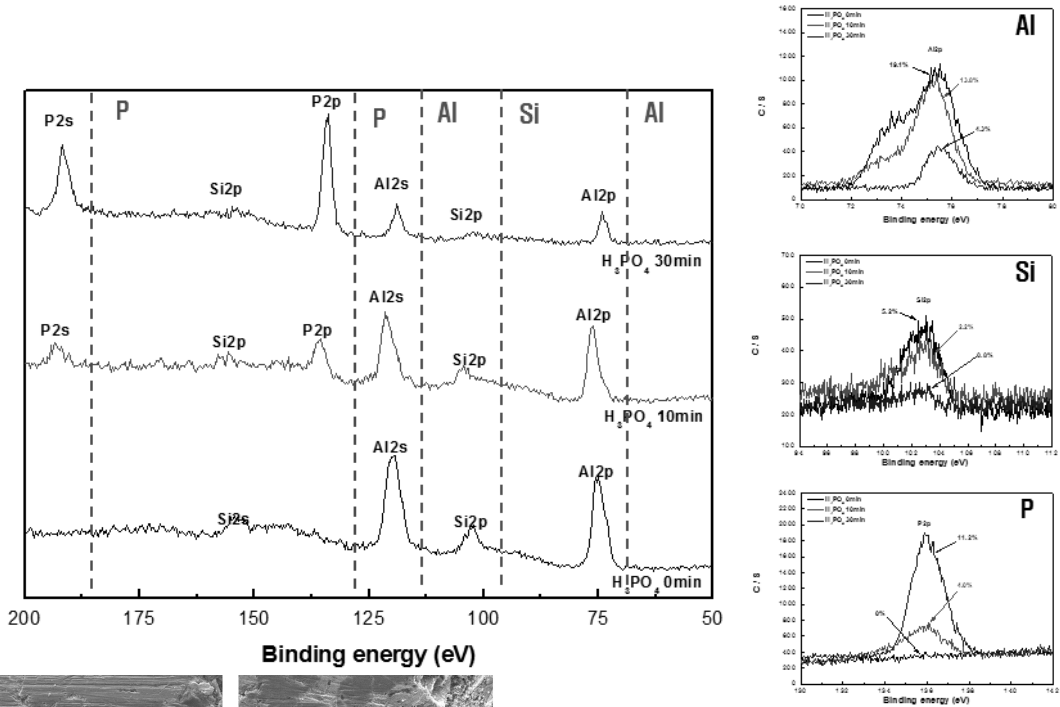


Fig. 4 Cross-section SEM image of the between Ni-metal and α - Al_2O_3 for acid treatment time (a) 0min and (b) 30min (Filler : $\text{Ni}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}$)

높은 용점을 나타낸다.

Fig. 3에 10분간 산처리된 α - Al_2O_3 의 도금을 진행 후 도금층의 두께 및 도금의 형상을 확인하고자 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰한 결과를 나타내

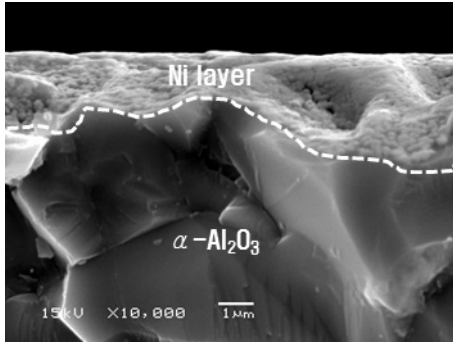


Fig. 3 Cross section SEM image of the Ni layer for 10 min acid treatment time

었다. 산처리하여 드러난 결정립의 부분으로 도금입자들이 고르게 부착되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2 도금된 α -Al₂O₃와 Ni 금속 접합의 특성

앞서 표면상 태 및 무전해 도금을 이용하여 도금된 α -Al₂O₃와 금속 필러를 10⁻³ torr 이하로 진공을 잡은 후 Ar분위기로 만들어 금속이 산화되지 않도록 한다. 이 후 625°C에서 2시간 유지하며 접합을 진행하였다. 접합 샘플의 단면을 Fig. 4 나타내었다. Fig. 4를 보면 산처리가 되지 않은 α -Al₂O₃와 금속 필러의 접합부에서 반응이 거의 일어나지 않았으나, 30분간 산처리된 α -Al₂O₃와 금속 필러의 접합에서는 도금층과 필러의 반응이 명확히 보이는 것을 확인하였다.

이러한 반응성의 차이로 인한 접합강도 및 누설율의 차이는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 보면 30분 산처리한 α -Al₂O₃를 사용하면 10⁻⁴ atm·cc/sec의 누설률이 나오는 것을 알 수 있었다. 또한 산처리 시간이 증가함에 따라 접합강도가 증가하는 경향이 나타났으며, 30분간 산처리한 α -Al₂O₃를 이용한 경우 6MPa의 접합강도를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 표면 처리에 따라 Ni 도금입자가 산처리된 α -Al₂O₃의 결정립에 고르게 도금되어 금속 Filler와 도금입자간의 결합이 강해지기 때문으로 생각된다^{7,8,9}. 이는 EDS를 이용한 접합부의 분석으로도 알 수 있다. Ni_{0.7}Pb_{0.3}의

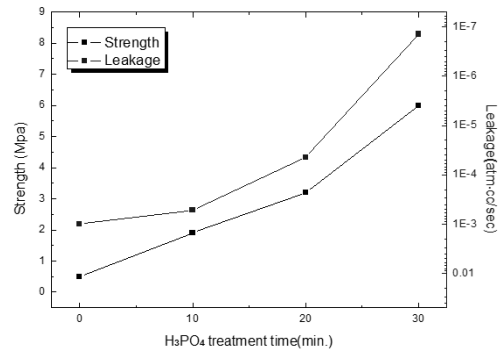


Fig. 5 Strength and leakage of α -Al₂O₃ and Ni-metal joining as a function of acid treatment time

filler materials의 단면과 Ni Plate와 filler materials의 접합계면을 EDS로 line 분석하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. filler materials의 α -Al₂O₃의 표면에 접한 쪽의 filler에서는 일부 이동된 Al₂O₃의 peck가 약 25 μm 정도 filler materials에 존재함을 확인되었다. 또한 α -Al₂O₃와 인접한 filler에서 Pb의 함량은 점점 감소하는 것을 확인되었다. 반면에 내부에 존재하는 Ni의 함량은 초기 함량보다 다소 감소하였다. 따라서 Ni_{0.7}Pb_{0.3}의 필러에서 Pb성분이 접합온도에서 반응하여 α -Al₂O₃표면에 도금된 Ni와 반응이 이루어 졌음을 알 수 있다¹⁰.

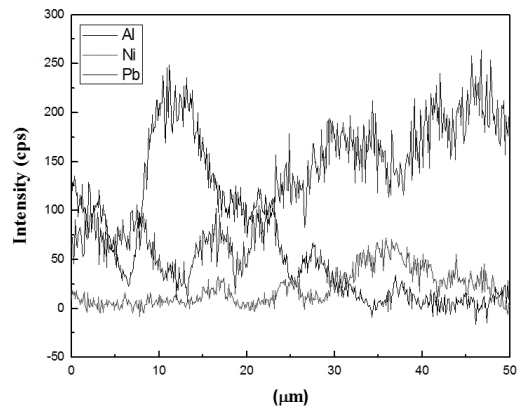


Fig. 6 EDAX analysis of the bonding area of α -Al₂O₃ and Ni-metal using Ni_{0.7}Pb_{0.3} filler

4. 결 론

α -Al₂O₃ / Ni-금속을 접합하기 위해 α -Al₂O₃ 표면에 Ni을 무전해 도금하였다.

- 1) 인산처리 시간에 따라 α -Al₂O₃ 표면에서 Si, Al의 함량은 감소하였고, P의 함량은 증가하는 경향을 나타내었다.
- 2) 인산처리를 최소 10분이상 진행하여 표면의 불순물 제거 및 α -Al₂O₃ 내부 깊이 방향으로 결정립이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.
- 3) 10분, 30분간 인산처리한 후 접합을 진행할 경우 10분간 산처리한 샘플은 누설률이 낮아짐을 확인하였다. 따라서 누설률 및 접합강도가 접합부가 고른 우수한 접합을 위해선 30분간 인산처리를 진행 후 접합을 해야함을 알 수 있었다.

후 기

이 연구는 산업통상자원부의 기금으로 한국에너지기술평가원의 에너지수요관리핵심기술 사업(2014-2010102460)의 연구비를 수혜한 논문입니다

References

1. J.H. Hwang, S.M. Bae, M. K. Kim, "Large Scale Power Storage NaS battery", CERAMIST, Vol. 15, No. 2, 2012, p. 45-52
2. C. Dustmann, "Advances in ZEBRA batteris", J. Power Sources, Vol. 127, 2004 p. 85-92.
3. H. S. Kim, S. M. Lee, "R&D Status of Na/NiCl₂ Battery" J. Korean Electrochemical Society, Vol. 15, No. 3, 2012, p. 124-134.
4. Y.M Hyun, S.Y.Yu, J.Y. Yoon, B.Y. Kim, S.J. Kim, S.H. Tahk, H.S. Kim, "Effect of Heat Treatment on the Adhesive Strength of Electroless Nickel Deposits", J. Korean Institute of Surface Engineering Vol. 44, No. 6, 2011, p. 246-249.
5. Y.K. Cho, K.Y. Ahn, Y.S. Park, "A study on adhesion strength of electroless plated deposits on Alumina substrate", J. The Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 24, No. 4, 1991. p. 187-195.
6. S. Afroukhteh, C. Dehghaniann, M. Emamy, "Preparation of electroless Ni-P composite coatings containing nano-scattered alumina in presence of polymeric surfactant", Progress in Natural Science Vol. 22, No. 4, 2012, p. 318-325.
7. R.L.Deuis, C. Subramanian, J.M. Yellup, K.N. Strafford, P. Arora, "Study of electroless nickel plating of ceramic particles", Scripta metallurgica et materialia, Vol. 33, No. 8, 1995, p. 1217-1224.
8. Y.K. Cho, K.Y. Ahn, Y.S. Park, "A study on adhesion strength of electroless plated deposits on Alumina substrate", J. The Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 24, No. 4, 1991, p. 187-195.
9. C,M.Lee, J. M. Jeon, J. Y. Hur, H. K. Lee, "Effect of Complexing Agents on Adhesion Strength between Electroless Copper Film and Ta Diffusion Barrier", J. The Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 47, No. 4, 2014, p. 162-167.
10. M. K. Jang, K. D. Kim, H. K. Kwon, "Determination of Ni Coating Thickness for the Improvement of Solder Joint Reliability", J. the Korea Entertainment Industry Association, Vol. 7, No. 4, 2013, p. 317-322.