

〈總 論〉

무전해 니켈도금에 대하여 (I)

池泰求* 呂運寬**

Electroless Nickel Plating

T.K. Chee and W.K. Yeo

ABSTRACT

Electroless plating is the continuous formation of metallic coatings from metal ions by chemical reduction without the use of electrical current. This is, however, more expensive than the conventional electroplating but is often used because of certain advantage. Here, general description of past research on electroless nickel plating, especially about the merits of each research was given. Part(1) is for the composition of solution, pretreatment and facilities of electroless nickel plating.

1. 서 론

일반적으로 전해도금이라고 하는것은 전기적 에너지를 사용하여 금속 ion을 금속상태로 환원시켜 유극에 석출시키는 것을 말한다. 그러나 무전해도금은 전기적 에너지를 사용하지않고 환원제가 함유된 수용액에서 금속 ion의 촉매적 환원으로 금속을 석출시키는 것을 말한다.

1845년 Wurtz¹⁾에 의해 차아인산염(hypophosphite)으로 니켈용액이 금속니켈로 환원되는것이 처음 발견된 이래 Breteau²⁾, peal & Frederici³⁾, Scholder & Heckel⁴⁾등에 의해 이 반응이 연구되어 왔다. 이들 대부분의 반응이 자연적인 화학적 환원반응으로 점은분말이 생성되었으나 Breteau²⁾는 가끔 니켈광택면(鏡面)이 얻어지는 것을 발견하였다. 1916년 Roux⁵⁾는 가온된 암모니아성 니켈구연산-차아인산 나트륨으로부터 고체표면에 니켈을 도금하는 특허를 얻어냈다. 이것은 bath 내의 용액이 연속적으로 분해되어 용기의 벽뿐만 아니라 그 용액에 잠겨진 모든 물체에 도금이 되었다.

Brenner와 Riddell⁶⁾은 Ni-W합금의 tube의 내부도금방법 개발을 계기로 하여 차아인산염

의 특수 환원성을 이용한 도금공정을 1950년에 특허⁸⁾로 발표하였다. 이것이 무전해 니켈도금의 시초가 되었다. Brenner의 경우와는 달리 촉매에 의해서 도금반응이 조절되므로 도금은 단지 bath 내에서도 활성화된 표면에서만 일어나게 된다는 것이다. 이러한 화학적 도금방법이 발표된 초기에는 이 방법이 별로 적용성이 없었으나 많은 관련기술의⁹⁾¹⁰⁾ 개발로 인하여 이 도금공정이 개발되어 이용되어 오고 있다.

현재까지 개발된 화학도금방법은 차아인산나트륨을 환원제⁵⁻⁹⁾로 하는 도금, 수소화붕소화합물(NaBH₄)¹¹⁻¹⁴⁾을 환원제로하는 도금 및 하이드라진((CH₃)₂NH₁₃H₃)¹⁵⁾¹⁶⁾을 환원제로 하는 도금 등 여러가지가 이용되고 있으나 그중에서도 가장 많이 연구되어 실용화된것 중에서 대표적인 것이 차아인산나트륨을 환원제로 하는 니켈도금방법이다. 이 화학니켈도금은 P농도 4-12%의 Ni-P 합금을 이용하며 도금층은 비정질형태로 얻어진다.

무전해도금의 특징은 전도금에 비해 형상에 관계없이 재품각부의 도금층 두께가 일정하며 도금액을 일정하게 유지시킴으로서 균일한 두께로 할 수가 있다는 것이다. 또 이도금피막은 전기도금 피막에 비해 pin hole이 거의 없으며 경도도 피막중에 P나 B를 함유하므로 Hv 1000 이상으로 되어 경질Cr도금에 필적하며 내식성 및 내마모성도 우수한 성

* 弘益工學專門大學 金屬科 專任講師

** 弘益工學專門大學 金屬科 教授

질을 갖고 있다. 반면에 전해니켈도금은 상당히 순수한 금속의 결정형으로 도금되며 연질이고 인성이 있으며 자성을 갖고있다. 또한 그 두께는 전류분포에 따라 크게 변화되므로 동일한 제품에서도 균일한 두께를 얻기어렵다. 이러한 특성때문에 경제성이 불리함에도 불구하고 무전해도금이 각광을 받는 이유라 할수 있다.

여기서는 도금욕 및 작업조건 활성화처리 및 도금장치에 관하여 서술하였으며 후반에서 도금층의 구조, 물리적 및 기계적 성질과 응용동향 등에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 도금액 및 작업조건

2-1 용액의 조성 (Composition of Solution)

근래 상업적으로 이용되고 있는 무전해도금용액의 조성은 know how로서 잘알려져 있지 않지만 Spencer¹⁷⁾에 의하면 다음과 같은 몇가지 주요 성분으로 구성되어 있다.

① 니켈·염; 금속니켈을 공급하기 위한 황산니켈, 염화니켈과 같은 것으로 Ni 양이온 공급원이 된다.

② 차아인산염¹⁸⁾; 니켈양이온을 금속으로 환원시키기위한 촉매적인 환원수소원자를 공급하며 도금

층에 필요한 P양을 공급한다. (Na₁₃H(CH₃)₂ 4)

③ 유기 키일레이트제; Ni-P의 석출을 억제하고 pH의 급격한 강하를 막기위한 완충역활을 한다. 예로는 히드록시 아세트산, 히드록시 프로피온산, 히드록시 구연산 같은 것이 있다.

④ 촉진제¹⁹⁾; 차아인산염의 음이온을 활성화 시킴으로서 도금속도를 증가시키며 키일레이트제와 안정화제와는 반대의 작용을 한다. 예로는 숙식산 또는 아디프산의 음이온 및 프로오루와 알칼리염 등이 있다.

⑤ 안정화제; 활성화된 액을 안정화시켜 용액의 분해를 막는다. 예로는 티오노소²⁰⁾ 황화납 또는 주석²¹⁾ 및 에틸잔세아트나트륨등이 있다.

⑥ PH조절제; 용액의 PH를 조절하고 계속사용할때 PH를 일정하게 유지 시킨다. 예) 황산(H⁺) 수산화나트륨, 탄산나트륨(OH⁻) 등이 있다.

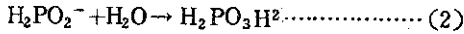
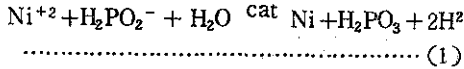
⑦ 습윤제 (세면활성제); 도금된 부분과 도금용액과의 접촉력을 증가시킨다. 예) 황산화알코올, 지방산의솔폰산²²⁾ 등이다.

이외에도 Ni-B도금층을 얻기 위해서는 수소화붕소나트륨이나 알킬아미노보론¹¹⁻¹⁴⁾등이 첨가된 용액이 사용된다. 이 용액은 Ni-P도금용액보다 미세한 도금층의 경도가 보다 더 높은것을 얻기 위해

Table 1. Acid Electroless Nickel plating Solution (g/l)

성분 \ 도금액	1	2	3	4	5	6	7
염화니켈	30	30	—	20	16	—	—
황산니켈	—	—	30	—	—	80	35
차아인산나트륨	10	10	10	27	24	24	10
히드록시 아세트산나트륨	50	—	—	—	—	—	—
아세트산나트륨	—	—	10	—	—	12	7
구연산나트륨	—	10	—	—	—	—	10
포스포산나트륨	—	—	—	16	16	—	—
사과산	—	—	—	—	18	—	—
붕산	—	—	—	—	—	8	—
인화암모늄	—	—	—	—	(pb ²⁺) 0.003	6	—
pH	4~6	4~6	4~6	4.5~5.6	5.6	4.8~5.8	5.6~5.8
온도 (°C)	90	90	90	99	100	93	85
도금속도 (μ/hr)	15	13	25	36	48	15~23	6.4
외관	반광택	반광택	조	—	—	—	—
적용소재	철강	비금속	자기	—	—	—	—

서 사용되고 있다. 이들 용액에 대한 안정화제의
이용에 대해서는 Nihei²³⁾ 등에 의해서 연구되었다.
차아인산염을 환원제로 하는 도금용액은 산성용액,
암모니아 알칼리성용액 및 가성소다 알칼리성용액
으로 나뉜다. 이때 도금반응은 다음과 같다.



(1)반응에서 석출한 Ni가 자기촉매를 일으켜 반
응을 촉진한다. Table 1²⁴⁾은 산성도금용액의 전형
적인 조성을 나타낸 것이다.

산성용액의 특징은 안정성이 높고 증발에 의한
조성의 손실을 조절하기 쉬우며 도금속도가 크기
때문에 일반적으로 알칼리성용액보다 공업적으로
널리 이용되고 있다.

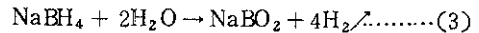
Table 2²⁴⁾는 알칼리성도금용액의 조성을 나
타낸 것이다. 알칼리성도금용액에서 PH 조절제로
암모니아수를 사용할 경우 암모니아가 Ni 이온과
錯體를 형성한다. 그러나 PH조절제로서 수산화
나트륨을 사용할 경우 착화제를 첨가하지 않으면
PH 6.5 이상에서 수산화Ni의 백색침전을 생성시
키므로 도금액으로서 잘 사용되지 않는다. 알칼리
성도금용액은 주로 알루미늄, 황동, 구리, 티탄등
의 비철금속을 도금²⁵⁾하는데 주로 이용되고 있다.

수소화붕소화합물 및 그 유도체^{11, 14)}를 환원제로
하는 도금용액은 저온에서의 석출이 차아인산염을
사용한것보다 크기 때문에 특히 플라스틱에 전도성

Table 2. Alkaline Electroless Nickel plating
Solution (g/l)

성분	水酸化암모늄알칼리성			수산화알칼리성	
	1	2	3	4	5
염화니켈	30	45	30	24	24
차아인산나트륨	10	11	10	20	20
구연산나트륨	—	100	암모늄 65	60	60
염화암모늄	50	50	50	—	—
붕산또는붕소	—	—	—	(붕소) 38	(붕산) 40
pH	8~10	8.5~ 9.5	8~9	8~9	8~9
온도(°C)	90	90~100	90	90	90
도금속도(μ/ha)	8	15	5	10~13	—

을 부여하기 위한 무전해도금에 많이 이용되고 있
다. 대표적 환원제로 사용되고 있는 수소화붕소나
트륨은 물에 대한 용해도가 상당히 크며 물과 반응
하여 다음과 같이 수소를 발생한다.¹¹⁾



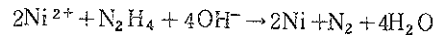
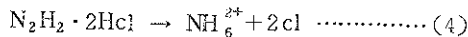
수용액중에서 위반응의 산화환원전위는 차아인산
염에 비해 강한 환원제이므로 산화속도는 차아인산
염보다 크다. 그러므로 일반적으로 산성용액에서는
반응속도가 크고 자연분해를 일으키기 쉬우므로 잘
사용되지 않고 주로 알칼리성도금용액으로서 사용
된다. Table 3²⁴⁾은 수소화붕소화합물을 환원제
로 한 무전해니켈도금용액의 조성을 나타낸 것이다.

Table 3. Sodium borohydride Solution for Electroless Nickel plating

I		II		III		IV	
염화니켈	30 g/l	염화니켈	45 g/l	염화니켈	30 g/l	염화니켈	30 g/l
염화암모늄	5 "	진한 암모니아수	160ml/l	에틸렌디아민	62 "	에틸렌디아민 (비중 0.9)	60 "
나트륨	10 "	N-에틸보라산	1 g/l	티오그리콜산	1 "	수산화나트륨	40 "
나트륨 아세테이트	20 "	안정제	1 mg/l	염화납	10 mg/l	수소화 붕소나트륨	0.5 "
티오그리콜산	150 mg/l	pH	8.5	수소화 붕소나트륨	0.5 g/l	불화나트륨	3 "
디에틸아민 보	3.5 g/l	온도	30~40°C	NaOH로 pH 12로한다.		염화납(2g/l) 용액	30 cc/l
안정제	1 mg/l			온도	50°C	온도	90~95°C
pH	8.5						
온도	25~35°C						

V	VI	VII	VIII
염화니켈 20 g/l	황산니켈 20 g/l	황산니켈 30 g/l	아세트산니켈 50 g/l
염화암모늄 10 "	유석산나트륨 40 "	구연산나트륨 10 "	젓산 25 "
안정제 0.01 mg/l	수소화붕소나트륨 2.3 "	호박산나트륨 20 "	구연산나트륨 25 "
수소화붕소나트륨 0.15 g/l	pH는 NaOH으로 12.5	아세트산나트륨 20 "	N-디에틸아민보라산 2.5 "
pH는 NaOH으로 12.0로 한다.	온도 45~50°C	디에틸보라산 3 ml/l	습윤제(거품없는것) 0.1 "
온도 40 °C		에탄올 50 "	티오그리콜산 1.5 "
		안정제 0.01 g/l	pH암모니아(수) 7 "
		pH 6~7	
		온도 65 °C	

하이드라진을 환원제로¹⁵⁾¹⁶⁾하는 도금용액에서 얻어진 도금층은 순도가 높으며 자성을 갖으므로 자성피막으로서 이용되고 있다. 수용액은 다음과 같이 알칼리성이며 강알칼리일수록 환원력이 커진다.¹⁶⁾



..... (5)

이것의 환원력은 차아인산나트륨이나 수소화붕소나트륨에 비해 약하다. Table 4²⁴⁾는 이것의 대포적조성을 나타낸 것이다.

Table 4. Hydrazine Solution for Electroless Nickel plating

I	II	III
개미니켈 (1%액) 10부	염화니켈 0.02 mol/l	아세트산니켈 60 g/l
수화하이드라진 (85%) 1 "	유석산나트륨 0.02 "	구리칼산 60 "
차아인산나트륨 (포화액) 1 "	하이드라진 1 "	EDTA 25 "
벤질트리메틸암모늄염 (42%) 1 "	pH 10	하이드라진 100 l/l
	온도 95 °C	pH 11
	속도 3.6 μ/hr	온도 90 °C
		속도 0.5 μ/hr

2-2 도금용액온도 (Solution Temperature)

무전해도금용액의 작업온도는 일반적으로 85~95°C로 전해도금의 경우보다 높다. 도금속도는 온도가 10°C정도 증가함에 따라 거의 2배가량 증가되나 정상이상으로 온도가 증가되면 용액이 불안정해지므로 도금속도와 용액의 안전성을 고려하여 적절한 온도가 유지되어야 한다. 실제로 정상적인 작업온도에서 20°C정도 온도가 저하되면 작업률은 55%정도 감소되며 산성용액 (PH: 4.5~5)

에서는 60°C이하에서 도금이 되지 않는다.²⁶⁾ Fig. 1은²⁷⁾ 차아인산염산성용액에서 온도와 석출양과의 관계를 나타낸 것이다. 일반적으로 차아인산염이나 하이드라진용액을 사용할때 85~90°C에서 가상 순수한 도금층이 얻어지며 도금속도는 10 μ/hr 정도이다. 그러나 암모니아성염화물이 함유된 알칼리성 무전해도금용액에서 플라스틱종류물 도금할때는 30~40°C정도가 적절하며 이때 도금속도는 1.6 μ/hr 정도이다. 이것은 온도가 증가함에

따라 암모니아의 손실이 증가하므로 작업관리 문제를 고려할때 가장 경제적이다.²⁸⁾ 또한 Ni-B도 금속 알칼리용액에서 경금속이나 플라스틱 종류의

도금온도는 50~60°C가 가장 적절한 것으로 알려져 있다.²⁹⁾

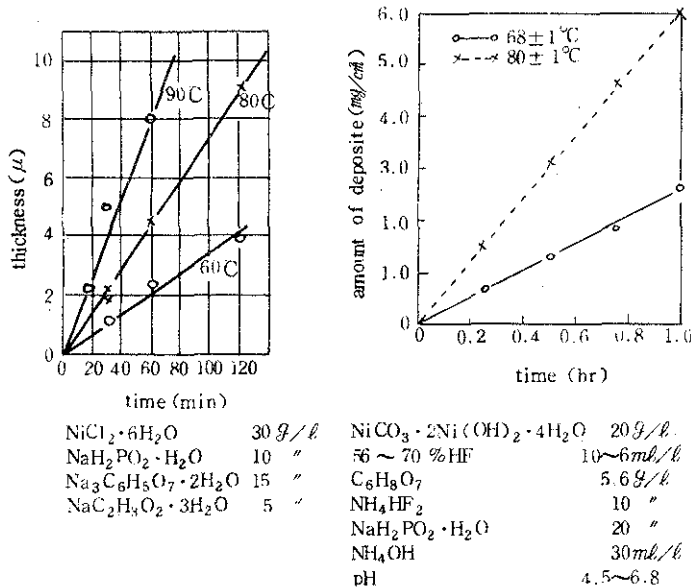


Fig.1 Effects of temperature on deposition rate
a) thickness
b) amount of deposit

2-3 용액의 농도(Solution Concentration)

일반적으로 산성용액에서 PH가 증가하면 도금속도는 증가한다. 그러나 PH 6.5 이상에서 Ni 이온은 백색수산화니켈을 침전시키므로 Ni이온이 감소하게 된다. 수산화니켈침전을 저지하기 위해서는 유리Ni 이온양을 적게하는 것이 좋으나 그렇게 되면 도금속도가 감소하게 된다. Fig.2³⁵⁾는 차아인산염 산성용액에서 PH와 도금속도의 관계를 나타낸 것이다. 도금층의 P함량은 PH가 감소할

때 따라 감소한다. Gutzeit¹⁴⁾에 의하면 도금용액을 최소한으로 안정시키면서 정상적인 도금속도를 유지시킬수 있는 PH값을 갖는 정도의 양이 적절하다고 보고하였다. 더구나 PH가 감소함에 따라 증가하는 인산니켈의 도금용액에 대한 용해도¹⁴⁾는 일반적인 작업온도에서 0.05~0.07 ml/l 정도이므로 고체상태의 인산니켈은 연속작업에 중요한 영향을 미치고 있다. 많은 연구^{30) 31) 32) 33)}에 의하면 산성무전해도금용액의 알맞은 PH범위는 4.5

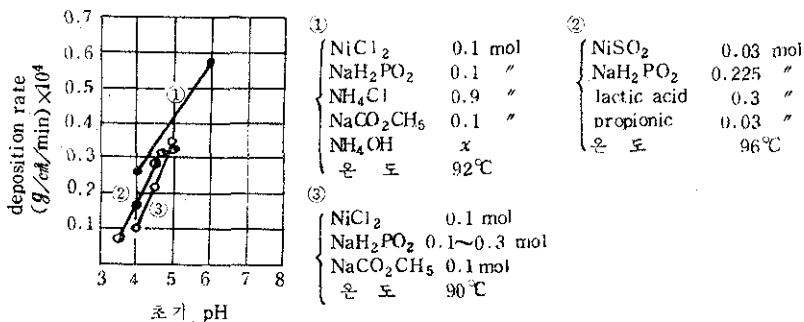


Fig.2. Effects of pH on deposition rate at various solution

~ 4.7 정도이다.

Gutzeit¹⁹⁾에 의하면 산성용액이나 알칼리용액에서 PH가 일정할때 도금속도는 주로 차아인산염농도에 영향을 받는다.¹⁹⁾ 차아인산염의 농도는 매우 민감하게 나타난다. Brenner & Riddle⁶⁾에 의하면 이것의 농도가 높으면 Ni 이온은 무더기로 석출하며 농도가 너무 낮으면 촉매적 석출을 한다. 따라서 좋은 도금층을 생성하는때는 적당한절대치의 차아인산염이온 농도가 있는데 Gutzeit & Krig⁴⁰⁾에 의하면 무전해니켈도금에 알맞는 차아인산염의 농도는 0.22 ~ 0.25 mol/l 정도이며 Ni/차아인산염비는 0.3 ~ 0.4 정도의 값이 적당하다고 한다.

2-4 교반 (Solution Agitation)

도금용액의 교반은 산성용액에서는 도금속도를 증가시킨다고 알려져있으나 알칼리성용액에서는 그렇지 않다.⁷⁾ 일반적으로 교반은 양극표면으로부터 수소를 제거하므로 피트가 없고 또한 도금조내의 온도분포를 균일하게 함으로서 밝고 깨끗한 도금층이 형성되고 도금속도가 증가된다.^{36) 37) 38) 39)} 이를 위해서 도금조내에 약하게 공기를 불어 넣는 방법이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.³⁷⁾ 한편 활성화제도 표면장력의 감소뿐만 아니라 기포를 쉽게 제거하게 하므로 교반효과를 가져온다.²²⁾

2-5 처리물량 (Bath Load)

처리물량 (Load)는 용액의 단위체적당 도금된 양으로 정의되는데 이것은 용 조성 도금층두께 및 도금속도에 의존한다. 도금이 진행됨에 따라 차아인산염의 일부는 Ni를 석출하는데 쓰이고 일부는 분해된다. 처리물량이 너무 많으면 도금속도는 매우 급격히 감소하고 첨가물의 양이 너무 많아지게 되므로 도금액이 분해되어 용액이 불안정해진다.⁴⁰⁾ 따라서 처리물량은 용액을 효율적으로 사용할수 있는 범위에서 최대한의 도금층을 얻을수 있도록 첨가물량을 조절해야 한다. 그러나 도금시간이 짧거나 도금층의 두께가 얇아도 될 경우에는 처리물량은 적정량보다도 많이 처리할 수 있다.

2-6 욱관리 (Bath Life)

용액의 수명은 그용액이 폐기되기까지 단위용액량에서 얻어질수 있는 도금양으로 보통 정의된다. 용액의 수명에 영향을 주는 인자⁴¹⁾는 용액의 각첨가제사이의 화학적평형, 도금되는 작업물의 상태 및 작업공정 조절등이 있다. 그러나 이들 상호관계를 연관지어 생각하는데는 너무 막연한 것이며 단편적

으로 고려 할수 밖에 없다. 물론 여러가지 첨가제의 화학적 평형은 최상의 도금상태를 얻을수 있도록 정밀하게 유지되어야 하며, 재료의 표면은 충분히 활성화 되어있지 않으면 용액의 수명이 단축된다. 아연, 황, 카드뮴 및 몇몇의 유기물과 같은 오염물은 용액의 수명에 해를 끼친다. 작업공정 관리문제는 첨가물과 온도의 조절, 여과, 저장, 처리물량 및 용액관리등이 포함된다. Ni-P 도금에서는 P의 농도는 욱의 수명에 직접적으로 영향을 미치나 Ni-B도금에서는 욱의 수명은 B농도 변화에 거의 일정하다.⁴²⁾ 모든 첨가물을 첨가 할때는 작업중의 뜨거운용액에 직접첨가해서 안되며 용액온도를 상온이나 50°C 이하에서 하는것이 좋다.⁴⁰⁾ 첨가물을 직접 첨가해야 할 필요가 있을때는 교반을 하여야하며 여러가지 성분을 첨가해야 할때는 미리 서로 혼합하여 첨가하는 것이 좋다. PH조정은 용액수명에 아주중요한 영향을 미친다. 특히 욱이 완충이 잘되어있지 않았을 때는 그 영향이 더크게 나타난다. 작업도중에 PH가 감소할때는 작업속도도 감소하게 된다. 또한 처리물량을 너무 낮춰서 작업하는 것을 피해야 한다.

표면활성화를 목적으로 팔라듐용액침지를 이용 할때는 팔라듐침지처리후 별도의 스트라이크처리를 해야한다. 여과는 핵으로 작용하는 입자를 제거 하므로 용액의 수명을 연장시키며 도금층표면이 거칠어지는 것을 막는다. 무전해 니켈도금은 자연적으로 진행되기 때문에 용액의 수명 연장을 위해서 일반적으로 다음과 같은 사항은 피해야 한다.⁹⁾³⁰⁾⁴³⁾

- 용액의 부부적인 과열
- 차아인산염의 너무 급격한 첨가
- 높은 차아인산염농도
- 너무급격하 알칼리성분의 첨가
- 용액의 용기벽이나 가열선에 니켈의 석출
- Ni 화합물 석출로 인한 PH상승
- 팔라듐활성화 처리후 팔라듐용액 제거의 불완전
- 처음 사용하는 용액의 불안정성
- 용액에 비해 처리물량의 과소
- 욱의 과도한 사용으로 인한 아인산염의 석출

3. 활성화처리 (Activitation treatment)

무전해 Ni 도금은 소지금속의 표면이 활성화되어 있어 표면자체가 촉매적 역할을 할수 있어야 한다. 재료자체의 표면이 촉매적 작용을 하는 재료들

즉 Fe, Co, Ni, Os, Ir, Pt, Pd 등은 적절히 세정후 직접 무전해니켈도금을 할수 있으나 재료자체에서 이런 독특한 표면이 나타나지 않는 재료들 즉, 스테인레스강, 알루미늄합금, Be, Ti 합금등은 표면의 촉매역할을 증진시키기 위해 먼저 표면활성화처리가 필요하다. Cu, Ag, Au, C, V, Mo, W, Cr, Se, U 등과 같은 재료에 대해서는 도금작업 초기에 갈바닉작용을 일으켜 표면을 활성화 시킨다. Pb, Cd, Zn, Sn, Sb와 같은 재료나 이와같은 금속이 존재하는 표면, 용접부분등에 대한 표면활성화를 위해서는 예비도금을 하게되는데 이때는 구리스트라이크가 주로 이용되고 있다. 또한 유리, 세라믹 불용성산화물 및 ABS수지등 비금속재료의 표면

활성화는 팔라듐처리로 행해지고 있다.

Table 5는 이들 재료에 대한 일반적인 활성화 처리작업을 나타낸것이나 이것은 전기도금의 경우 전처리작업과 거의 같다. 그러나 무전해도금을 위한 표면활성화처리가 요구되는 많은 재료에 대한 예비처리과정이 개발되어 왔다.^{45) 46)} 예를 들면 스테인레스강은⁴⁵⁾ 물과 황산 1:1 용액 80°C에서 약 3분간 침지시킴으로서 표면이 활성화된다. 또, 다른 활성화용액으로, 황산 66%Be': 25% (volume) 염산 18%Be': 5% " 염화제 2철 : 4g/l 용액이 이용되는데 이 용액 60°C에서 2~3분동안 침지하고 수세한후 무전해 Ni 도금을 한다.

Table 5. General pretreatment for surface activating

알 루 미 늬	강, 철, 구리, 황동	니켈, 스테인레스강	아 연 합 금	부 도 재 물
1. 예비탈지	1. 예비탈지	1. 예비탈지	1. 예비탈지	1. 탈지
2. 탈지	2. 알칼리탈지	2. 음극전해 탈지	2. 알칼리탈지	2. 조면화처리
3. 수세	3. 수세	3. 수세	3. 수세	3. 감수성부여
4. 산침지	4. 산침지	4. 산침지	4. 산침지	4. 활성화처리
5. 수세	5. 수세	5. 수세	5. 수세	5. 도금
6. 도금	6. 도금	6. 활성화처리	6. 구리스트라이크	
		7. 수세	7. 수세	
		8. 도금	8. 도금	

알루미늄이나 알루미늄합금⁴⁷⁾의 경우는 크롬산-황산계 혹은 질산-플로오르화수소산에 침지하거나 아미노카복실산과 같은 복합염이 함유된 알모니아용액⁴⁸⁾에서 에칭한후 수세함으로써 표면이 활성화된다. Barsdorf & Muller⁴⁹⁾ 등은 징케이트법으로 알루미늄합금의 표면을 처리한후 알칼리성용액에서 무전해니켈도금을 하고 다시 Brenner & Riddel^{67) 68)} 산성도금액을 통과시킴으로서 도금상태가 상당히 개선된다고 보고하였다. 또한 알루미늄을 양극산화처리 하는 방법도 제시되었는데 이것은 보통 비전도체에 도금하는 방법으로 도금되는 것이다.

또한 알루미늄에 직접 무전해 Ni 도금할 수 있는 용액으로,

황산니켈 : 23g/l
차아인산나트륨 : 24g/l

젖산 : 27g/l
숙신산나트륨 : 2g/l
PH 4.7⁵⁰⁾이 이용되고 있다.
west²⁵⁾는
구연산나트륨 : 72g/l
염화암모늄 : 50g/l
염화니켈 : 30g/l
아인산나트륨 : 8g/l
수산화나트륨 : 13cc/l

PH 10 용액에서 알루미늄, 황동, 구리, 티탄 등에 직접 무전해니켈도금을 하였다. 이 용액의 사용온도는 60~65°C 정도이며 도금속도는 100 μ/hr 이다. 보통 철강에 이용되는 산성용액과 다른점은 이 용액은 시간이 지남에 따라 용액이 악화되지 않고 용액의 분해가 일어날때 원성분을 첨가 함으로서 용액을 정상 상태로 유지할 수가 있다는 것이

다. Indira R.⁵¹⁾ 등은

염화아연	: 20-40 g/l
불화암모늄	: 10-40 g/l
아세트산칼륨	: 5-10 g/l
구연산칼륨	: 10-30 g/l
차아인산나트륨	: 5-12 g/l

용액 90±5°C에서 티탄 빛 티탄 합금에 대한 무전해 도금을 하였다. 이때 도금층은 밀착력이 우수한 뿐만 아니라 깨끗한 도금층을 얻을 수 있었다.

보통 무전해도금용액을 사용할 경우 마그네슘이나 마그네슘합금의 도금은 석출된 니켈이 도금물 표면에 밀착력이 약하기 때문에 잘 되지 않는다. 즉 이것은 마그네슘표면에 급격한 pitting 현상이 일어나 분말형태의 도금층이 형성되므로 쉽게 떨어져 나간다. 따라서 마그네슘의 무전해니켈도금은 전처리로 에칭을 하거나 정제이트아연치환처리후 구리스트라이크에 의해 표면을 활성화 시켜야한다.⁵²⁾ 이때 구리스트라이크에 의한 2.5μm의 얇은 구리층은 아연층의 화학적 부식을 방지하기 위한 것이다. 에칭처리는 2단계로 나뉘는데 우선 상온에서 20초~2분동안 크롬산-질산액에 침지한후 수세하고 다음에 불산에 침지한다. Mg-Al 합금에서 불산의 농도는 Al 함량에 따라 54 ml/l~220 ml/l로 변화하며 Al 함량이 높을수록 농도도 높다. 이러한 처리를 거친후 완전히 수세하여 다음과 같은 조성의 무전해도금용액에서 도금을 한다.

염기성탄산니켈	: 10 g/l
불산	: 6 ml/l
구연산	: 5.5 g/l
불화암모늄	: 10 g/l
차아인산나트륨	: 20 g/l
수산화암모늄	: 30 ml/l
PH.:	4.5~4.8
온도:	60~65°C

구리스트라이크를 한후 도금하는 경우는 표면을 활성화시키기 위해 작업물과 순간적인 접촉으로 얇은 니켈박막을 형성시키고 나서 표준 무전해니켈도금공정으로 하는 것이 필요하다.

구리와 구리합금표면을 활성화시키는 방법⁴²⁾은 염화팔라듐용액에 침지하여 팔라듐피막을 입히는 방법이다. 이때 염화팔라듐이 도금용액에 유입되지 않도록 주의할 해야한다. 그리고 도금용액중에서 철이나 알루미늄과 같은 금속과 접촉시켜 갈바닉작용을 일으켜 활성화시키는 방법과 먼저 도금

물에 얇은 피막을 형성시키기 위해 도금용액에 외부전류를 걸어 주는 방법이 이용된다.

세라믹, 유리, 불용성 산화물, 탄소, 흑연 및 플라스틱등의 표면활성화⁴⁴⁾는 표면에 밀착력을 높이기 위해 증기블라스팅, 호오닝, 벨트연마등의 기계적인 방법으로 표면을 거칠게 하거나 또는 크롬산이나 황산과 같은 용액에서 에칭을 한다. 그다음 팔라듐용액에 침지하여 표면에 매우 얇은 금속팔라듐층을 형성시켜 표면을 활성화 시킨후 무전해니켈도금을 한다. 이외에 다른 방법⁵⁴⁾은 팔라듐용액 대신 수소화붕소나트륨용액을 사용하는 것으로 이 방법은 표면활성화가 오래 지속되지 않으므로 활성화처리후 곧바로 무전해니켈도금을 해야한다. 이런 방법을 기초로 ABS수지, 소결세라믹 유리등의 표면활성화를 위한 새로운 방법이 시도되고 있다.⁵⁴⁾ Ono⁵⁵⁾ 등에 의하면 종래의 2단계방법사이에 즉, 표면활성화후 귀금속 박막을 형성시킨다음 무전해니켈도금을 함으로서 도금속도가 상당히 증가하고 균일한 도금층을 얻을 수 있다고 보고하였다.

4. 무전해도금장치

무전해니켈도금의 예비처리작업에 사용되는 장치는 일반적인 전해도금의 경우와 유사하다. 이들 도금장치중에서 가장 큰 차이는 무전해도금에서는 양극이나 금속의 석출을 일으키기 위한 전기적장치가 필요하지 않다는 것이다. 가열장치와 온도조절장치는 두공정에서 모두 사용되지만 무전해니켈도금에서는 도금용액의 안정성이 가장 중요하다. 따라서 무전해도금에서 용액의 안정성을 위한 도금조에 대한 기술과 설비재료등이 분체가 된다. 무전해도금에는 두가지 방식이 있는데 회분식(batch type)과 연속식(continuous)이 있다.

회분식이^{25) 30) 43)} 일반적으로 널리 사용되고 있으며 이것은 용액관리가 쉬운반면 비용이 많이 든다. 또한 특히 도금층이 얇아도 되는 작은 부품의 도금에 적합하다. 탱크재료는 도금용액온도와 화학조성 및 석출물을 제거하기 위한 기계적, 화학적 세정작업에 견딜수 있어야 한다. 보통 190ℓ 이하의 작은 장치에 대해서는 유리, 유리로 내장된 철재 혹은 나무탱크등이 이용되며 대형은 300계열의 스테인레스강이나 테트라플루오에틸렌 혹은 페놀페수지 등으로 내부를 내장한 알루미늄등이 좋다. 탱크의 크기와 형태는 작업물상태에 따라 다르겠지만 표면적은 과다한 열손실을 막기 위해 너무 넓지 않아야

하고 보온조치가 필요하다. 용액가열장치는 부분적인 과열을 일으키지 않도록 열전달면적이 커야하고 열전달체와 도금용액과의 온도차가 적어야 한다. 이를 위해서는 저압스팀이나 더운물에 탱크가 잠기는 2중탱크, 외부에서 직접 가스나 전기적에너지로 가열 및 석영보호관 침지 가열체가 주로 이용되고 있다. 발생가스가 정제하게 되면 그 부분에서 도금속도가 갑자기 감소하므로 가스가 흐르는 방향으로 탱크를 약간 경사지게 설치한다.

연속도금작업⁵⁶⁾⁵⁷⁾은 표면적이 큰 작업물이나 도금층 두께가 $50\mu m$ 이상으로 도금할때 주로 이용된다. 이것은 일반적으로 용액이 저장탱크에서 준비되어 보관되며 도금탱크로 들어가기전에 가열장치를 통과하면서 작업온도로 가열된다. 도금탱크용액은 냉각제를 통과하면서 냉각되어 여과조를 거쳐 재생탱크로 들어간다. 재생탱크에서 용액은 본래의 성분으로 조절하여 저장탱크로 보내짐으로서 한 공정이 끝나게 된다. 따라서 연속도금 작업은 회분식에 비해 도금속도가 빠르며 도금층의 상태도 좋다. 그러나 주설비 면에서 가격이 비싸다.

도금용액과 접촉하는 모든재료는 스테인레스강으로 하는 것이 좋다.³⁰⁾ 부분적인 도금을 하기 위한 절연(masking)재료는 락카, 고무, 라텍스, 테이퍼피복등이 좋다. 그리고 회로판에 대해서는 열경화성수지가 주로 이용되고 있다.⁵⁸⁾

무전해니켈도금층은 부식저항이 크기 때문에 다른 니켈도금층 보다 제거하기가 어렵다.³⁰⁾예를들면 무전해에 의한 도금층은 시안화물로 제거할때 전해 니켈도금층 보다 시간이 4배나 더걸린다. 공업적으로 무전해니켈도금층을 제거하는 용액으로는 주로 시안화물, 산화제 및 작용성화합물등이 이용된다.

5. 결 언(結言)

무전해니켈도금은 전해도금보다 비경제적이며 육의관리가 더욱잡하고 또한 정밀하게 유지되어야한다. 그러나 무전해니켈도금층은 전해에 의한것 보다 경도가 더높고 도금물의 형상에 관계없이 균일한 도금층을 얻을수 있으므로 공업적으로 보다 폭넓게 이용될 전망이 크며 또한 비전도체에도 도금을 할 수가 있으므로 전자재료개발에 많이 이용될 수 있다. 이러한 이점과함께 경제성을 높이기 위해서, 앞에서 검토된 바와 같이 새로운 도금용액의 개발, 전처리작업 및 설비등의 개발에 대한 많은

연구가 있었으며 앞으로 이들에 대한 계속적인 연구로 산업재료개발에 공헌할 여지가 크다.

참 고 문 헌

1. A.Wurtz; Comptes rendus de l'Académie des sciences 18, 702 April 15(1844)
2. P.Breteau; Bulletin des sociétés chimiques, 9, 515(1911)
3. C.Paal & L.Frederici; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft: 64 B 1776(1931)
4. R.Scholder & H.Heckel; Zeitschrift für Unorganische allgemeine Chemie 198 329(1931)
5. F.G.Roux; U.S. Pat. 1,207,218(1916)
6. A.Brenner & G.E.Riddel; J.Research Nat'l Bur. standards, 37 1(1946)
7. A.Brenner & G.E.Riddel; J.Research Nat'l Bur. standards, 39 385(1947)
8. A.Brenner & G.E.; U.S.Pat. 2:532,283(1950)
9. A.Brenner & D.F.Couch & E.K.Williams; J.Research Nat'l Bur. standards 44 109(1950)
10. A.Brenner, D.F.Couch & E.K.Williams; U.S.Pat. 2,643,221(1953)
11. H.Narars; plating 54.14. 38(1967)
12. 神戸; 金屬表面技術, 20 6 279(1969)
13. 松岡政夫; 電氣化學, 43 649(1975)
14. M.Lelental; J.Electrochem Soc., 122 846(1975)
15. D.J.Levy; Electrochem Technology, 1 38(1963)
16. J.W.Dini & P.R.Coronada; A.E.S Symposium "plating in Electronics Industries" 1966
17. L.F.Spencer; Metal Finish, 72 (10) 35(1974)
18. C.H.Minjer; Electrodeposition surface treatment, 3(4) 261(1975)
19. G.Gutzeit; plating, 47 (1) 63 (1960)
20. A.Brenner; plating, 44 (12) 1297 (1957)
21. P.Talmei & G.Gutzeit; U.S.pat. 2,762,723(1956)

22. L. Serota ; Metal Finish, 60 (10) 76 (1962)
23. K. Nihei, T. Ohsaka & F. Asa ; Kogyo B-
utsuri kagaku, 43 (12) 721 (1975)
24. 神戸, 伊勢 ; 無電解メッキ, p. 10~22 (1979)
25. H. J. west ; Metal Finish, 51 68 3 (1954)
26. G. Guitzeit ; Electroplating Engineering
Hand Book p. 464~479 (1968)
27. 根本, 神戸, 丸谷 ; 金屬表面技術, 16 (3) 106 (1965)
28. E. I. Saranov ; Zashchita Metalloy, 11 (3) 367 (1975)
29. "Data Sheet" sylex 202 Boron Nickel
Inasa silver crown - (1976)
30. G. Guitzeit ; Metal progress, 651, 113 (1954)
31. W. Lee ; U. S. pat 2,940,018 (1960)
32. G. Guitzeit ; plating, 47, 1 (1960)
33. A. Brenner ; plating, 44, pp. 1294 (1957)
34. G. Guitzeit ; A. Krieg ; U. S. Pat 2,658, -
841 (1953)
35. 石橋知 ; 金屬表面技術. 12, 11, 447. (1961)
36. R. Walker ; Trans. Inst. Metal Finish, 53 40 (1975)
37. N. Feldstein ; plating, 56 (11) 1246 (1969)
38. S. R. Rich ; plating : 42 (11) 1407 (1955)
39. L. D. Brown ; Trans Inst Metal Finish, 491 (1971)
40. K. Murski ; Metal Finish, 68 (12) 36 (1970)
41. G. A. Sadakov ; Elektrokhimiya, 12(1) 16 (1976)
42. Mater Eng ; 81 (6) 50 (1975)
43. A. Brenner ; Metal Finish, 52 12 (1954)
44. G. Guitzeit ; U. S. Pat 2,690,401, -
2,690,403 (1954)
45. W. J. Crehan ; product Eng, 6 pp. 148 (1955)
46. P. Talmey ; U. S. Pat. 2,766,138 (1956)
47. R. Reschan & A. Krieg ; U. S. Pat, 2,694,017 (1954)
48. P. Reymolds ; U. S. Pat 2,958,601 (1958)
49. H. Barsdorf, K. Muller ; Aluminium, 35 (1959)
50. Pechiney ; Brit pat 870,060 (1961)
51. R. Indira & K. S. Rajam ; Metal Finish, 11 p. 24 (1979)
52. H. K. Long "plating on Magnesium" Metal
Finishing Guide Book
53. D. G. McBride ; Electrochem. Soc., 118 (12) 2055 (1971)
54. J. A. Mock ; Mater. Eng, 82 (1) 34 (1975)
55. I. Ono ; T. Ishi & M. Murkit ; J. Met. Fini-
sh Soc. Japan, 26 (3) 118 (1975)
56. D. Metheny ; U. S. Pat. 2,874,073 (1919)
57. P. Talmey ; W. J. Crehan ; U. S. Pat. 2,941,902 (1960)
58. P. Talmey, U. S. pat. 2,848,359 (1968)