

황산동 전기도금욕중 유기첨가제의 영향.

강 치 오* 이 주 성**

Effects of organic additives in copper sulfate electroplating baths.

Chee O Kang, Ju Seong Lee

ABSTRACT

In copper sulfate electroplating baths with organic additives such as thioureas, polyethers or dyes, brightness and leveling effects of copper deposits were compared with those of no addition bath and proprietary brightener added bath. The effects of these organic additives on the states of copper deposits and cathodic polarization had been studied by Hull cell test, microscopic technique and electrochemical measurements.

It was found that the organic sulfide compounds such as thiourea, 2-mercapto-2-imidazoline and 1-acetyl-2-thiourea tended to decrease the crystal growth and grain size of copper deposits at some high current densities. Thus they made possible bright and good leveling copper deposits, but much remains to be desired from stand point of obtaining lustrous leveling copper plate without striations and ribbing especially in the low current densities. However when these sulfide compounds were used in conjunction with 1.3-dioxolane polymer and a small amounts of chloride, the better brightness and leveling copper deposits were obtained at wide current densities.

* 한양대학교 공업화학과 대학원생

** 한양대학교 공대 공업화학과 교수

요 약

티오요소류, 폴리에테르류, 염료와 같은 유기화합물이 첨가된 황산동 전기도금욕에서 석출된 구리의 광택, 평활효과를 무첨가욕과 기존 광택제가 첨가된 도금욕에서와 각각 비교하여 이들 유기첨가제가 구리의 석출상태와 음극분극에 미치는 영향을 Hull cell 실험과 현미경관찰, 전기화학적 측정방법에 의해 고찰하였다.

황산동 전기도금욕에서 thiourea, 2-mercapto-2-imidazoline, 1-acetyl-2-thiourea 와 같은 유기 황화합물은 비교적 고전류 밀도 범위에서 결정성장이 억제되고 입자가 미세한 구리석출을 일으켜 양호한 광택효과와 평활력을 가져오나, 특히 저전류밀도에서는 해로운 출무늬가 발생한다는 점에서 많은 개선의 여지가 필요하다. 그러나 이들 유기 황화합물에 1,3-dioxolane polymer와 소량의 염소이온을 혼합 첨가할 것 같으면 넓은 전류밀도 범위에서 양호한 광택과 평활력이 있는 동석출을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

현대산업에 있어서 금속제품의 성능을 향상시키고 부가가치를 높이기 위하여 금속의 표면처리 기술을 요하고 있는데 소지금속의 1차도금, 또는 구리의 우수한 성질을 이용하기 위해 구리도금이 많이 행하여지고 있다. 특히 도금업계에서 널리 사용되고 있는 동도금욕 중에서 황산동 전기도금은 작업이 간단하고 유지와 관리가 용이하고 불순물의 영향이 비교적 적은 이유¹⁾로 많이 사용되고 있다. 그러나 황산동 도금욕이라도 석출된 구리의 성능을 개선하기 위해 여러가지 광택제를 첨가하여 사용하고 있다.

본실험에서는 그 광택제의 주요성분을 이루고 있다고 생각되는 첨가제 중 티오요소류, 고분자물질인 폴리에테르류와 phenazine계 염료를 선택하였다.²⁻⁶⁾ 이들 첨가제가 황산동 도금욕 중에서 석출성능에 미치는 영향중 광택효과는 Hull cell 실험으로 관찰하였고 금속현미경을 통하여 구리의 결정입자의 미세화와 결정성장성을 관찰하였으며 아울러 이들 첨가제가 평활력에 미치는 영향을 수량적으로 표시하였다. 또한 이들 첨가제의 거동을 이론적으로 확인하기 위하여 전기화학적 측정법으로 검

토하였고, 첨가제의 농도, 온도 변화에 따른 거동과 산성동 도금시에 필수성분인 Cl^- 이온이 음극분극 현상에 미치는 영향과 Hull cell 실험에 의한 광택도와와의 관계를 비교, 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 첨가제 및 육조성

본 실험에 사용한 유기 첨가제로는 티오요소류를 0.024 g/l, 폴리에테르류를 0.1 g/l, phenazine계 염료를 0.002 g/l씩을 단독 또는 혼합 첨가하였으며 이들은 모두 1급시약을 사용하였다. 그러나 폴리에테르류 중 1,3-dioxolane polymer는 직접 합성하여 사용했다.^{3,7)} 기존 시판 광택제로는 미국 Udylite사 제품인 UBAC 1-A를 2.5 g/l 첨가하여, 유기화합물이 첨가된 욕과 비교하였다. 기본 황산동 도금욕의 조성은^{8,9)} $CuSO_4 : 225 g/l$, $H_2SO_4 : 74 g/l$ 로 일반 공업용수를 사용하여 70°C까지 가열 용해시킨후, 일정시간 방치후 사용하였다. 이때 시약은 모두 1급시약을 사용하였다.

2-2. 시편의 전처리 및 Hull Cell 실험.

267 mg의 Hull cell¹⁰⁾ 용기에 맞도록 황동판을 10 × 6cm로 잘라 표면연마, 알칼리탈지, 수세 후 $H_2SO_4 : 300$, $HNO_3 : 150$, $H_2O : 550$, $HCl : 1$ 인 etching 용액¹¹⁾에 2~3초간 침지후 수세를 거쳐 즉시 Hull cell에 넣어 음극 전류밀도 3 A/dm²에서 25 ± 2°C로 5분간 도금하였다. 이때는 공기펌프로 격렬한 공기교반을 하였다.¹²⁾

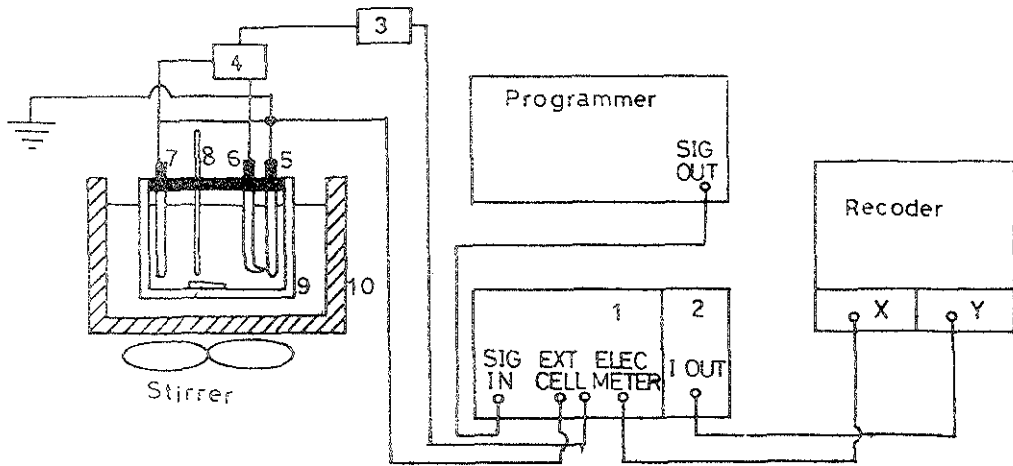
2-3. 도금표면상태 및 평활력 측정

2 × 2 × 0.1 cm의 황동판에 전선을 연결한 후 불포화 폴리에스테르 수지로 mounting 시키고 그전면을 silicon carbide 연마지로 1200cw까지 polishing 한후 선반용 고탄소강 bite로 mounting 한 황동판에 20 줄정도 일정각도의 홈을 파고 다시 etching, 수세를 거쳐 25°C에서 30분간 공기교반과 함께 3 A/dm²으로 도금하였다. 이 도금면을 즉시 물로 씻은후 앞의 etching 용액에서 2-3초간 침지후 전면을 금속현미경으로 400 배로 확대시켜 그 표면상태를 관찰한¹²⁾ 다음 평활력 측정을 위해 단면을 자르고 polishing, etching을 거쳐 V홈의 단면을 역시 금속현미경으로 200 배로 관찰하였다.¹²⁾

2-4. 음극 분극곡선의 측정

전류-전위 곡선을 구하기 위해 E # G & G PARC사의 Model 175 Universal Programmer 와 Model 173 Potentiostat 를 전해 cell에 연결한 후 output signal 을 recorder에 기록하였다. 실험 중 외부의 충격이나 비정상 전류에 의한 방해요인을 막기 위해 noise filter 를 부착시켜 사용하였고, 또 reference electrode 와 working electrode 사이의 IR 강하를 극소화 하기 위해 working electrode 에 가깝게 reference electrode 를 Luggin 모세관으로 장치하였다. 사용한 reference electrode 로는 포화카로멜 전극 (SCE) 을 사용하

였고 Cl^- 이온이 도금액에 혼입됨을 방지하기 위해 유리선유로된 다공성 Vycor frit 를 통해 전해액과 접촉하도록 하였다.^{17,18)} Working electrode 로는 표면적 0.36 cm^2 의 백금선을 사용하였고, counter electrode 로는 백금망 전극을 사용하였다. 전해 cell 은 유리제품으로 100 ml 용량의 무격막 3극 cell 을 사용하였다.¹⁹⁾ 백금전극은 사용전후에 산화피막이나 전해 중 첨가제의 혼탁층을 제거하기 위하여 반드시 6N HNO_3 용액에 15초 정도 침지시킨 후 증류수로 세척하여 바로 사용했다. 시약은 시판 특급시약과 증류수를 사용했다.



- 1. Potentiostat 2. Digital coulometer 3. Electrometer probe
- 4. Noise filter 5. Indicator electrode 6. Reference electrode
- 7. Counter electrode 8. Thermometer 9. Electrolysis cell
- 10. Water bath

Fig.1 Diagram of Electrochemical : angle d : depth t : thickness

3. 결과 및 고찰

3-1. 첨가제의 광택효과

25°C 황산동욕에 티오요소류, 폴리테트라류, 염료 및 기존 시판 광택제를 단독 또는 혼합하여

첨가한 욕에서 Hull cell 실험에 의하여 석출된 구리의 광택현상을 관능실험에 의하여 6가지로 분류하였다. 즉 거울면과 같은 완전한 광택을 excellent bright, 무첨가욕에서의 반광택을 semi

bright 로, 더욱 어두운 거무스름한 석출상태를 dull 로 표시하여 이를 기준으로 bright, striation, burnt 의 현상을 추가하여 구분하였다.

Fig 2 는 황산동욕에 티오요소류를 첨가한 것인데 무첨가용의 반광택에 비하여 2-mercaptobenz-

imidazole 을 제외한 티오요소류를 첨가함으로써 중간전류밀도 범위에서부터 광택이 나기 시작하여 고전류밀도 부분에는 완전한 광택면을 얻을 수 있었다. 그러나 중간전류밀도 부분에 해로운 줄무늬 (striation) 가 발생하였다.

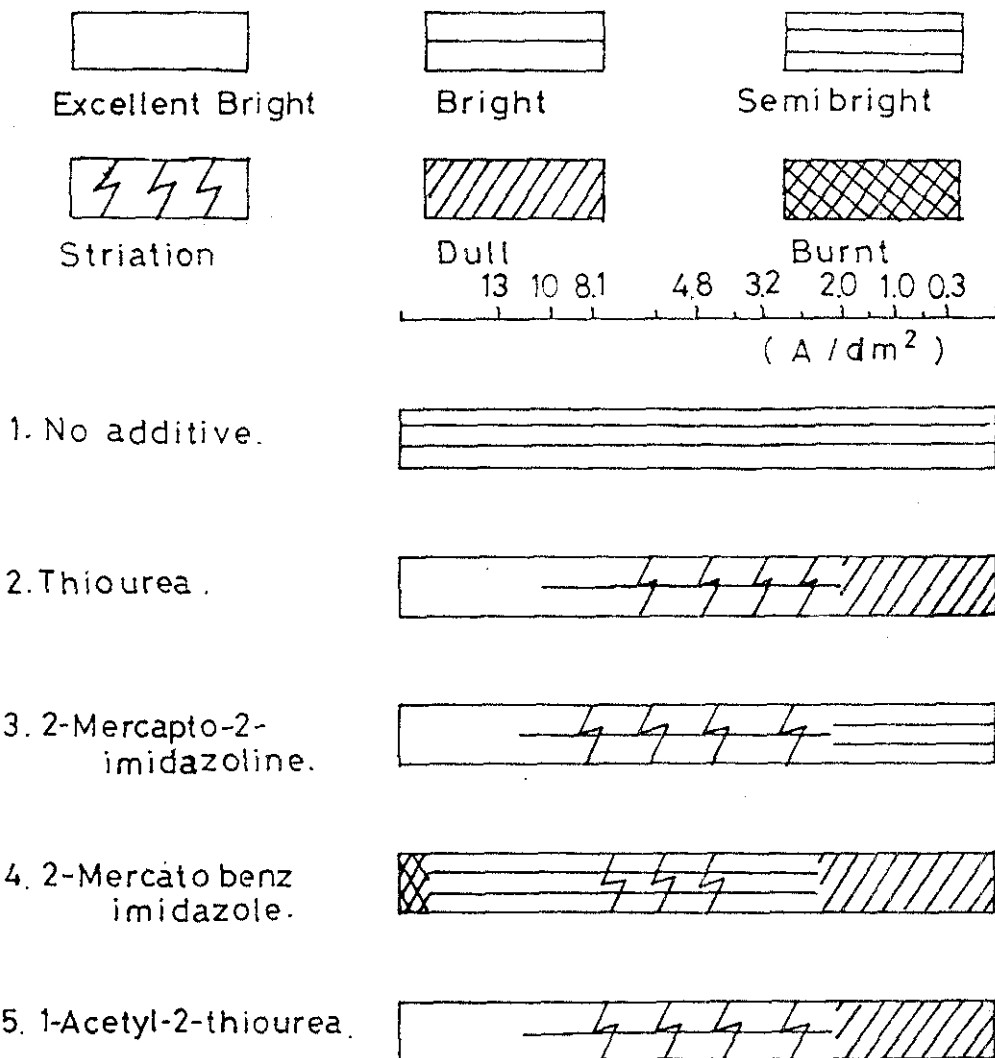


Fig.2 Changes in Hull cell patterns with thioureas (0.024 g/l) in acid copper sulfate baths at 25 °C (3A/dm², 5min, CuSO₄; 225 g/l, H₂SO₄; 74 g/l)

Fig. 3은 황산동욕에 폴리에테르류와 phenazine계 염료인 Janus Green B와 기존 광택제 (Udylite, UBAC 1-A)를 첨가한 욕에서의 광택현상이다. 여기서 분배 1,3-dioxolane polymer를 비롯

한 폴리에테르류와 염료의 단독첨가만으로는 양호한 광택면을 얻을 수 없었다. 그러나 UBAC 1-A는 거의 전 전류밀도 범위에 걸쳐 양호한 광택면을 나타내었다.

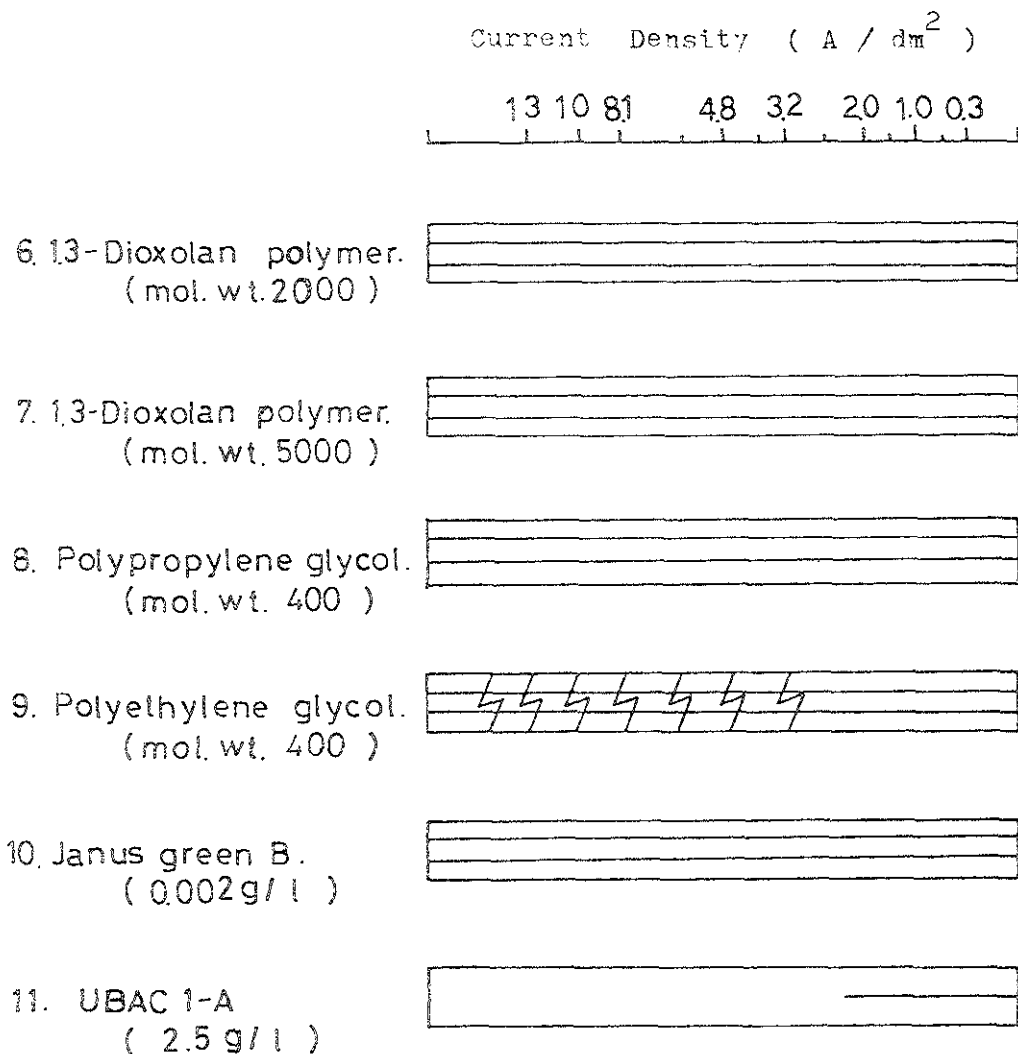


Fig.3 Changes in Hull cell patterns with thioureas (0.024g/l) and polyethers (0.1g/l) in acid copper sulfate baths. (Conditions same as Fig.3)

황산동욕에 티오요소류와 폴리에테르류를 혼합 첨가한 경우의 광택효과를 Fig 4에 표시하였다. 여기서 티오요소류만을 단독 첨가한 경우보다 폴

리에테르류를 혼합 첨가한 경우가 완전한 광택을 얻을 수 있는 부분이 더욱 넓어지고 티오요소류의 단점인 해로운 줄무늬의 발생부위가 상당히

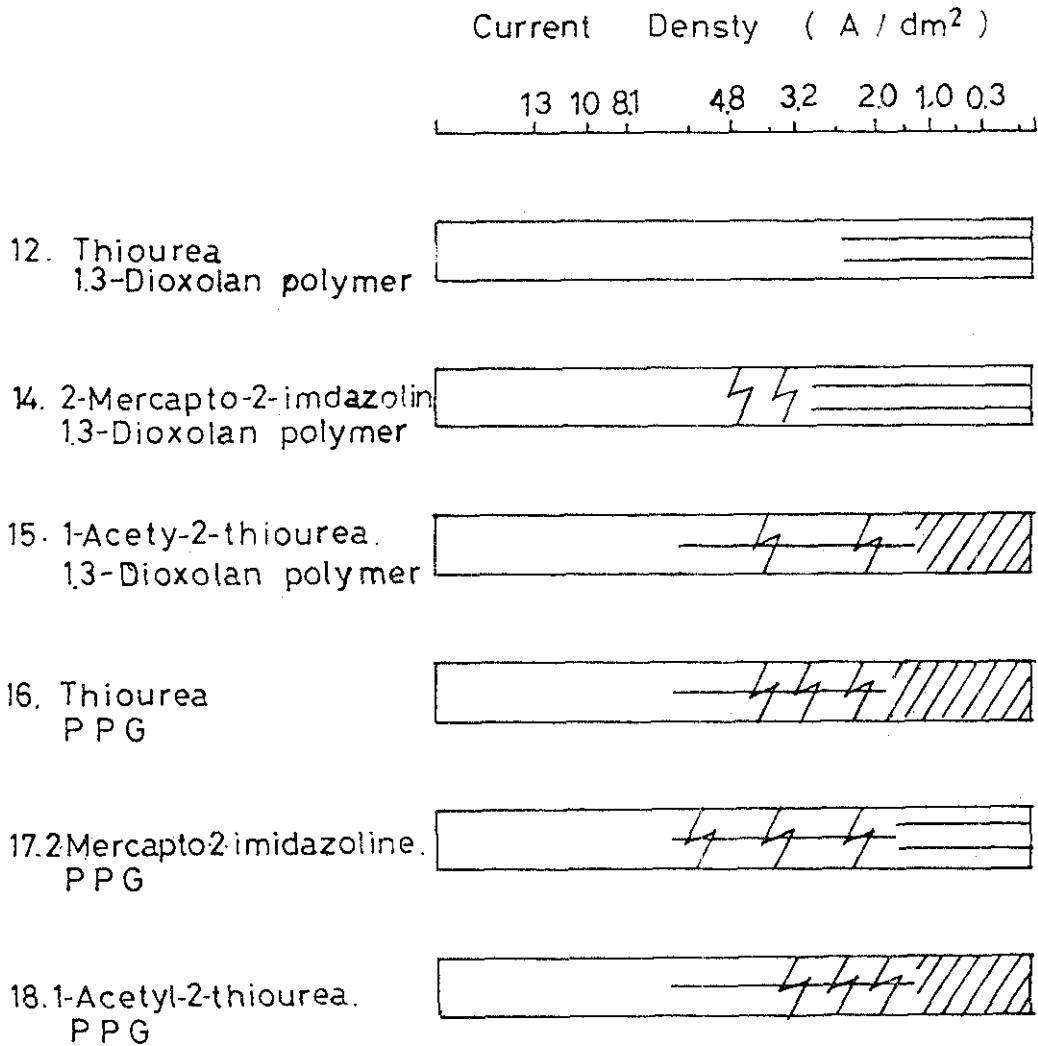


Fig.4 Changes in Hull cell patterns with thiourea (0.024g/l) and polyethers (0.1g/l) in acid copper sulfate baths. (Conditions same as Fig.3)

감소됨을 알 수 있었다. 더욱이 폴리에테르류 중에서도 1.3-dioxolane polymer를 thiourea와 혼합 첨가한 경우가 더욱 넓은 전류밀도 범위에 걸쳐 가장 양호한 광택을 나타내었다.

3-2. 도금 표면상태 관찰

Fig.5는 황산동욕에 여러가지 유기첨가제를 단독 또는 혼합 첨가하여 도금한 후 그 석출물의 표면상태를 금속현미경으로 400배로 확대하여 촬

영한 것이다. 여기서 보면 무첨가욕보다 2-mercaptobenzimidazole을 제외한 티오요소류를 첨가한 경우 석출물의 결정성장이 억제되어 석출물의 입자가 미세화 됨으로써 광택효과를 나타냄을 알 수 있다. 폴리에테르류를 단독 첨가한 경우는 오히려 무첨가욕의 경우보다 석출입자가 커짐으로써 광택효과를 얻지 못하였다. 그러나 티오요소류에 1.3-dioxolane polymer를 혼합 첨가한 경우 결

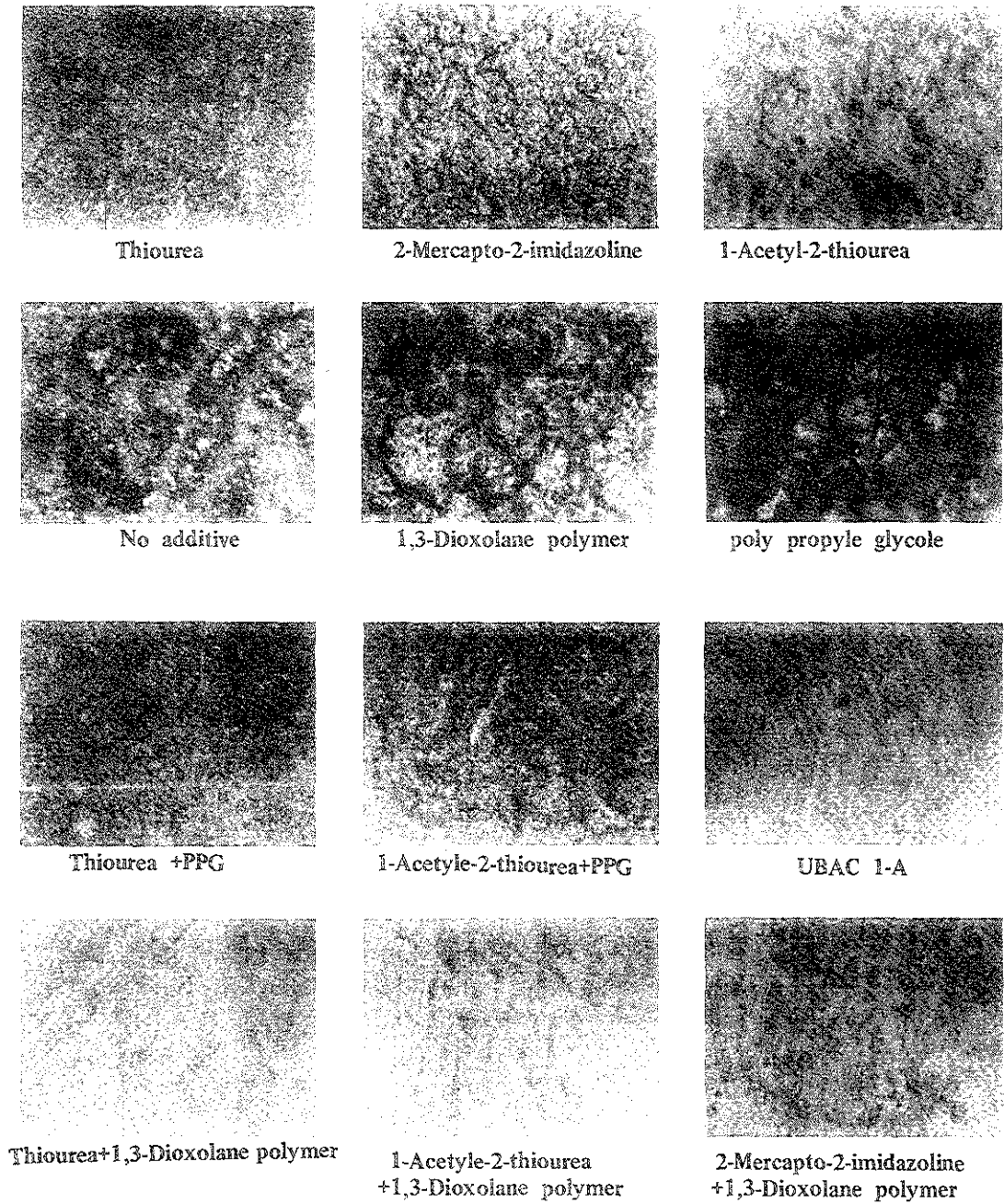


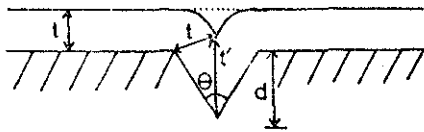
Fig.5 Microscopic photographs of copper deposits in copper sulfate baths with various additives. (25 °C, 3A/cm², air agitation)

정성장이 억제되어 더욱 미세한 입자의 석출이 발생함으로써 양호한 광택을 얻을수 있음을 보여준다.

3-3. 평활력 효과

평활력이란 소지금속의 표면상태가 고르지 못하고 비교적 큰 요철이 생겼을 경우 상대적으로 저전류밀도 부분인 ㄷ부분이 도금으로 얼마만큼 배워졌느냐 하는 것을 나타낸 것이다.

θ: angle d: depth t: thickness



그림에서 평활부분에 도금된 두께 및 ㄷ부분에 도금된 두께를 각각 t , 및 t' 라 하면 $t' = t / \sin(\frac{\theta}{2}) = t \cdot \text{cosec}(\frac{\theta}{2})$ 가 되고, $t' - t = t[1 / \sin(\frac{\theta}{2}) - 1] = t \cdot [\text{cosec}(\frac{\theta}{2}) - 1]$ 이 된다. 여기서 $t' - t = d$, 즉 완전한 평활력이 일어졌을

경우의 도금된 두께를 t_0 라 하면 $t_0 = d / [\text{cosec}(\frac{\theta}{2}) - 1]$ 가 되며 평활력 효과를 L 로 표시하여 수량적으로 구하여 비교할 수 있다.¹²⁾ 이 결과를 Table 1에 표시하였다. 2-mercaptobenzimidazole을 제외한 티오요소류는 무첨가욕이나 툴리에테르류를 단독 첨가한 경우보다 우수한 평활력을 나타내었다. 특히 2-mercapto-2-imidazoleine의 경우 가장 우수한 평활력을 얻을 수 있었다. 그리고 이들 티오요소류에 1,3-dioxolane polymer를 혼합 첨가한 경우 광택의 개선과 아울러 평활력 또한 더욱 개선됨을 알 수 있었다.

3-5. 유기첨가제가 음극분극에 미치는 영향

전기도금 중 피도금재료의 용액속으로 돌출한 ㅊ부분에는 첨가제가 흡착되어 완전한 흡착층을 형성하여 그 부분에 금속의 석출을 저해하고, 반대로 ㄷ부분에는 금속의 석출이 일어나 평활력 효과를 나타내며 첨가제가 성장 가장자리에 선택적으로 흡착되어 결정 방위성의 성장을 방해한다고 알려져 있다.¹³⁾ 이와같이 첨가제의 효과로는 i) 미세한 균일 흡착성으로의 작용, ii) 평활력 효과,

Table 1. Effects of the organic additives on leveling activation in copper sulfate plating baths. (Conditions same as Fig.3)

	Additives	t (μ)	t' (μ)	L
Thioureas	Thiourea	45	85	0.74
	2-Mercapto-2-imidazoleine	50	120	0.99
	2-Mercaptobenzimidazole	45	45	0.39
	1-Acetyl-2-thiourea	45	95	0.83
Polyether	1,3-Dioxolane polymer	50	45	0.36
	Polypropylene glycol	50	40	0.33
	Polyethylene glycol	50	35	0.29
Others	No additive	50	50	0.40
	Janus Green B	40	35	0.30
	UBAC 1-A	40	100	0.91
Thioureas + Polyethers	Thiourea + 1,3-Dioxolane pol.	45	95	0.83
	2-Mer-2-imida + "	50	125	1.00
	Acetylthiourea + "	45	100	0.92
	Thiourea + PPG	45	80	0.70
	2-Mer-2-imida + "	45	125	0.91
Acetylthiourea + "	45	90	0.78	

iii) 광택화 작용, iv) 도금 물성(강도, 유연성, 인장강도, 부착력)으로의 작용을 들 수 있다. 본 실험에서는 이들 유기첨가제의 금속표면 흡착거동을 검토하기 위해 1N H_2SO_4 용액 중에서 전류-전위 곡선을 구하여 이들의 전기화학적 거동을 고찰하였다.¹⁴⁾

Fig. 6에 표지환바와 같이 무첨가용액에 비해 티오요소류를 첨가한 용액의 음극 분극거동을 보면

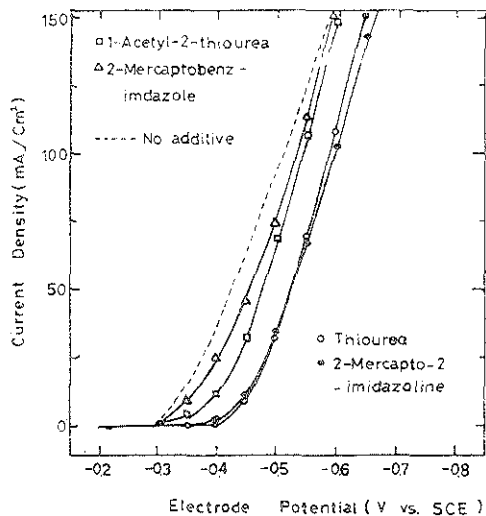


Fig. 6 Effects of thioureas (0.024 g/l) on the cathodic polarization curves for 1N H_2SO_4 solution at 15 °C.

수소발생반응 전류값이 낮아지고 수소발생 전위가 더욱 cathode 쪽으로 shift 함을 알 수 있다. 그 이유로는 이들 티오요소류가 쉽게 cathode 상에 흡착층을 형성함으로써 전기화학반응이 억제되기 때문이라 생각된다. 특히 티오요소류 중 thiourea 와 2-mercapto-2-imidazoline 의 흡착이 가장 잘 일어남을 알 수 있었다.

이에 반해 폴리에테르를 단독 첨가한 경우 Fig 7에서와 같이 거의 cathode 상에 흡착이 일어나지 않았다. 이 결과는 Hull cell 실험에서 폴리에테르류 만으로는 아무런 광택효과를 얻지 못함과 잘 일치하고 있다.

그러나 티오요소류 중 흡착이 양호한 thiourea

에 폴리에테르류를 각각 혼합 첨가한 경우 Fig. 8에서와 같이 polypropylene glycol이나 polyethylene glycol보다 1,3-dioxolane polymer를 혼합 첨가한 것이 전류-전위 곡선상에 수소발생 전류가 낮아지고 cathode 쪽으로 shift 함을 나타냈으며 이 결과로부터 thiourea와 1,3-dioxolane polymer의 혼합액이 다른 용액에서보다 흡착이 더욱 잘 일어남을 보여주고 있다.

이런 결과는 실제도금욕인 황산동욕에서도 같음

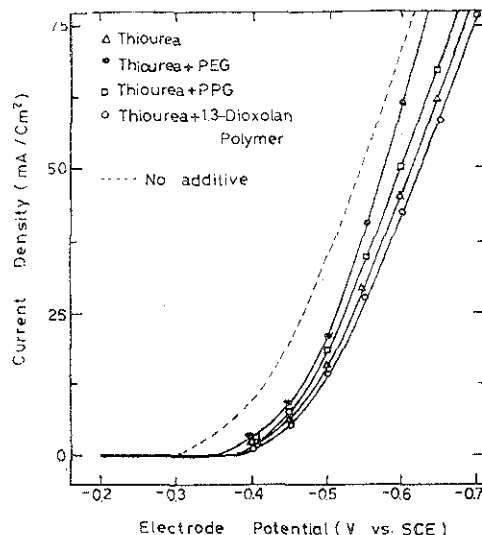


Fig. 7 Effects of polyethers (0.1 g/l) on the cathodic polarization curves for 1N H_2SO_4 solution at 15 °C.

을 알 수 있었다. Fig. 9는 첨가제중 광택효과가 가장 양호하였던 thiourea와 1,3-dioxolane polymer를 실제 황산동 도금욕에 각각 첨가 또는 혼합 첨가하여 음극 분극거동을 검토한 것이다. 이 실험에서는 cathode인 백금전상에 동도금이 순간적으로 일어나므로 안정된 전류값과 재현성을 얻기 어렵다. 그래서 미리 무첨가용액에서 백금 음극상에 $3A/dm^2$ 으로 2분간 동도금한 후 이를 working electrode로 사용하여 음극 분극곡선을 측정하였다. 무첨가용액이나 1,3-dioxolane polymer를 단독으로 첨가한 용액에서는 cathode 전위가 0V(vs.

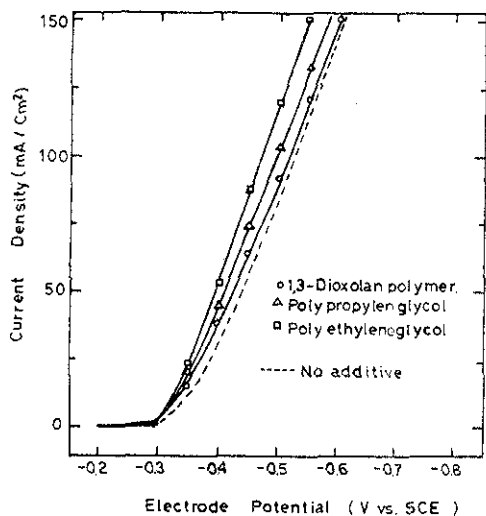


Fig. 8 Effects of thiourea (0.024g/l) on the cathodic polarization curves for 1N H₂SO₄ solution in the presence of various polyethers (0.1g/l) at 15°C.

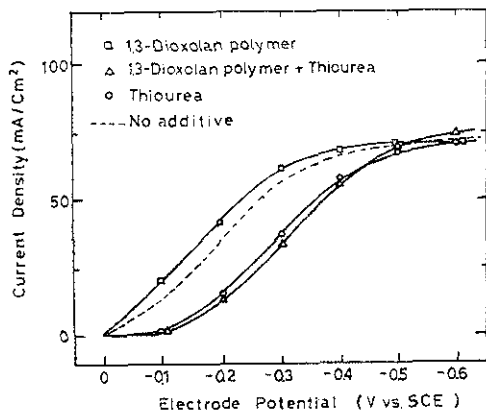


Fig. 9 Effects of thiourea (0.024 g/l) and 1.3-dioxolane polymer (0.1 g/l) on the cathodic polarization curves in acid copper surface bath (CuSO₄, 1M, H₂SO₄, 0.54M) at 12°C.

SCE) 지나면서부터 구리의 석출에 의한 전류의 상승을 볼 수 있고, 반면 thiourea나 thiourea와 1.3-dioxolane polymer를 혼합 첨가한 도금욕에

서는 구리의 석출전위가 cathode 쪽으로 약 0.1V (vs. SCE) 정도 shift함을 알 수 있다. 결과적으로 thiourea는 피도금 재료면의 미세한 돌출부위에 선택적으로 흡착되어 결정방위상의 성장을 억제하고, 석출입자의 미세화에 양호한 영향을 미침으로 평활력과 광택효과를 얻을 수 있게 한다고 생각된다. 역시 Fig. 9에서 보면, thiourea와 1.3-dioxolane polymer를 혼합하게 되면 이들의 상승 작용에 의해 흡착상태가 더욱 개선됨을 알 수 있다.

3-6. 첨가제의 농도변화에 따른 음극 분극거동. 이상의 결과에서 볼 때 이들첨가제의 흡착이 증가할수록 광택효과가 증진되느냐 하면 꼭 그렇지 않음을 알 수 있다. 즉 Fig. 10에 광택효과가 양호한 thiourea와 1.3-dioxolane polymer의 농도 변화를 표시하였다. 가장 적정량이라고 생각되는

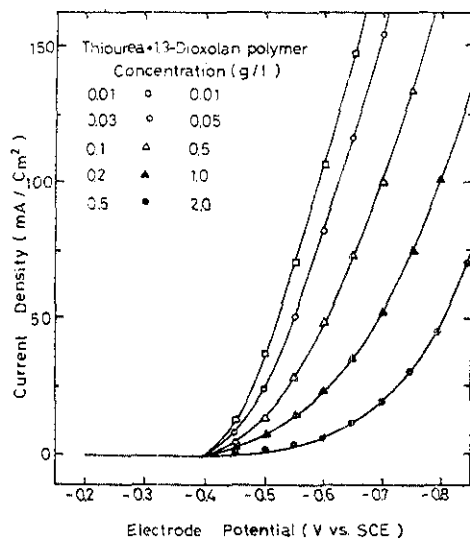


Fig. 10 Effects of the various concentrations of thiourea + 1.3-dioxolane polymer on the behaviors of the cathodic polarization in 1N H₂SO₄ solution at 15°C.

농도의 1/10에서부터 20배까지 과다하게 첨가하여 음극 분극거동을 살펴 보았다. 이들의 농도가 증가할수록 현저하게 분극이 커짐을 알 수 있다. 이 원인은 전극에 첨가제들이 과다하게 흡착되어 전기화학반응이 현저히 억제되어 전류의 흐름이

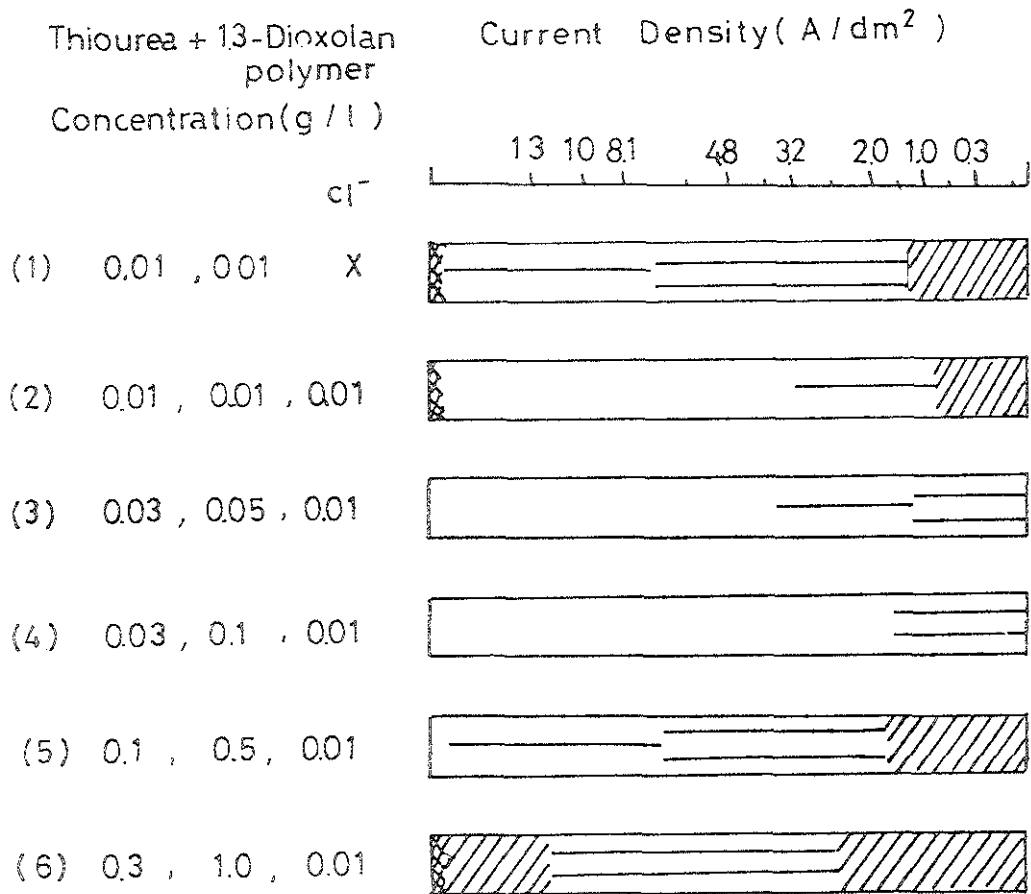


Fig.11 Changes in Hull cell patterns with various concentrations of thiourea and 1,3-dioxolane polymer in acid copper sulfate baths containing Cl⁻.

나빠지는 결과라고 생각된다. 이같은 결과를 실제 황산동 도금욕에서 첨가제 농도변화에 따른 Hull cell 실험과 비교하여 보았다. Fig. 11의 (2)와 같이 첨가제의 농도가 적정농도 이하에서부터 적정농도라 할 수 있는 (4)의 경우까지는 첨가제의 농도가 증가될수록 광택도의 증가효과를 가져왔으나 그 농도의 3-5배, 또는 10배까지 과다한 경우 오히려 광택효과가 떨어짐을 알 수 있었다. 결국 cathode 상의 첨가제의 흡착은 너무 강하지도 않고, 약하지도 않는 적당한 정도의 흡착이 양호한 광택효과를 얻을 수 있음을 알았다. 일반 공업용 수인 수돗물에는 Cl⁻ 이온이 10mg/l 정도 포함되고 있으므로 본 실험에 사용할 도금액 조제시

증류수에 HCl 을 0.01 g/l 첨가하여 사용하였다.

3-7. Cl⁻이온이 음극 분극거동에 미치는 영향
시판 황산동도금 광택제는 티오요소류나 폴리테트라올렌 등의 기본성분 외에 적당량의 Cl⁻ 이온의 공존하에서 양호한 광택도금이 얻어진다고 알려져 있다.^{15,16)} 이러한 기본성분 중 어느 것이 부족해도 양호한 광택도금은 얻어지지 않으며, 각 성분은 상호보완하여 광택도금에 양호한 작용을 한다. 그러므로 각 첨가제의 성분에 대한 cathode 분극곡선에서의 작용이 Cl⁻ 이온 존재하에 각각 어떻게 변화하는가를 검토하였다. Fig.12에서 무첨가욕이나 폴리테트라올렌을 첨가한 용액에서는 Cl⁻ 이온 존재여도 이들 간의 상호작용이 흡착에 양호한 영

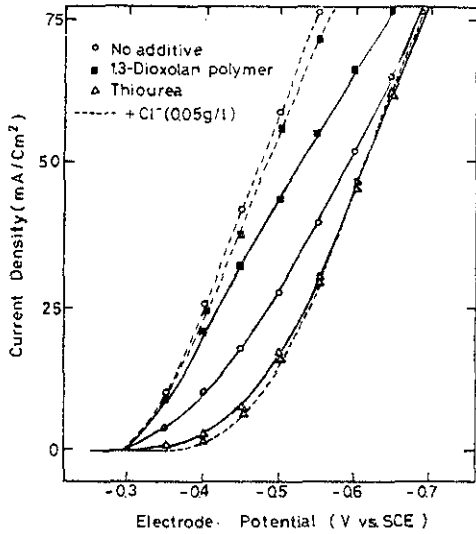


Fig. 12 Effects of thiourea and 1,3-dioxolane polymer on the cathodic polarization curve for 1N H₂SO₄ solution in the presence or absence of Cl⁻ at 15°C. (Conditions same as Fig. 9)

향을 주지 못하고 오히려 수소발생 전류값이 커짐을 알수 있다. 그러나 thiourea의 경우 Cl⁻이온이 존재할때는 첨가제의 흡착이 더 용이해져서 전기화학반응이 억제되어 수소발생 전류값이 cathode 쪽으로 약간 shift 하였다. 이것은 Cl⁻ 이온이 thiourea를 보다 넓은 과전압영역에 걸쳐 전극표면에 흡착시키는 작용을 가지고 있다고 생각된다. 그러므로 티오요소류는 Cl⁻이온이 공존하면 상승작용으로 인하여 더욱 양호한 광택효과를 가져온다고 생각된다. 결국 황산동 전기도금욕에서 유효한 광택효과를 얻기위해 thiourea와 1,3-dioxolane polymer를 첨가할 경우 적당량의 Cl⁻ 이온이 필요하다. 그러나 Fig. 11에서 첨가제의 농도가 과다한 경우 첨가제의 흡착이 지나쳐 광택에 역효과를 주듯이 Cl⁻이온 역시 과다해져도 양호한 광택효과는 기대할 수 없다.

Fig. 13을 보면 Cl⁻이온 농도가 증가할수록 첨가제의 흡착은 많이 일어나지만 Fig. 14에서와 같이 Cl⁻이온의 적정농도와 할 수 있는 50 mg/l가 초과되어 10배 정도까지 과다해지면 중간전류

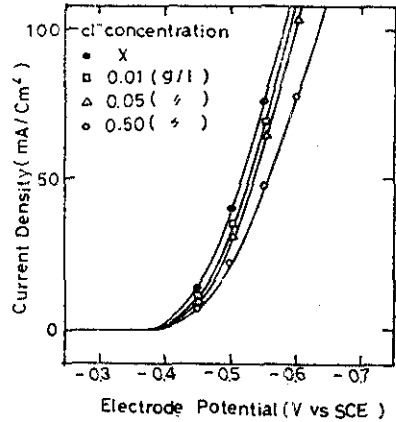


Fig. 13 Effects of various concentrations of Cl⁻ on the cathodic polarization of thiourea + 1,3-dioxolane polymer for 1N H₂SO₄ solution at 15°C. (Concentration same as Fig. 9)

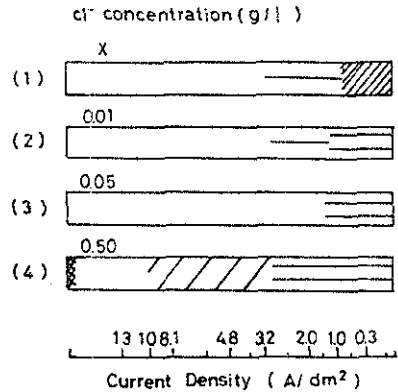


Fig. 14 Changes in Hull cell patterns with various concentrations of Cl⁻ in acid copper sulfate baths containing thiourea and 1,3-dioxolane polymer.

밀도 부분에서 구름이 낀것같은 현상이 일어나 광택에 악영향을 초래함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

황산동 전기도금욕에서 thiourea, 2-mercapto-2-imidazoline, 1-acetyl-2-thiourea와 같은

티오요소류를 0.024 g/l 정도 첨가하면 고전류밀도 범위에서 양호한 광택과 평활력을 얻었으나 중간 전류밀도 범위에서는 해로운 줄무늬가 발생하였다. 이런 단점은 폴리에테르류 중 1,3-dioxolane polymer 를 0.1 g/l 정도 혼합 첨가하면 비교적 넓은 전류밀도 범위에 걸쳐 양호한 광택면과 평활력의 개선을 가져왔다.

또한 광택효과를 주는 기본성분인 티오요소류는 용액쪽으로 돌출(凸)된 부위에 선택적으로 흡착층을 형성하여 전기화학적 석출반응을 저하시키고, 결정방위성의 성장을 억제함으로써 결정입자가 미세하게 석출되어 양호한 광택효과와 평활력을 얻을 수 있음을 전류-전위 곡선을 구하여 그 분극 거동에 의해 확인할 수 있었다. 아울러 황산동 전기도금욕에 첨가된 유기첨가제는 50 mg/l 정도의 Cl⁻이온이 존재할때 상승작용으로 유기물의 흡착이 용이해져서 광택효과가 더욱 양호해 진다고 추정된다.

참 고 문 헌

1. Frederick A. Lowenheim : Modern Electroplating, 3rd ed. p 183(1973)
2. William F. Gresham, Wilmington: U.S. Pat, 2395265 (1946)
3. William F. Gresham, Wilmington: U.S. Pat, 2473994 (1949)
4. Wennemar Strauss : U.S. Pat, 2950235 (1960)
5. Hans-Gerhard Creutz : U.S. Pat, 3288690 (1966)
6. Hans-Gerhard Creutz : U.S. Pat, 3267010 (1966)
7. Gregor Michael, Dusseldorf : U.S. Pat, 3400059 (1968)
8. Vernon A. Lamb, Christan E. Johnson : J. Electrochem. Soc **117**, 291C (1970)
9. S.E. Craig Jr. R.E. Harr : Plating, 1239 (1973)
10. Herb. Geduld : Metal Finishing for Guidebook Directory p. 430 (1972)
11. Nathaniel Hall : Metal Finishing for Guidebook Directory p. 206 (1972)
12. 藤野式彦 ; 金屬表面技術, **18**, 146, 253, 382 (1967)
13. 松田好晴 ; 金屬表面技術, **34**, 2 (1983)
14. 林 忠夫 ; 金屬表面技術, **13**, 472 (1962)
15. 横井昌幸 ; 小西三期 ; 金屬表面技術, **34**, 28 (1983)
16. S. Venkatachalam, C.A. Wincker ; J. Electrochem. Soc. **115**, 591 (1968)
17. Dennis Tench, Cameron Ogaer ; J. Electrochem. Soc. **125**, 194 (1978)
18. Cameron Ogden, Dennis Tench ; Plating and Surface Finishing, **45**, (1979)
19. Ronald Haak ; Plating and Surface Finishing, **52** (1981), **62** (1982)

□ 질 의 응 답 □

☐ 광택 연마를 한 주철품에 니켈도금을 하는데 부착력에 문제가 있다. 현재의 공정은 침지 탈지, 전해탈지, 산처리, 동 스트라이크, 광택니켈도금으로 되어 있다. 더 좋은 방법이 있겠는가?

☐ 주철에 도금할 때의 비결은 탈지나 산제가 지나치게 되지 않도록 하는 것이다. 이 전처리가 지나치게 되면 주철품의 표면에 탄소가 덮혀진다. 용매탈지나 증기탈지를 해보면 좋을

수가 있다. 부착력을 향상시키기 위해서는 전해 탈지를 할 때 전해시간을 줄이고 전해 전압을 낮추고 양극탈지를 잠깐한 후 음극탈지를 행하면 좋다. 산제 시간도 짧아야 한다. 상온의 20% 염산이나 5~10% 황산에서 15초정도 행하는 것이 좋다. 이 때 스마트가 보이면 양극처리를 해야할 것이다.

마지막으로 동스트라이크 용액은 시안농도가 높아야 한다.