

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 18, No. 4, Dec. 1985

〈연구논문〉

트리에탄올아민을 錯化劑로 사용한 無電解니켈鍍金浴의 析出速度에 관한 研究

呂 運 寬

홍익공업전문대학 금속공학과

Depositing Rate of Electroless Nickel Plating Bath Contained Triethanolamine as a Complexing Agent.

Yeo, Woon Kwan

Dept. of Metallurgical Engineering
Hong Ik Technical College, Seoul 121

Abstract

In the electroless nickel plating bath which contained nickel sulfate, sodium hypophosphite, boric acid and triethanolamine, effect of their concentration on the rate of deposition was tested by gravimetric method and polarization method.

The polarization method that polarize small range of voltage anodically and cathodically at the mixed potential in the electroless plating bath can calculate mixed current (depositing rate) from

$$i_{mp} = \frac{i}{\eta} \frac{RT}{nF} \quad \text{or} \quad i_{mp} = \frac{i}{\eta} \frac{1}{2.3} \left(\frac{b_a}{b_c + b_a} \right)$$

Where i_{mp} is the depositing current, i is the polarized current, η is the polarized voltage, b_a and b_c are the Tafel slope of anodic and cathodic polarization curves respectively.

The calculated mixed current (i_{mp}) is proportional to the depositing rate obtained by gravimetric method and corresponded mostly to the real depositing rate by multiplying supplementary constant.

The polarization method can be used for founding inclination of reaction on various concentration of each composition.

Decreasing or increasing concentration of triethanolamine as a complexing agent, the depositing rate is decreased and when the bath contained 25-50mL/L of triethanolamine, the depositing rate is increased.

The depositing rate is increased with increasing the concentration of boric acid, and when the bath contained 0.5M of boric acid, the depositing rate is increased abruptly.

The optimum composition of the electroless nickel bath was estimated 0.1M of nickel sulfate, 0.25M of sodium hypophosphite, 0.5M of boric acid, and 25-50mL/L of triethanolamine.

1. 서 론

무전해 도금은 전기도금으로는 불가능한 비전도체에 도금을 할수 있을뿐 아니라 전기도금에 비해 다음과 같은 장점이 있어^{1), 2), 3)} 많은 이용과 연구 개발이 되고 있다.⁴⁾⁻⁹⁾ 피도금물의 형체가 복잡해도 피막 두께가 균일한 도금을 얻을수 있고, 핀홀이 적으며, 전기 및 전원설비, 통전작업등이 필요없고, 전착피막에서 볼수 없는 특이한 물리, 화학적 성질을 갖는 피막이 얻어진다는 것이다. 그러나 용액을 계속 사용할 수 없고 약품비가 많이 들며 도금속도가 느리고 관리가 어려운 결점이 있다. 무전해 도금은 이론적 또는 정량적인 뒷받침하에 발전되어 온것이 아니고 실용기술로서 경험적으로 개발되고 발전해 온것이 현실이므로 이론이 부족하고 기본적인 욕이 확립되어 있지 않은 상황이다. 촉매 화학도금인 무전해 도금은 금속염, 환원제, 착화제, 완충제, 촉진제, 안정제, PH조정제, 개량제 등으로 이루어지는데 그 기본이 되는 것은 금속염, 환원제, 착화제 및 완충제이다.

본 연구에서는 트리에탄올아민을 착화제로 사용하고 금속염으로 황산니켈을, 환원제로는 염가이기 때문에 많이 쓰이는 차아인산나트륨을, 완충제로는 니켈 전기도금에서 도금의 질을 향상시켜 주는 붕산을 사용하였다. 도금속도에 미치는 영향을 착화제와 완충제에 대해 연구된것은 많지 않으며, 상기 조성의 욕에 대해 검토된바는 전연 없다. 본 연구에서는 석출속도를 중량법과 전기화학적 측정법인 분극측정법에 의해 착화제와 완충제를 중점적으로 비교 고찰하고 석출속도의 면에서 욕의 최적조건등을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1 무전해 니켈도금액

실험에 사용한 무전해 니켈도금액은 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of electroless Ni plating bath

Composition	Concentration
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.01~0.2M (0.1)
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.05~0.4M (0.25)
H ₃ BO ₃	0.1~1M (0.5)
Triethanolamine	10~100mL/L (50)
NH ₄ OH (only pH)	pH 7~10 (9)

일반적으로 무전해 니켈도금에서 황산니켈의 농도는 0.1M 내외가 많이 사용되고 차아인산나트륨의 환원효율^{10), 11)}이 30~40%로 알려져 있으므로 그들 농도에 대한 영향을 검토할때 이외에는 황산니켈 0.1M, 차아인산나트륨 0.25M로 고정하였다.

2-2 중량법에 의한 석출속도 측정

중량법에 의해 석출속도를 측정하는데는 printed circuit board 제작용 epoxy 수지 coating 박동판을 2cm × 5cm로 절단하여 일차 무전해 니켈도금한것을 사용하였다. 도금을 하기전에 화학천칭으로 칭량하고 정확히 10분간 도금후 수세해서 무수알콜에 침지했다가 꺼내어 바람으로 신속히 건조한후 칭량하여 그 중량증가로 석출량을 측정하였다. 무전해 니켈도금을 시동시킬때는 미리 무전해 니켈도금된 구리선을 1초간 접촉시켜 주었다. 도금액의 온도는 온도에 대한 영향을 검토할때를 제외하고는 항온수조에서 모두 40°C ± 1°C로 하였다. 석출량의 측정은 3회이상 하여 평균하였다.

2-3 도금전위 및 분극측정

도금조는 100mL 비커를 사용하고 도금액은 80mL로 일정하게 취해 교반하지 않은 상태를 측정하였다. 작용극은 표면적 1cm²의 순니켈판에 무전해 니켈도금을 해서 사용하고 대극은 백금망극에 역시 무전해 니켈도금을 한것을 사용하였다. 그리고 포화 carmel 전극을 참조극으로 하여 Fig. 1과 같

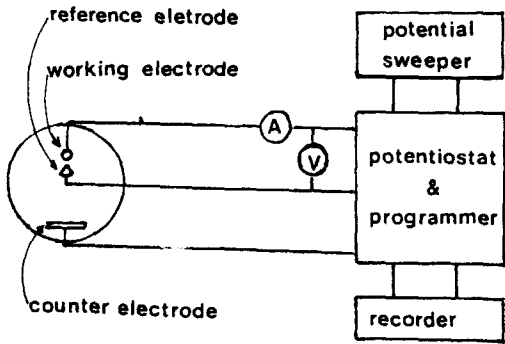


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for polarization curves.

이 회로를 구성하여 측정하였다. 측정에 사용된 potentiostat는 EG&G Princeton Applied Research, model 173이며 분극측정은 도금액의 혼성전위(도금전위)에서 cathode 측 및 anode 측으로 각각 200mV 범위내에서 전위주사속도 20mV/sec로 분극시켜 전위-전류곡선을 XY recorder에 기록하여 50mV 이내 범위의 구배로부터 도금전류(석출전류 i_{mp})를 산출하였다.

2-4 도금전류 측정에 대한 이론

무전해 도금에 의한 금속의 석출기구는 혼성전위의 이론¹²⁻¹⁴⁾에 따라 환원제의 anode 산화반응 $Rd \rightarrow Oxd + ne (i_a)$ 과 금속의 cathode 석출반응 $M^{n+} + ne \rightarrow M (i_c)$ 의 각 부분 전류가 같을때 석출전류 (i_{mp})의 속도로 자발적으로 도금이 진행된다는 것이다. 이때 전극의 혼성전위 즉 무전해 석출전위를 E_{mp} 로 나타내고 이 전극에 $\eta (= E - E_{mp})$ 의 분극을 주었을때 외부전류 i 와 η 의 관계를 전극체와 이것에 접한 상(相)과의 사이에 전하이동반응이 윤택일때 n 전자반응의 반응속도 i 는 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$i = i_a - i_c = i_{mp} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta\right) \right) \dots (1)$$

여기서 i_{mp} 는 교환전류밀도라고도 한다. α_a 는

anode 반응 이동계수, α_c 는 cathode 반응 이동계수이다. i_{mp} 는 anode 반응과 cathode 반응의 크기가 같을때 즉 평형일때 반응속도를 나타내는 양으로서 $\eta = 0$ 일때의 값이다. $\eta = 0$ 일때는 $i = 0$ 가 됨으로 전류값을 실측할수가 없다. $\eta \neq 0$ 일때 i 와 η 를 실측하여 추정하여야 한다. i 와 η 와의 관계도를 Fig. 2에 나타낸다.

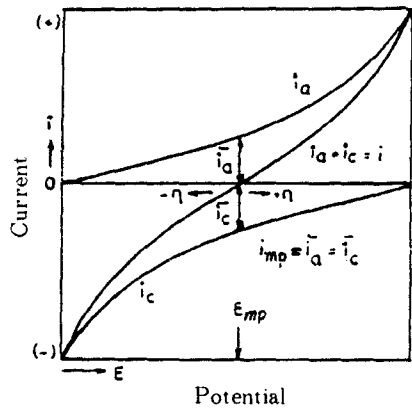


Fig. 2 Schematic diagram of polarization curves of an electrode with mixed potential.

i_a : Partial anodic current, i_c : partial cathodic current, E_{mp} : mixed potential of an electroless plating electrode.

(1)식에서 $|\eta|$ 가 10mV 이하일때 지수부가 급수 전개됨으로 (2)식

$$i = i_{mp} \frac{nF}{RT} \eta \dots (2)$$

이 되어 i 와 η 의 관계에서 i_{mp} 를 구할수 있다. 한편 $|\eta|$ 가 조금 큰 50mV 이하일때 (1)식의 지수 함수를 전개하여 2차원의 항을 생략하면 다음 (3)식이 근사식으로 얻어진다.

$$i = i_a - i_c = i_{mp} \left(1 + \frac{\alpha_a n F}{RT} \eta - 1 + \frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right) = \frac{(\alpha_a + \alpha_c) n F}{RT} \eta i_{mp}$$

$$\frac{i}{\eta} = \frac{(\alpha_a + \alpha_c) n F}{RT} i_{m0} \dots\dots\dots (3)$$

η 가 50 mV 범위내에서는 Tafel 식이 성립되므로 Tafel slop $\frac{2.3RT}{anF} = b$ 를 (3) 식에 대입하여 (4) 식을 얻는다.

$$i_{m0} = \frac{i}{\eta} \frac{1}{2.3} \left(\frac{b_a}{b_c + b_a} \right) \dots\dots\dots (4)$$

여기서 b_a 는 anode 반응의 Tafel slop, b_c 는 cathode 반응의 Tafel slop 이다.

본 연구에서는 (1) 식 또는 (4) 식에 따라 각 조건 하의 i_{m0} (도금속도) 를 산출하여 중량법에 의한 도금속도의 측정치와 대조 검토하였다.

3. 실험결과

3-1 니켈염 농도와 석출속도

Fig. 3 은 차아인산나트륨 0.25M, 붕산 0.5M, 트리에탄올아민 50 ml/l 로 농도를 일정하게 하고 NH₄OH 로 욕의 pH 를 9, 욕의 온도를 40 ± 1°C 로 유지하면서 황산니켈의 농도를 0.01M, 0.5 M, 0.1 M, 0.2M 로 변화시킨 각욕에 대한 분극곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 3 에서 볼때 도금전위는 니켈농도의 증가에 의해 귀한 전위로 약간 이동하는 경향이 있음을 알 수 있고 cathode 분극곡선은 농도 증가에 따라 전류가 증가하는 경향이 있으나 anode 분극곡선은 니켈농도의 영향을 거의 받지 않고 100mV 이내에서 한계전류에 달하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 4 의 A curve 는 중량법에 의해 측정된 결과이며 황산니켈의 농도가 0.1M 일때 시편 표면적 10cm² 에 10분간에 평균 6mg 의 석출속도를 보였다. 이를 Fig. 3 에 나타낼때에는 1cm² 의 표면적에 1분간에 석출되는 양으로 환산 (mg/min cm²) 하였으며 석출물의 비중을 Ni 과 동일한 8.9로 볼때 약 4 μ/h 로 환산되는 값이다. 무전해 Ni-P 피막의 비중이 P 8~9% 일때 7.85~8.1, P 3% 일때 8.25¹⁵⁾,

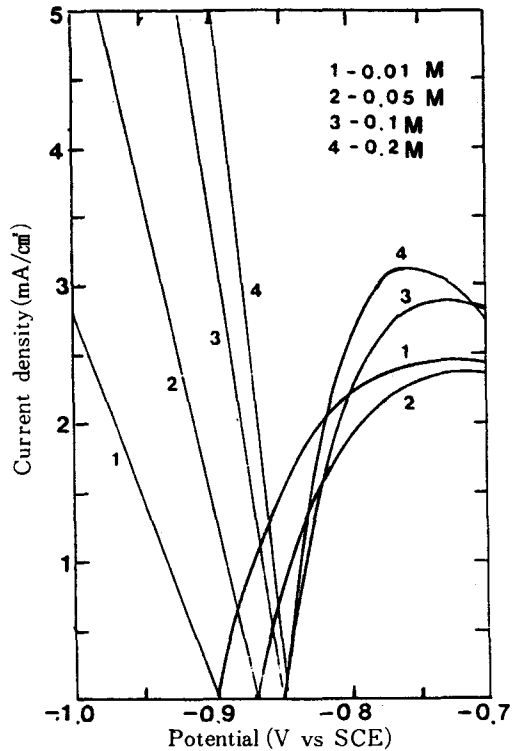


Fig. 3 Polarization curves on NiSO₄ concentration of electroless Ni plating bath. Bath composition; NiSO₄, variable, NaH₂PO₄ 0.25M, H₃BO₃ 0.5M, TEA 50 ml/l, pH9, Temp. 40°C.

P 7.37% 일때 8.37¹⁶⁾ 등을 미루어볼때 4 μ/h 보다 는 큰값이 예상된다. 욕중의 니켈농도의 증가는 석출속도를 증가시키며 니켈농도의 감소는 석출속도를 감소시키나 완전 비례관계는 아님을 알 수 있다.

Fig. 4 에서 B curve 는 Fig. 3 의 분극곡선도에 서 직선부위의 구배 b_c (cathode), b_a (anode 반응) 와 η 및 i 를 (4) 식에 대입하여 산출한 i_{m0} (도금전류) 값을 plot 한 것이다. 산출한 i_{m0} 값은 중량법에 의해 측정된 A curve 와 같은 경향이 있음을 볼 수 있다. 이는 도금전위에서 미소분극시켜 산출된 전류 i_{m0} 로부터 석출속도의 추정이 가능함을 말해주는 것이라고 볼 수 있다.

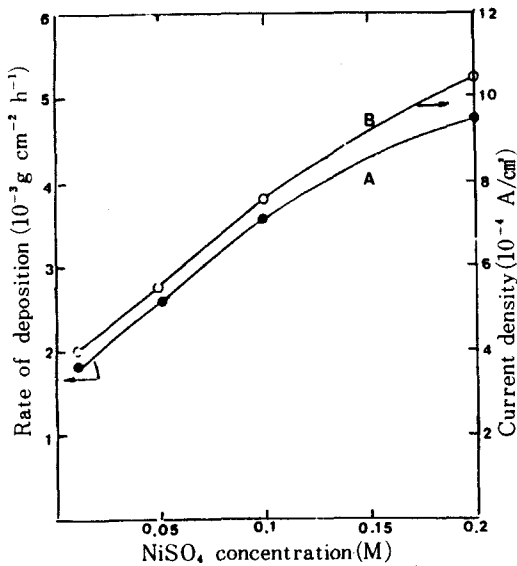


Fig. 4 Effect of NiSO₄ concentration on depositing rate. Bath composition; NiSO₄ variable, NaH₂PO₄ 0.25 M, H₃BO₃ 0.5M, TEA 50mL/L, pH9, Temp. 40°C.

3 - 2 환원제의 농도와 석출속도

Fig. 5는 황산니켈 0.1M, 붕산 0.5M, 트리에탄올아민 50mL/L의 혼합용액에 차아인산나트륨의 양을 0.05M, 0.1M, 0.2M, 0.25M, 0.4M로 변화시키고 NH₄OH로부터 욕의 pH를 9로, 욕의 온도를 40 ± 1°C로 유지시킨 각 욕에 대한 분극곡선을 나타낸 것이다. 차아인산나트륨의 양의 변화에 따른 도금전위의 변동은 거의 없으며 cathode 분극곡선의 전류변동도 거의 없음을 알 수 있다. 그러나 anode 분극곡선은 차아인산나트륨의 농도 증가에 따라 전류가 현저하게 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 6에서 A curve가 중량법에 의한 측정결과로서 차아인산나트륨의 농도증가에 따라 도금속도도 증가하는 경향을 보이나, 차아인산나트륨의 농도를 0.25M 이상으로 증가시키면 환원제의 효율(40%), 이상의 농도로서 HPO₄²⁻ 이온의 축적 등, 액의 노화축진 및 욕의 분해위험이 뒤따르므로 실제적으로는 한도가 있다. curve B는 Fig. 5에서 산출한 도금전류밀도 (i_{dep})를 나타내는 것이며 중

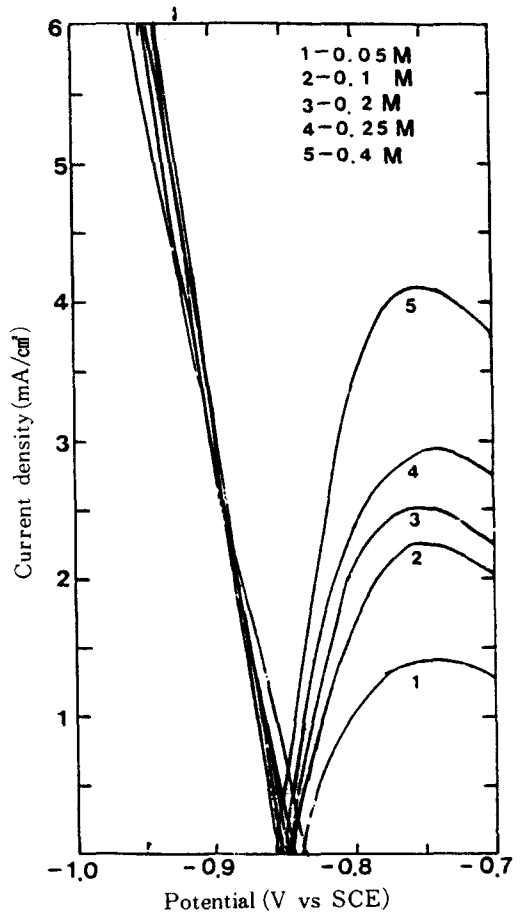


Fig. 5 Polarization curves on NaH₂PO₄ concentration of electroless Ni plating bath. Bath composition; NiSO₄ 0.1M, NaH₂PO₄ variable, H₃BO₃ 0.5M, TEA. 50mL/L, pH9, Temp. 40°C.

량측정법으로 얻은 석출속도 curve A와 거의 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3 - 3 욕의 pH와 석출속도

Fig. 7은 황산니켈 0.1M, 차아인산나트륨 0.25 M, 붕산 0.5M, 트리에탄올아민 50mL/L의 혼합용액을 40°C ± 1°C로 유지하고 NH₄OH를 가하여 pH를 8, 9, 10, 10.5등으로 변경한 욕의 분극곡선을 나타낸 것이다. pH 상승에 따라 도금전위가 비

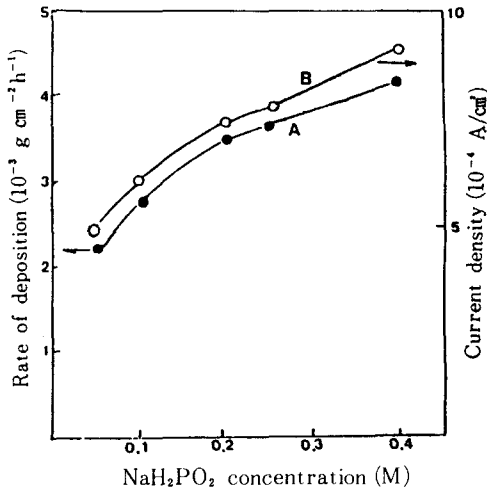


Fig. 6 Effect of NaH_2PO_2 concentration on depositing rate. Bath composition; NiSO_4 0.1M, NaH_2PO_2 variable, H_3BO_3 0.5M, TEA. 50mL/L, pH9, Temp. 40°C .

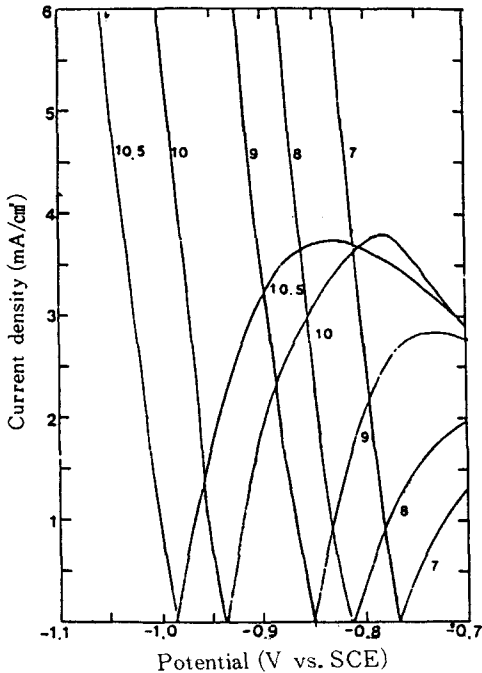


Fig. 7 Polarization curves on pH of electroless Ni plating bath. Bath composition; NiSO_4 , 0.1M, NaH_2PO_2 0.25M, H_3BO_3 0.5M, TEA. 50mL/L, pH variable, Temp. 40°C .

한 전위로 이동됨을 알 수 있고 cathode 분극곡선은 전류의 증가 또는 감소현상이 거의 없으나 anode 분극곡선은 pH 상승에 따라 전류밀도가 증대됨을 알 수 있다. 이는 pH가 cathode 반응에는 별다른 영향이 없으나 환원제의 산화반응에 많은 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 8의 curve A는 중량법에 의해 석출속도를 측정 한 결과이며 욕의 pH 상승에 따라 석출속도가 증가됨을 나타낸다. 욕의 pH 10이상은 NH_4OH 로 조정할때는 그 양이 많이 들고 소모가 많으며 NaOH 를 사용하여 조정할때는 장시간 경과후 도금액에 백색침전이 생기는 경우가 있기 때문에 pH 10.5에서의 측정을 하지 않았다. curve B는 Fig. 7의 분극곡선에서 산출한 도금전류밀도 (i_{mp})를 나타낸 것으로 pH 상승에 따라 도금전류의 증가현상을 보이다가 pH 10.5에서는 감소하는 경향을 보여준다. curve A 중량법과 비교할때 완전히 일치한다고는 볼 수 없으나 대체적으로 비슷한 경향이 있음을 알 수 있다.

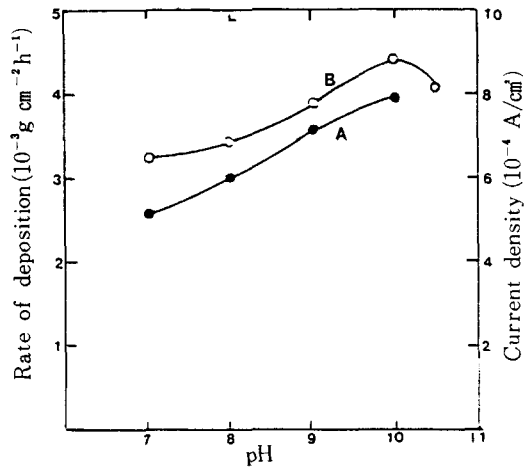


Fig. 8 Effect of pH on depositing rate Bath composition; NiSO_4 0.1M, NaH_2PO_2 0.25M, H_3BO_3 0.5M, Triethanolamine 50mL/L, Temp. 40°C pH variable.

3 - 4 욕의 온도와 석출속도

Fig. 9는 황산니켈 0.1M, 차아인산나트륨 0.25 M, 붕산 0.5M, 트리에탄올아민 50mL/L의 혼합용

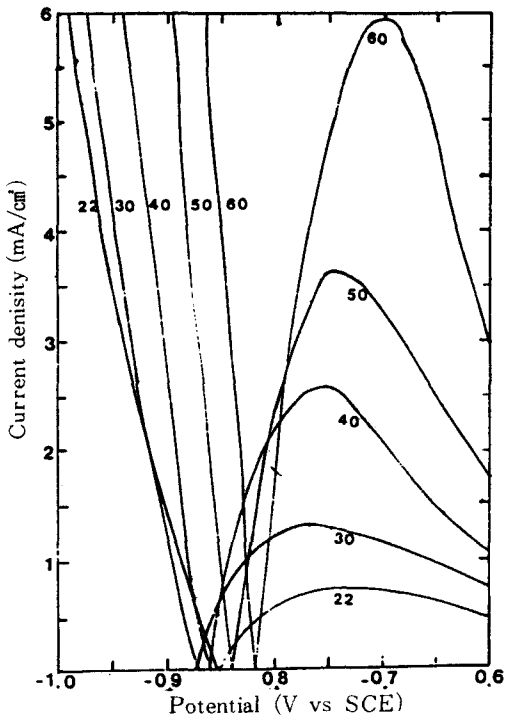


Fig. 9 Polarization curves on temperature of electroless Ni plating bath.
Bath composition; NiSO₄, 0.1M, NaH₂PO₄, 0.25M, H₃BO₃, 0.5M, TEA, 50ml/l, pH9, Temp. variable.

액에 NH₄OH를 가해 pH 9로 조정하여 온도를 실온, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C로 변화시켜 분극곡선을 작성한 것이다. 온도의 상승에 따라 도금전위는 약간 귀한 전위로 이동되는 경향이 보이고 cathode 분극곡선 및 anode 분극곡선 모두 온도 상승에 따라 전류의 증가가 현저함을 알 수 있다. 특히 anode 분극곡선의 증가율 즉 환원제의 산화반응이 활발함을 볼 수 있다.

Fig. 10의 A curve는 중량법에 의해 석출속도를 측정된 결과이다. 화학반응에서 반응속도는 온도의 영향이 큰 것이 일반적인 현상인데 역시 본욕에서도 온도 상승에 따라 석출속도가 급격히 상승함을 볼 수 있다. 90°C 이상에서도 욕은 안정되고 팽택있는 석출물을 빠른 속도로 얻을 수 있으나 본 실험에서는 pH의 변동이 심해 조정이 곤란하여 70°C

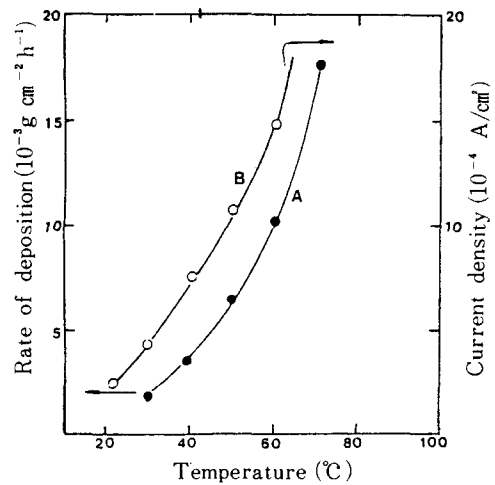


Fig. 10 Effect of temperature on depositing rate.
Bath composition; NiSO₄, 0.1M, NaH₂PO₄, 0.25M, H₃BO₃, 0.5M, Triethanolamine 50ml/l, pH9, Temp. variable.

이상에서는 실험하지 않았다. curve B는 도금전위에서 미소 분극시켰을 때 전류변화 즉 Fig. 9의 분극곡선의 직선부위에서 산출한 도금전류밀도 (i_{mp})이며 중량법으로 측정된 석출속도와 거의 동일한 경향이 있음을 알 수 있다.

3-5 트리에탄올아민의 농도와 석출속도

Fig. 11은 황산니켈 0.1M, 차아인산나트륨 0.25M, 붕산 0.5M의 혼합용액에 트리에탄올아민의 농도를 10mL/L, 25mL/L, 50mL/L, 100mL/L로 변화시키고, NH₄OH로 pH를 9로 조정하여 40°C의 욕에서 도금전위를 기준으로 분극시켰을 때 나타난 전위-전류 관계도이다. 트리에탄올아민의 농도가 크거나 작을 때 도금전위는 귀한 전위로 이동하는 경향이 나타나나 cathode 분극곡선 및 anode 분극곡선 모두 분극에 따른 전류값이 작게 나타나고 25mL/L의 농도일 때 가장 큰 전류값을 보여주고 있다.

Fig. 12의 A curve는 중량법에 의해 측정된 석출속도로서 트리에탄올아민의 농도가 큰 100mL/L일 때 2.3mg/cm²h의 아주 낮은 석출속도를 보이며 또한 50mL/L의 농도가 낮을 때 아주 낮은 석출속도를

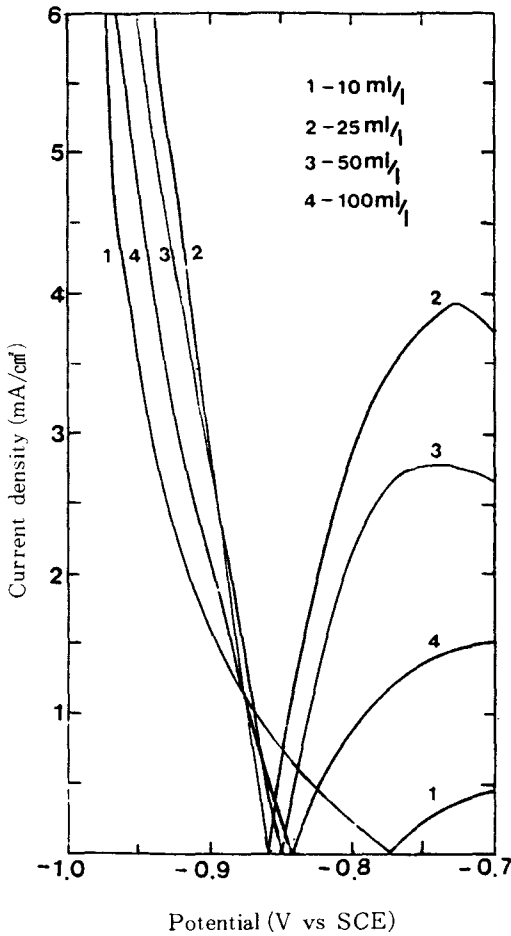


Fig. 11 Polarization curves on triethanolamine concentration of electroless Ni plating bath. Bath composition; NiSO₄ 0.1M, NaH₂PO₂ 0.25M, H₃BO₃ 0.5M, TEA. variable, pH9, Temp. 40°C.

보일뿐만 아니라 시간이 경과되면 백색침전이 생성되는 경우가 있음을 볼때 트리에탄올아민의 농도는 그 이상이어야함을 알 수 있었다. curve B는 Fig. 11의 결과에서 산출한 도금전류밀도(i_{mp})를 나타낸 것이며 중량법으로 측정된 석출속도와 일치하지는 않으나 거의 비슷한 경향이 있음을 알 수 있다. 그러나 트리에탄올아민의 농도가 10mL/L 또는 100 mL/L일때 도금전류밀도가 작고, 25mL/L, 50mL/L의

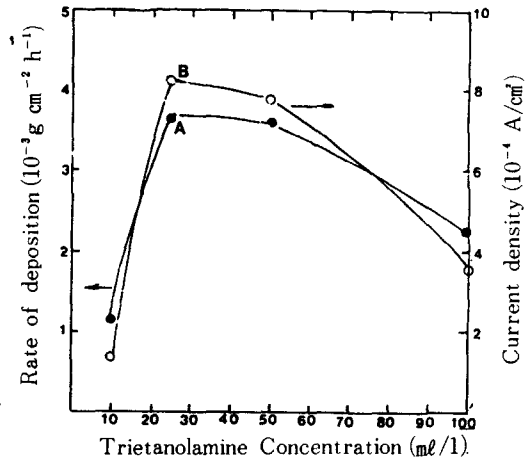


Fig. 12 Effect of triethanolamine concentration on depositing rate. Bath composition; NiSO₄ 0.1M, NaH₂PO₂ 0.25M, H₃BO₃ 0.5M, TEA. variable, pH9, Temp. 40°C.

농도에서 도금전류밀도가 큰것으로 보아 적당한 농도한계가 있음을 시사해 주고 있다.

3 - 6 붕산의 농도와 석출속도

Fig. 13은 황산니켈 0.1M, 차아인산나트륨 0.25 M, 트리에탄올아민 50mL/L의 혼합용액에 붕산을 0.1M, 0.3M, 0.5M, 1M로 변화시키고 NH₄OH로 pH를 9로 조정한 40°C의 욕의 분극곡선을 나타낸 것이다. 붕산농도의 증가에 따라 0.5M까지는 도금전위가 비한 전위로 이동하나 1M로 클때에는 다시 귀한 전위로 이동함을 볼 수 있다. cathode분극곡선은 붕산의 증가에 따라 전류가 약간 증가하는 경향이 있고, anode 분극곡선은 붕산의 농도 0.3M까지는 전류의 증가 경향이 크지 않으나 0.5M 이상에서는 전류의 증가가 현저함을 볼 수 있다.

Fig. 14의 A curve는 중량법에 의해 석출속도를 측정된 것으로 붕산의 농도 증가에 따라 대체적으로 석출속도가 증가하는 경향이나 0.3M까지는 완만하고 0.5M에서 증가속도가 일층 커져서 그 이상에서는 다시 완만해지는 경향이 있음을 볼 수 있다. Curve B는 Fig. 13의 결과에서 산출한 도금전

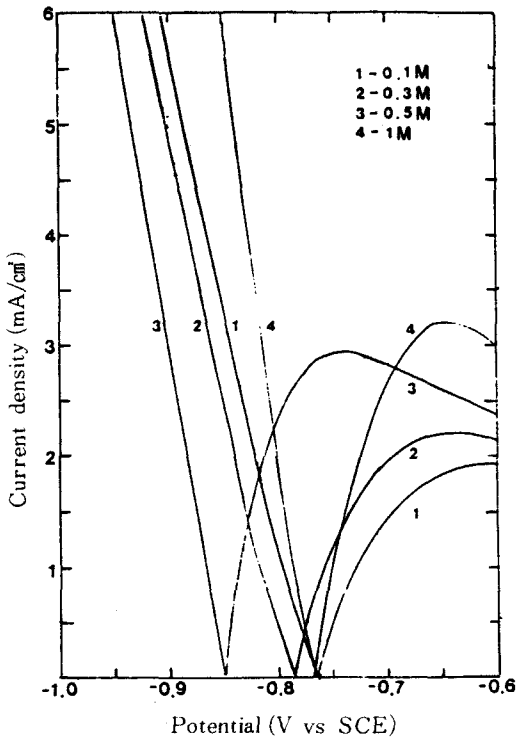


Fig. 13 Polarization curves on H_3BO_3 concentration of electroless Ni plating bath. Bath composition; $NiSO_4$ 0.1M, NaH_2PO_2 0.25M, H_3BO_3 variable, TEA. 50mL/L, pH9, Temp. $40^\circ C$.

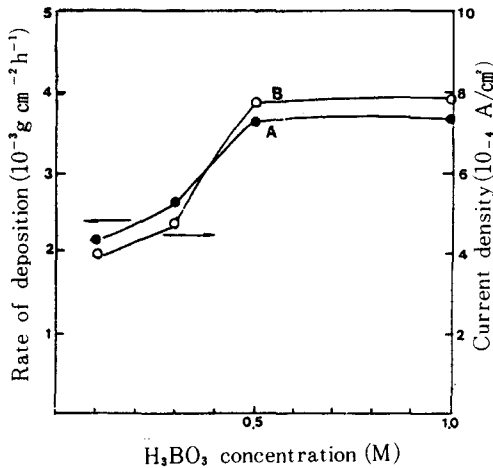


Fig. 14 Effect of H_3BO_3 concentration on depositing rate. Bath composition; $NiSO_4$ 0.1M, NaH_2PO_2 0.25M, H_3BO_3 variable, TEA. 50mL/L, pH9, Temp. variable.

류밀도 (i_{ms})를 나타낸 것으로서 중량법으로 측정 한 결과와 동일한 경향이 있음을 볼 수 있다.

4. 고 찰

Fig. 3, 5, 7, 9, 11, 13의 분극곡선을 볼때 cathode 분극곡선보다 anode 분극곡선의 변화가 큰 것을 볼 수 있다. 이는 환원제의 산화반응이 금속 이온의 환원반응보다 변화가 크다는 것을 나타내는 것이다. 특히 Fig. 11, 13에서 착화제로 사용한 트리에탄올아민과 완충제로 사용한 붕산의 농도 변화에 따른 anode 분극곡선의 변화가 큰 것을 볼때 착화제 및 완충제가 무전해 도금 반응에 커다란 작용을 함을 알 수 있다.

Fig. 11에서 볼때 트리에탄올아민의 농도가 클때 anode 분극곡선의 전류가 감소됨은 트리에탄올아민이 착화제의 작용뿐 아니라 안정제의 작용이 있는 것으로 보인다. B. Sheno이 등¹⁷⁾이 안정제로 사용한 바 있고 트리에탄올아민의 농도 25mL/L 이상일때는 Ni 이온이 없어질때까지 석출시키고 다시 황산니켈 0.1M 과 차아인산나트륨 0.25M 을 보충하여 석출시키는 조작을 수차 반복하면서 장기간 액을 사용하여도 이상이 없었으나 트리에탄올아민의 농도가 10mL/L 일때는 백색 침전이 생기면서 그에 따라 분해가 일어났다.

그리고 붕산은 석출속도를 크게 하는 작용뿐 아니라 착화작용도 있음을 감지할수가 있었다. 트리에탄올아민의 농도가 적은 욕에 수산화물로 보여지는 백색 침전이 형성되는 경우 붕산을 첨가하면 침전의 용해가 가능하였고 붕산의 착화작용에 대해서 J. Lingane¹⁸⁾ L. Boose¹⁹⁾ 등이 보고한바 있는 것을 볼때 본 실험욕에서도 붕산이 트리에탄올아민과 함께 착화작용이 있는 것으로 보여지며, Fig. 14에서 붕산농도 0.5M 일때 도금속도가 증가되는것도 트리에탄올아민(50mL/L)과 균형된 착화물 형성에 있지 않나 생각된다. 무전해 도금의 석출속도를 측정하는 전기화학적 방법으로, 금속염을 제외한 무전해 도금용액에서 정지전위로부터 anode 분극곡선을 그리고 환원제를 제외한 무전해도금용액에서 정지전

위로부터 anode분극곡선을 그려 Evans²⁰⁾의 부식금속의 분극곡선과 같이 한쪽으로 중첩시켰을때 두 분극곡선이 교차되는 점, 즉 cathode전류와 anode전류가 같아지는 혼성전위를 도금석출전위로 하여 그때의 전류로 석출속도를 측정하는 M. Paunovic¹³⁾이 제안한 방법은 본 실험욕에서 중량법과 일치하지 않았으며 측정할때마다 값이 일정하지 않았다. 이는 cathode반응과 anode 반응이 환원제 및 금속음이 서로 연관관계 없이 독립적으로 일어난다고볼때 적용될 수 있는 방법이나 본 실험욕에서는 적합치 않음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 분극저항법^{21)~23)}을 변형 적용시켜 (1)식 및 (4)식에서 도금석출전류(i_{mo})를 구했으며 이를 중량법에 의해 측정된 석출속도와 비교하였을때 실험결과에서와 같이 거의 같은 경향을 얻을 수 있었으나 산출된 도금전류밀도를 $1.095g/Ah \times A \times h$ 에 의해 석출중량으로 환산할때 4.3분의 1 값밖에 되지않는 적은 값이다. 그러나 분극저항법도 중량법과 차이가 있어 보정이 필요함은 마찬가지이고 측정법에 따라 분극곡선의 구배도 달라지게 되어 있으므로 측정조건에 따른 보정계수를 설정해주면 중량법과 거의 일치시킬수가 있다. 즉 본 측정조건에서는 보정치로서 $K=4.3$ 을 승해주므로 실제 무전해 도금속도와 거의 일치시킬수가 있었다. 이상과 같은 결과로볼때 분극측정방법은 복잡한 조성의 도금욕이라도 성분별로 환원반응 및 산화반응에 미치는 영향을 정성적으로나마 추정할수가 있으며 분극측정법에 의해 산출된 도금전류를 중량측정법과 비교하여 보정해 주므로써 도금속도 측정이 가능하고, 중량법으로는 도금속도가 아주 늦은 조건하에서도 단시간에 도금측정이 가능한 점등의 장점이 있다. 이와 같은 점은 무전해 도금욕의 연구개발 및 무전해 도금욕의 자동관리에 널리 운용될 것으로 보여진다.

5. 결 론

황산니켈, 차아인산나트륨, 붕산, 트리에탄올아민 성분으로 이루어진 무전해 니켈도금욕의 석출속

도를 중량법과 분극법으로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 니켈염의 농도와 차아인산나트륨의 농도증가 및 pH, 온도의 상승에 따라 석출속도는 증가하며 트리에탄올아민의 농도는 25mL/L~50mL/L일때 석출속도가 컸으며 그 농도 이하이거나 이상일때는 급격히 감소하는 경향이 있다. 붕산은 농도증가에 따라 석출속도가 증가하는 경향이 있으나 트리에탄올아민 50mL/L 일때 0.5 M에서 증가현상이 현저하다.
- (2) 석출속도상으로 볼때 욕 조성은 황산니켈 0.1 M, 차아인산나트륨 0.25M, 붕산 0.5M, 트리에탄올아민 25~50mL/L의 것이 가장 적합하다.
- (3) 상기 용액의 pH 9, 온도 40°C일때 석출속도는 $3.6mg/cm^2h$ ($4\mu/h$)이다.
- (4) 무전해 니켈도금욕의 도금전위로부터 미소분극시켰을때는 전위~전류가 비례관계를 유지하였고 비례관계가 유지되는 범위내에서는

$$i_{mo} = \frac{i}{\eta} \frac{RT}{nF} \quad \text{또는} \quad i_{mo} = \frac{i}{\eta} \frac{1}{2.3} \left(\frac{b_a}{b_c} + \frac{b_c}{b_a} \right)$$

에 의해 산출한 도금전류 i_{mo} 는 중량법에 의해 측정된 석출속도와 거의 같은 경향을 나타냈으며 보정치를 선정해주므로써 실제 석출속도와 거의 일치시킬수가 있다.

- (5) 분극측정방법은 복잡한 조성의 도금욕이라도 성분별로 환원반응 및 산화반응에 미치는 영향을 단시간에 추정할수가 있어 새로운 욕의 연구 개발등에 유용하게 이용될 수 있다.

— 참고문헌 —

1. R. F. Bunshah et al: Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes pub. (1982) 415.
2. M. A. Tope: Plating 63, 10(1976) 10.

3. R. Rainsforth: *Product Finishing* 31, 2 (1978) 10.
4. D. W. Baudrand: *Plating and Surface Finishing* 70, 12(1983) 24.
5. G. A. Dibrori: *Metal Finishing* 81 12(1983) 31.
6. L. Gruss & F. Pearlstein: *Plating and Surface Finishing* 70 2 (1983) 47.
7. A. J. Gould, et al: *Trans. Inst. Met. Fin.*, 61(1983) 97.
8. K. Parker: *Plating and Surface Finishing* 68 12(1981) 71.
9. R. E. Guster: *Trans Inst, Met, Fin*, 53 3 (1981) 3.
10. G. Salvago & P. L. Cavollotti: *Plating* 59 (1972) 665.
11. G. Gutzeit: *Plating* 46(1959) 1158, 1275, 1377 47(1960) 63.
12. 齋藤 圃: *日本金屬表面技術* 17(1966) 14.
13. M. Paunovic: *Plating* 55(1968) 1161.
14. I. Ohno: *Surface Technology* 4 (1976) 515.
15. L. F. Spenser: *Metal Finishing* 72(1974) 60.
16. O. Fieding, R. Schoonover & C. Jonohnson: *Plating and Surface Finishing* 68 3 (1981) 45.
17. B. A. Shenoi & M. Pushpavanami *Finishing Industries* 6 (1977) 48.
18. J. J. Lingane: *J. Am. Chem. Soc.* 68(1946) 2448.
19. L. A. Boose: *Trans Inst, Met, Fin.* 53(1975) 49.
20. U. R. Evans: *Metallic Corrosion Pasivity and Protection* 2nd ed., (1946).
21. 大野源: *日本 金屬表面技術* 29(1978) 600.
22. 大野源: *日本 金屬表面技術* 30(1979) 350.
23. Y. Sato et al: *Proceeding of 10th toared Congress on Met. Fin*(1980) 157.
24. 春山, 吉澤, 大野: *日本 金屬表面技術* 30(1979) 289.