

無電解 Co-Cu-P 廢 鍍金液의 再使用에 관한 研究

吳伊植 · 裴英漢

釜慶大學校 新素材工學部

A Study on Reusing of Electroless Co-Cu-P Waste Solution

Lee-Sik Oh , Young-Han Bai

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Pukyong National University

1. 서 론

대부분의 무전해 도금은 2원계 합금 외에 4원계, 5원계 합금도 그 목적에 따라 다양하게 개발되었고, 연구중이나 폐 도금액의 처리와 장기간 연속적으로 사용할 수 있는 도금액의 수명 연장 등의 관리가 대단히 중요하며 이에 대한 자료는 매우 부족한 실정이다.

구리의 특성을 부여하기 위해 니켈, 코발트, 철의 금속 중에서 적어도 1개의 금속과 구리를 주성분으로 하는 무전해 도금층은 전자기적 특성, 내식성, 비자성(非磁性) 등이 우수하여 전자부품이나 전기부품 외에 시계 부속과 같은 정밀부품, 기타 용도에 유용하게 사용할 수 있다고 보고¹⁾되어 있다. 그러나 이에 대한 자료는 대단히 부족하며, 특히 이 중에서도 무전해 Co-Cu계와 무전해 Fe-Cu계의 자료는 매우 부족하다고 생각된다. 본 연구자는 무전해 Co-Cu-P 도금에 적합한 도금액의 조성과 도금조건, 도금층의 표면상태 등을 조사하여 무전해 Co-Cu-P 도금이 충분히 활용할 수 있음을 보고^{2,3)}한 바 있다. 무전해 Co-Cu-P 3원 합금도금은 도금이 진행됨에 따라, 도금액 중의 금속이온(Co^{2+} , Cu^{2+}) 관리가 매우 어려워 구리이온의 농도가 급속히 감소하는 등, 금속이온 농도 변화가 심하기 때문에, 필요로 하는 도금층의 조성 and 균일한 조성의 두꺼운 도금층을 얻기가 대단히 곤란하다. 또한, 일정기간 사용한 무전해 Co-Cu-P 폐 도금액의 재 사용과 사용 중에 감소한 도금액의 소모분을 보급하여 장기적으로 연속해서 도금해야 하나, 이에 대한 자료는 거의 없는 실정이다.

이러한 배경하에, 본 연구에서는 이미 보고^{1~3)}된 무전해 Co-Cu-P 도금액 조성 and 도금조건에서 연속적으로 도금하여 소모된 도금액의 성분을, 폐기된 도금액을 재사용하여 보충할 때와 새로운 도금액으로 보충할 경우, 도금속도에 미치는 도금시간을 비교 검토하고자 한다. 그리고 도금액 조성 and 도금층의 조성을 조사하여 무전해 Co-Cu-P 폐 도금액의 재사용과 도금액의 수명연장 및 균일한 도금층의 조성 to 대한 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험방법

실험장치와 10mm두께의 5086 알루미늄 판재의 전처리 및 도금액의 조성, 도금조건, Batch type, Continuius type, 아연화처리 촉매면과 코발트처리 촉매면에 대한 상세한 설명은 전에 보고^{2~5)}된 방법과 같다.

무전해 Co-Cu-P 폐 도금액의 재사용에 대해 조사하기 위해, Batch type에서 2시간 도금한 결과 소모된 폐 도금액의 각 성분을 보충하여 도금액의 조성을 조절 한 도금액을 새로 제조한 도금액에 25%와 50%를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 도금 시간에 미치는 도금속도, 도금액의 조성 및 도금층의 조성을 검토하였다.

사용된 보충액의 조성¹⁾은 Table 1과 같으며, 보충방법으로 코발트이온 1g 부족에 대해 보

충액 A를 10ml의 비율과 구리이온 농도 0.5g 부족에 대해 보충액 B를 10ml 비율로 보충하였으며, 보충시는 보충액 A와 B를 서로 혼합해서 보충하였다. 보충액 A와 B를 보충한 후 보충액 C를 보충하였다. 즉 차아인산나트륨의 보충을 코발트와 구리의 전체 석출량 1g에 대하여 10ml의 비율로 보충하였고, pH의 감소와 Thiourea의 보충을 보충액 D로 보충하였으며, 보충방법은 보충액 C를 첨가하는 방법으로 보충하였다.

Table 1. Replenishment solution

Classification	Reagent	Concentration
A	CoCl ₂	1.7 M
	Sodium citrate	0.4 M
B	CuCl ₂	1.6 M
C	NaH ₂ PO ₂	4.7 M
D	NaOH	8.8 M
	Thiourea	100 ppm

3. 결과 및 고찰

일정한 도금액 조성과 도금조건(Batch type)에서 아연화 촉매면은 2시간 이후에 코발트 촉매면은 3시간 이후에 도금속도가 급속히 감소하였고, 도금층의 불량이 매우 심하여 도금액을 사용할 수 없었다. 이러한 결과는 코발트 촉매처리는 코발트 촉매처리를 하지 않았을 때 보다 도금시간을 1.5배 연장시킬 수 있었다.

Fig. 1은 일정한 도금액 조성과 도금조건(Batch type)에서 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면에서 도금할 때, 도금시간에 대한 도금층의 조성을 보여준다. 대체로 도금시간 증가에 따라 Co의 성분은 증가한 반면 Cu의 성분은 감소하였다. P의 성분은 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면의 도금층에서 거의 비슷하였으며, 도금시간이 증가하더라도 P의 성분은 거의 비슷하였다. 코발트 촉매면에서 도금한 도금층의 Co와 Cu성분은 3시간까지는 크게 변하지 않고 3시간 이후의 도금시간에서 크게 변한 반면, 아연화처리 촉매면에서는 Co와 Cu성분 모

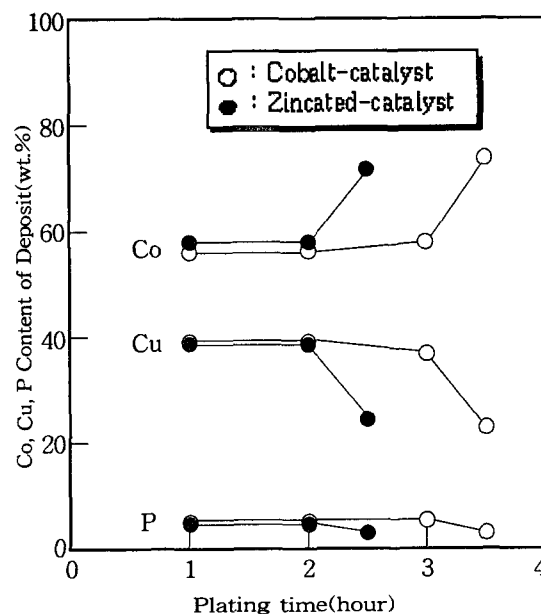


Fig. 1. Composition variation of plating deposit on plating time(batch type)

두 2시간까지는 크게 변하지 않았으나 2시간 이후에는 크게 변하였다. 이러한 결과는 코발트 촉매면의 도금액 수명이 3시간이고 아연화처리 촉매면의 도금액 수명이 2시간인것과 일치하는 것으로 보아 도금속도가 급격히 감소하거나 도금층의 표면이 불량하면 도금층의 Co와 Cu의 성분은 변화가 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 Co 성분은 증가하고 Cu 성분이 감소하는 것은 도금시간 증가에 따라 도금액중의 Cu성분이 급격히 감소하여 코발트의 석출 반응이 잘 일어나기 때문이라고 생각된다.^{6)*}

Fig. 2는 일정한 도금액 조성과 도금조건(Batch type)에서 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면에서 2시간 도금한 폐 도금액을 Table 1와 같은 방법으로 부족성분을 보충한 후 새로 제조한 도금액에 25%와 50%를 첨가하였을 때, 도금시간에 대한 도금속도를 나타낸다. 코발트 촉매면의 도금액 수명은 3시간 이었으나 2시간 도금한 도금액을 사용한 것은 같은조건(2시간)에서 재사용에 대한 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면에서 도금한 도금액을 비교 검토하기 때문이다. 폐 도금액 25%첨가와 50% 첨가 모두 도금시간 증가에 따라 도금속도가 크게 감소하였고, 같은 첨가량에 대해 코발트 촉매면 도금속도보다 아연화처리 촉매면의 도금속도가 적었다. 이러한 원인^{7~9)}은 아연화처리지 생긴 아연의 오염때문이라고 생각된다. 폐 도금액 25% 첨가시 코발트 촉매면에서는 2.5시간 이후에 도금층의 불량 발생하였고, 아연화처리 촉매면은 2시간 이후에 도금층의 불량이 생겼다. 폐 도금액 50% 첨가할 때는 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면이 2시간 이후에 도금층의 불량이 발생하였고, 폐도금액을 첨가하지 않았을 때 보다 도금속도가 감소하였다. 그러나 이 결과는 Batch type에서 폐 도금액의 부족성분을 보충하여 새로 제조한 도금액에 50%를 첨가하여도 충분히 재 사용할 수 있다고 생각된다.

Fig. 3은 일정한 도금액 조성과 도금조건(Batch type)에서 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면에서 2시간 도금한 폐 도금액을 Table 1과 같은 방법으로 부족한 성분을 보충한 후, 새로 제조한 도금액에 첨가(0, 25, 50%)하여 도금할 때, 도금시간 30분마다 소모된 도금액의 조성을 연속해서 Table 1의 방법으로 도금액을 보충시(Continuous type)의 도금시간에 대한 도금속도를 보여준다. 폐 도금액의 모든 첨가량에 대해 도금시간이 증가하면 도금속도가 감소하였고, 폐 도금액의 첨가량이 많을 수록 도금시간은 감소하였다. 이러한 원인도 Fig. 2에서와 같다고 생각된다. 폐 도금액을 첨가하지 않고 새로 제조한 도금액(0%)을 사용할 경

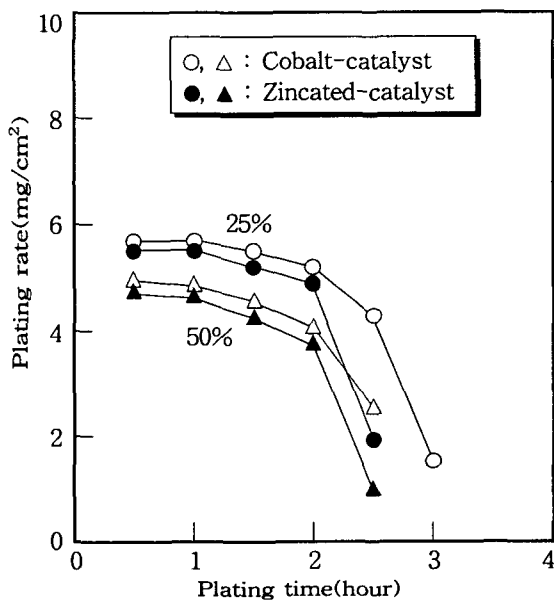


Fig. 2. Effect of plating time on plating rate (batch type) with addition (25, 50%) of waste solution.

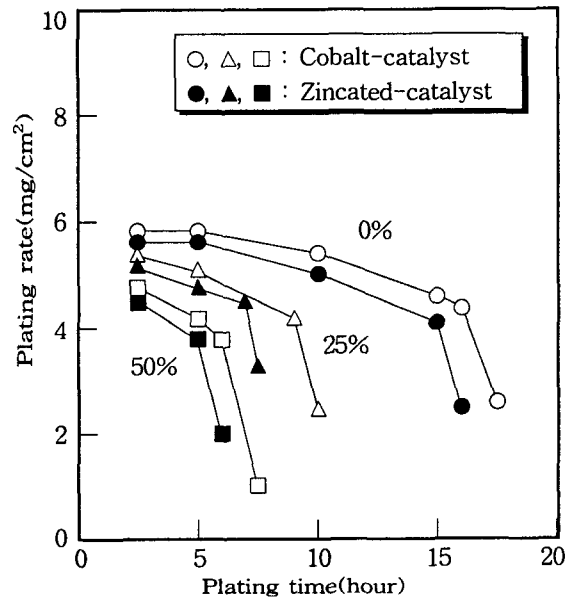


Fig. 3. Effect of plating time on plating rate (continuous type) with addition (0, 25, 50%) of waste solution.

우, 코발트 촉매면에서는 16시간 이후에 도금층이 불량하였고, 아연화처리 촉매면은 15시간 이후에 불량하였다. 따라서 Batch type보다 Continuous type은 코발트 촉매면에서 5.2배, 아연화처리 촉매면은 7.5배 도금시간을 연장시킬 수 있었다. 폐 도금액을 25% 첨가하면 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면 각각 9시간과 7시간 이후에 도금층이 불량하여 Batch type보다 Continuous type에서 각각 3배와 3.5배 연장되었다. 폐 도금액을 50%를 첨가하는 코발트 촉매면과 아연화 촉매면이 각각 6시간과 5시간 이후에 도금층이 불량하여 Batch type보다 Continuous type에서 각각 2배와 2.5배 도금할 수 있었다. 이러한 결과는 Continuous type으로 도금하면 Batch type시 보다 새로 제조한 도금액은 7.5배, 폐 도금액을 50% 첨가해도 2.5배 도금시간을 연장시킬 수 있었다.

Fig. 4는 Fig. 3의 Continuous type에서 폐 도금액 50% 첨가할 때 도금시간에 대한 도금층의 조성을 나타낸다. 대체로 도금시간 증가에 따라 Co의 성분은 증가한 반면 Cu 성분은 감소하였다. 도금시간이 증가함에 따라 P의 성분은 거의 비슷하였고, Co와 Cu 성분은 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면에서 각각 6시간과 5시간까지는 크게 변하지 않았으나 6시간과 5시간 이후에는 크게 변하였다. 따라서 Fig. 3에서 폐 도금액을 50% 첨가할 때 코발트 촉매면과 아연화처리 촉매면에서 도금시 도금액 수명이 각각 6시간과 5시간인 것과 일치하였다. 그러므로 도금속도가 급속히 감소하고 도금층의 표면이 불량하면 Co와 Cu의 성분 변화가 크다는 것이 재확인되었다.

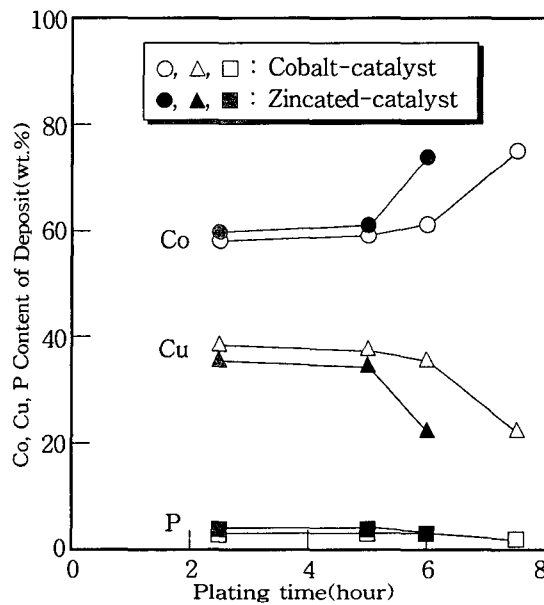


Fig. 4. Composition variation of plating deposit on plating time(continuous type)

4. 결론

소정의 조건에서 무전해 Co-Cu-P 폐 도금액의 재사용에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아연화처리한 후 코발트 촉매의 처리는 코발트 촉매처리를 하지 않았을 때 보다 도금시간을 연장시킬 수 있었다.
2. Batch type에서 새로 제조한 도금액에 조정된 폐 도금액을 50%첨가하여도 무전해 Co-Cu-P 폐 도금액의 재사용이 가능하였다.
3. 새로 제조한 도금액에 소모된 도금액의 성분을 연속적으로 보충하여 도금하면(Continuous type) 보충하지 않을 때(Batch type) 보다 도금시간을 7.5배 연장시킨다.

4. 새로 제조한 도금액에 조정된 폐 도금액 50%를 첨가하여 소모된 도금액의 성분을 연속적으로 보충할 경우(Continuous type)의 도금시간은 보충하지 않을 경우(Batch type)의 도금시간보다 2.5배 연장시킨다.
5. 도금층의 표면이 불량하고 도금속도가 급속히 감소하면 도금층의 Co와 Cu의 성분 변화도 크게 된다.

참고문헌

1. 齋藤昌弘, 中林明 : “無電解めっき方法”, 特開昭 60-262973, (1985).
2. 오이식 : “무전해 Co-Cu-P 도금속도에 미치는 도금조건과 표면상태의 영향” 한국동력기계공학회지, 4(2), 31-39 (2000).
3. 오이식, 최수인 : “무전해 Co-Cu-P 도금속도에 미치는 도금조건에 영향” 부경대학교 논문집, 4, 441-451 (1999)
4. 오이식, 황용길 : “알루미늄 기판의 무전해 니켈-구리-인 합금도금에 관한 연구(I) 전해액 및 열처리 조건이 무전해 니켈-구리-인 도금층의 제 물성에 미치는 영향”, 한국표면공학회지, 24(2), 103-113 (1991).
5. 오이식, 황용길 : “무전해 니켈-구리-인 도금의 도금속도와 열처리에 따른 경도 및 내식성 변화”, 한국표면공학회지, 23(4) (1990).
6. 이대우 : “무전해 니켈 도금층의 열처리에 따른 물성변화”, 석사학위논문, 서울대학교 (1985).
7. 김 만, 권식철 : “무전해 도금(I)”, 금속표면처리, 19(3), 121-127 (1986).
8. A. Hung : “kinetic of Electroless Copper Deposition with Hypophosphite as a Reducing Agent”, Apr., 74-77 (1988).
9. K. M. Chen and A. Hung : “Mechanism of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper”, J. Electrochem., Soc., 136(1), 72-75 (1989).