



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
 Vol. 44, No. 6, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.6.246>

무전해법으로 Slide Glass 위에 도금된 Ni층의 접착력에 미치는 열처리의 영향

현영민*, 유성렬, 윤정윤, 김보영, 김선지, 탁송희, 김희산

홍익대학교 재료공학부

Effect of Heat Treatment on the Adhesive Strength of Electroless Nickel Deposits

Yongmin Hyun*, Sungyeol Yu, Jungyun Yoon, Boyoung Kim, Sunji Kim, Songhee Tahk, Heesan Kim

School of Material Science & Engineering, Hongik University, Jochiwon 337-701, Korea

(Received September 15, 2011 ; revised December 6, 2011 ; accepted December 30, 2011)

Abstract

Surface modification before coating nickel by coupling agents and/or etchant of glass did not provide enough adhesive strength of electroless nickel deposits on glass. Effect of heat treatments on hardness as well as adhesion of nickel deposits was studied by using tape test for adhesion, nanoindenter for hardness and glancing angle x-ray diffractometer (GAXRD) for phase characterization. Heat treatment improved hardness as well as adhesion. XRD results give that the improvements of adhesion and hardness are due to the formation of NiSiO₄ around the interface between the nickel deposits and the glass and the precipitation of Ni₃P causing precipitation hardening, respectively. The details in effects of heat treatment on adhesion and hardness are described here.

Keywords: Adhesion, Coupling agent, Glass, Electroless nickel deposition, Heat treatment

1. 서 론

유리는 현대산업에서 중요한 재료 중 하나로써 반도체의 기판층 사이에 절연재 또는 유리섬유의 형태로 고분자재료의 충전재로써 보강재의 역할을 하기도 하며 또는 광섬유의 형태의 신호전달 물질로써 센서, 화학 및 전자기기 분야에 사용된다¹⁾. 다양한 용도로 사용되는 유리재료는 절연성과 우수한 비강도를 가지나 전자기 차폐능력이 약하고 내마모성 및 인성이 낮은 단점을 가진다²⁻³⁾. 무전해 니켈 도금은 도금 균일성 이외에 높은 내식성, 내마모성, 높은 경도와 비자성인 특성으로 인해 위에서 유리재료의 단점을 보완하는데 매우 효과적이며 석유,

화학, 고분자, 기계, 전자산업에서 많이 사용된다⁴⁻⁶⁾. 현재 무전해도금에서 니켈환원의 촉매제로 팔라듐(Pd)을 이용한 활성화와 주석의 예민화과정을 통해 유리기지에 도금할 때 도금층과 유리기지 사이의 부착력이 기대에 미치지 못하는 현상이 있다. 실레인계 표면결합제(coupling agent)는 규소가 함유되어있는 기지에서 촉매제가 쉽게 기지 표면에 흡착할 수 있게 도와준다고 알려져 있다. P. Walker는⁷⁾ 실레인계 표면결합제가 도금층의 부착력 향상에 효과적이라고 Ying Huang 등은⁸⁾ 알려진 세 가지 실레인계 표면결합제 중 γ -aminopropyltriethoxysilane가 가장 효과적이라고 보고하였다. 이외에 무전해 니켈도금의 부착력 향상을 위해 예민화과정 전에 γ -aminopropyltriethoxysilane을 표면결합제로 사용했다고 보고하였다. 그러나 P. Walker 등은⁷⁾ 연구 결

*Corresponding author. E-mail : hyn8598@hanmail.net

과에서 표면결합제의 첨가여부가 도금의 부착력에 얼마만큼의 영향을 주는지에 대해 정량적인 언급이 없었다. 본 논문의 저자에 의해 수행된 예비실험 결과 무전해 니켈도금에 대한 접착력시험 결과는 위에서 언급된 표면결합제가 매우 효과적이지 못함을 알 수 있었다. 한편 무전해 니켈도금 후 열처리하는 도금층의 경도, 인성 및 내마모성을 효과적으로 향상시킨다는 보고가 있다⁹⁾. 따라서 본 연구에서는 무전해 니켈도금의 접착력 및 경도에 미치는 열처리영향의 조사를 통하여 적정 열처리조건을 제시하고 접착력과 경도의 변화원인 규명을 밝히고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 전처리

무전해 니켈도금을 위해 기지로 사용된 Marienfeld 사 slide glass을 초음파 탈지 후 10% HF용액에서 에칭과정을 거쳐 coupling agent 용액(1.06 ml γ -aminopropyl-triethoxysilane, 118 ml 알코올, 4 ml 증류수)에 15분 동안 침적하였다. 이후 예민화 및 활성화 처리를 위해 예민화용액(8 g/L SnCl_2 와 30 ml/L HCl (35%))과 활성화용액(0.25 g/L PdCl_2 와 10 ml/L HCl (35%))에서 각각 5, 10분 동안 침적 후 최종적으로 10% HCl에서 산세 및 세척하였다.

2.2 도금조건

예비실험을 통하여 다음과 같은 무전해 니켈도금 조건에서 도금이 실시되었다. 도금용액은 추가적인 첨가제 없이 0.1 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 이루어졌으며 용액의 pH는 2 M NaOH용액을 사용하여 pH 5로 조정하였다. 도금액의 온도는 항온조를 사용하여 $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰으나 도금 동안 용액은 교반되지 않았다. 0.6 μm 두께의 니켈을 도금한 이후 즉시 시편은 증류수로 세척, 건조한 후 도금층의 물성측정 및 평가를 위해 데시케이터에 보관하였다.

2.3 도금층의 물성조사

세척 후 12시간 이상 데시케이터에 보관된 무전해 니켈도금 시편은 진공열처리로 (ULVAC社, QHC-P616 CP)를 사용하여 100~500 $^\circ\text{C}$ 에서 100 $^\circ\text{C}$ 간격으로 1시간, 400 $^\circ\text{C}$ 에서 10, 30분동안 Ar 분위기에서 열처리하였다. 열처리온도에 따른 표면부착력은 ASTM D3359에 의거 tape test를 통해 얻어진 결과를 표 1에 표시된 등급으로 나타내었다. 이 외에 열처리온도에 따라 0.6 μm 두께 이하의 도금층의 결

Table 1. Grade of adhesion test results according to ASTM D 3359

Grade	Percent area removed
5	0% none
4	Less than 5%
3	5~15%
2	15~35%
1	35~65%
0	Greater than 65%

정구조 변화를 조사하기 위해 glancing angle x-ray diffractometer (GAXRD, RIGACU社, Max-2500V)를 이용하여 회절분석을 실시하였다. 도금층의 XRD 분석을 위하여 2 θ 를 10~90 $^\circ$ 의 범위로 하고 glancing angle을 1 $^\circ$ 로 고정시켰다. X-ray로 Cu-K α 가 사용되었으며 주사속도는 4 $^\circ/\text{min}$ 로 가속전압은 40 kV, 전류는 300 mA 조건에서 수행되었다. 열처리를 통한 표면의 얇은 도금층의 경도변화를 조사하고자 초미소경도분석(MTS社, Nanoindenter-XP)을 실시하였다. 초미소경도분석 결과는 5회 측정의 평균값을 사용하였다. 도금층 경도측정 시 기지의 영향을 최소화시키기 위하여 탐침의 최대 깊이는 500 nm로 제한하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 표면 접착력

그림 1은 열처리온도가 유리판 위에 무전해 도금된 니켈의 부착력에 미치는 영향을 나타낸다. 열처리시간을 1시간으로 고정하고 열처리온도를 변화시키면서 부착력을 측정한 결과 부착력은 200 $^\circ\text{C}$ 까지 낮았지만 300 $^\circ\text{C}$ 에서 급격히 증가하기 시작하여 400 $^\circ\text{C}$ 일 때 최대값을 보였다. 그러나 그 이상의 온도

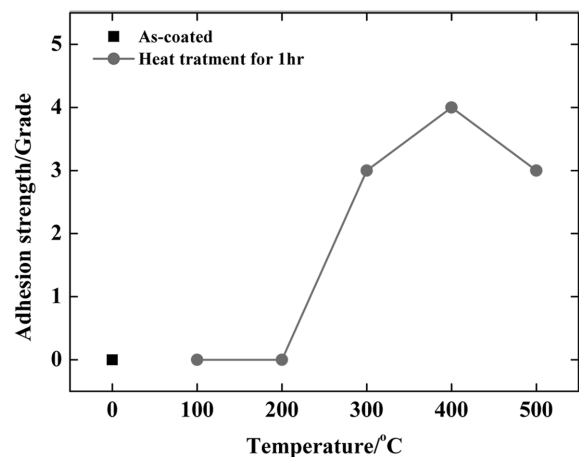


Fig. 1. Effect of temperature on the adhesion of electroless nickel deposit heat treated for 1 hour.

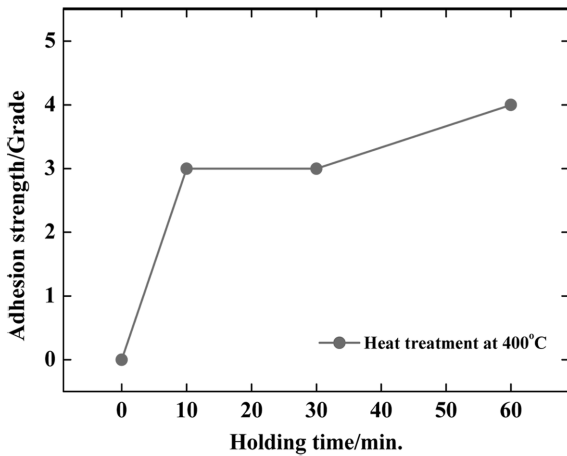


Fig. 2. Effect of holding time on the adhesion of electroless nickel deposit heat treated at 400 °C.

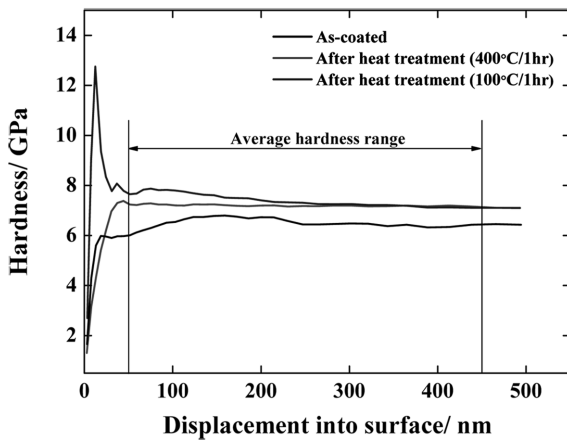


Fig. 3. Effect of temperature on hardness of electroless nickel deposit during heat treated for 1 hour.

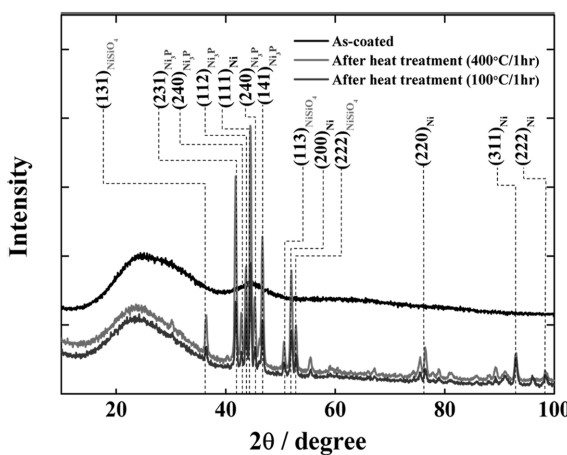


Fig. 4. XRD patterns of the electroless nickel deposit before and after heat treatments.

서 부착력이 서서히 감소됨을 보였다. 그림 2는 가장 우수한 부착력은 나타낸 열처리온도인 400 °C에서 열처리시간에 따른 부착력의 변화를 조사한 결과 열처리시간의 감소는 오히려 부착력을 저하시킴

을 알 수 있었다. 위의 사실로부터 부착력 향상을 위해 400 °C에서 1시간 동안의 열처리가 가장 효과적임을 알 수 있었다.

3.2 표면 경도

그림 3은 열처리가 도금층의 경도에 미치는 영향을 나타내었다. 약 0.6 μm 두께의 도금층을 초미소 경도기를 이용한 경도측정 결과 도금층은 열처리를 통해 경도상승을 나타냄을 확인하였다. 이때의 경도상승은 무전해 Ni-P도금에서 얻어진 준안정상인 석출물의 석출에 의한 것으로 판단된다¹²⁾. 100 °C에서 열처리된 시편 표면에서 높은 경도 피크값은 표면오염으로 생기는 오류로 보여지며 이후 평탄해지는 부분이 실제 경도값이라 볼 수 있다. 도금층의 최대 경도는 부착력이 가장 우수한 열처리조건인 400 °C가 아닌 100 °C에서 나타났다. 이처럼 열처리 온도에 변화에 따라 초기 경도의 증가 이후 다시 감소하는 현상은 석출강화에서 자주 관찰되는 현상으로 초기에는 미세한 석출물로 인해 경도가 증가하다가 이후 석출물의 성장이 경도를 감소시킨것으로 생각된다¹²⁾.

3.3 XRD 결과

열처리에 따른 부착력 향상 원인을 조사하고자 GAXRD를 통해 열처리에 따른 도금층의 상 변화 결과를 그림 4에 나타내었다. 열처리는 비정질의 as-coated 도금층을 결정화시켰을 뿐만 아니라 일부 Ni₃P와 NiSiO₄가 형성되는 것을 알 수 있었으며 이들 Ni₃P와 NiSiO₄의 농도는 열처리온도에 따라 증가하였다. 그림 3에 나타난 바와 같이 열처리온도에 따른 경도변화 이외에 그림 4에 표시된 100, 400 °C 열처리 동안 형성된 Ni₃P의 관찰 및 400 °C에서 Ni₃P의 빠른 성장은 앞서 예측한 바와 같이 열처리 동안 Ni₃P의 석출에 의한 석출강화에 의한 것임을 확인시켜 주었다¹⁰⁾.

그림 5의 (1)은 표면결합체의 [-OH] 작용기가 유리기지의 Si와 결합하며 아미노기에 Pd⁰Ni의 흡착을 구조식으로 나타내었다¹¹⁾. 그림 4의 XRD로 관찰된 NiSiO₄의 농도가 그림 2에 나타난 니켈층의 부착력에 비례한다는 사실로부터 부착력의 증가는 열처리 동안 표면결합체를 통해 유리기지와 붙어있던 Ni 도금층이 열처리를 통해 표면결합체는 휘발되고 기지와 도금층이 직접 화학결합한 결과로 그림 5의 (2)와 같이 결합될 것으로 생각된다. 물론 TEM을 통한 도금층/유리의 단면분석 결과가 부족하여 열처리 동안 형성된 NiSiO₄가 니켈과 유리계면에 형성되었는지는 확인되지 않았지만 부착력과 NiSiO₄

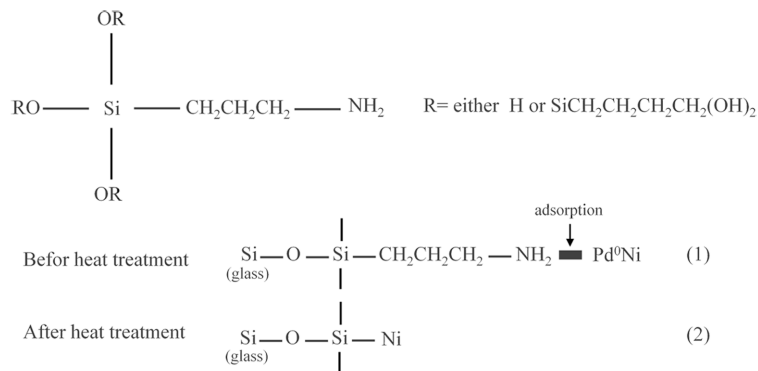


Fig. 5. Structure of γ -aminopropyltriethoxysilane and before and after heat treatments.

농도 관련성으로부터 충분히 예상될 수 있으리라 생각된다.

4. 결 론

무전해 니켈도금층의 열처리는 도금층의 부착력 및 경도를 효과적으로 향상시켰으며 부착력 및 경도향상을 위한 적정 열처리조건과 이들 성질의 향상원인은 다음과 같다.

니켈 도금층의 부착력 및 경도를 고려한 최적 열처리조건은 400 °C에서 1시간 동안 유지이다.

유리와 도금층 사이의 부착력 및 도금층의 경도는 각각 NiSiO₄의 형성과 Ni₃P의 석출을 통해 향상되었다.

참고문헌

1. B. Jiang, L. Xiao, S. Hu, Optical materials. 31 (2009) 1532.
2. C. K. Lee, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4868.
3. S. Wei, L. Yao, F. Yang, P. Li, Juan Chen and Lifang Liang; Applied Surface Science. 257 (2011)

- 8067.
4. S. C. Domenech, E. Lima Jr., V. Drago, J. C. De Lima, N. G. Borges Jr., A. O. V. Avila, V. Soldi, Appl. Surf. Sci. 220 (2003) 238.
5. A. Abdel Aal, A. Shaaban, Z. Abdel Hamid, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 1966.
6. M. Palaniappa, G. Veera Babu, K. Balasubramanian, Mater. Sci. Eng. 471 (2007) 165.
7. P. Walker, Silane and Other Adhesion Promoters in Adhesive Technology in Handbook of Adhesive Technology Revised and Expanded edited by A. Pizzi, K. L. Mittal, CRC Press, New York. (2003) 53.
8. Y. Huang, K. Shi, Z. Liao, Mater. Lett. 61 (2007) 1742.
9. S. Hsieh, W. J. Chao, C. W. Hsieh, J. Nanosci. Nanotechnol. 9 (2009) 2894.
10. M. Islam, T. Shehbaz, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4397.
11. W. Zhao, Q. Zhang, J. Wang, Fine Chem, 22 (2005) 5.
12. S. O. Lee, Y. K. Hwang, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 23 (1990) 203.