

금속표면처리  
Journal of the Metal Finishing Society of Korea  
Vol. 19, No. 3, Sept. 1986

〈연구논문〉

## 알루미나 세라믹스 표면에 무전해 환원 니켈막의 형성에 관한 연구(I) 무전해 니켈도금의 실험적 석출속도에 관한 연구

김용대 · 이 준

건국대학교 공업화학과

### Studies on Electroless Nickel Plating on Alumina Ceramics( I ) On Empirical Deposition Rate in Electroless Nickel Plating

Yong-Dai-Kim, Joon-Lee

Dept. of Industrial Chemistry

Kon Kuk University, Seoul 133

#### ABSTRACT

The electroless nickel plating on high alumina ceramics was performed in the bath containing nickel chloride, sodium hypophosphite and mono- or bi-carboxylic acid as a complexing agent in order to examine the empirical rate law as well as the effects of the complexing agent, plating temperature and pH on the rate of deposition. Adding the carboxylic acid to the plating bath, the rate of deposition was increased considerably, and each of the complexing agents showed a maximum deposition rate plateau around a particular concentration of the complexing agent. The rate of deposition was increased with increasing either temperature or pH, but microstructure of the surface became more rough. Furthermore, empirical rate law of the electroless nickel deposition on high alumina ceramics was discussed with the activation energy and other rate parameters calculated.

#### 1. 서 론

전자공업의 발달과 더불어 전자장치의 소형경량화 경향으로 회로 및 부품의 고밀도화가 급속히 진전되면서 성능이 우수한 세라믹스들이 많이 이용되고 있다. 이른바 고압 및 고주파절연성, 강유전성, 내식성 및 내열성 세라믹스들이 논리회로나 고밀도 기억회로의 패키지로, 혼성집적회로의 기판으로,

세라믹 커패시터로, 전자관의 절연 및 기밀봉착(hermetic sealing) 등에 매우 다양하게 사용되고 있고 앞으로 많은 새로운 용도가 개발되리라고 전망되고 있다. 이와 같이 전자회로나 부품 및 장치에 사용되는 세라믹스들은 표면의 도전성 금속화(conductive metallization)가 필수적이다. 세라믹 표면에 금속막 및 복합도전성막의 형성방법을 크게 나누어

보면 아래와 같다.)

- 1) Mo-Mn metallization
- 2) Conductive thick film technology.
- 3) Conductive thin film technology.
- 4) Transfer tape.
- 5) Electroless plating.

이 방법들은 각기 장단점을 지니고 있어서 그 용도가 제한되어 있다. 대체로 금속막의 부착력, 막의 균일성, 양산성등의 향상을 위하여 여러가지 연구가 이루어 지고 있다.

세라믹표면에 무전해 금속막의 형성방법은 형태가 복잡한 부분에도 편홀이 없는 균일한 막을 형성할 수 있는 장점이 있으며 양산성도 있으나 부착강도가 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다. 그러나 전자공업분야에서 무전해 니켈도금은 capacitor, connector pin, lead frame, P.C. board 및 도전성 후막이나 박막의 표면개질 등에 많이 응용되어 왔다. 최근에는 photolithography에 의한 정밀한 마스크방법, laser writing에 의한 회로형성기술의 개발에 따라 고 신뢰성의 금속막 및 도전회로 등을 얻는 방법이 시도되고 있다.<sup>3)</sup>

본 연구는 무전해 니켈막을 혼성 직접회로(hybrid microcircuit)의 도전체막회로(conductor film circuit)에 이용할 수 있도록 니켈막과 알루미늄 기판(alumina substrate)과의 부착강도를 높이고 아울러 미세화로 패턴형성기술을 개발하는 일련의 연구의 첫 단계이다. 본 연구에서는 무전해 니켈도금에 대한 Gutzeit<sup>4)</sup>, Goldstein,<sup>5)</sup> Salvago,<sup>6)</sup> Onho,<sup>7)</sup> Mallah,<sup>8)</sup> Mallory,<sup>9),10)</sup> 등의 연구를 기반으로 하여 착화제로서 aliphatic monocarboxylic acid로서 formic acid와 acetic acid 그리고 bicarboxylic acid로서 malonic acid와 succinic acid를 사용하여 96% 알루미늄 표면에서 도금을 할때 착화제, 온도, pH, 도금시간, 등의 영향과 도금속도를 실험적으로 고찰하고 미세조직도 관찰하고 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 준비 및 전처리

소지로 사용한 알루미늄 세라믹스 기판(American Lava Co, AlSiMag 614 ;96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 25.4×25.4×0.635mm 크기로 그 무게를 0.1mg단위까지 정밀하게 달았다. 이 시편을 Fig.1의 공정에 따라 탈지, 수세, 산세, 수세를 마친다음 sensitization을 하였다. sensitization에는 0.1% SnCl<sub>2</sub>용액을 pH 3으로 조절한 다음 소지시편을 2분간 담그어 행하였다. 이어서 증류수로 세척하고 0.01% PdCl<sub>2</sub>용액(pH : 3.0)에서 2분간 환성화시킨 다음 다시 수세하고 도금에 들어갔다.

### 2.2 도금욕의 조제 및 도금욕조

도금욕은 산성욕으로서 Table.1과 같이 Mallory<sup>10)</sup>가 사용한 욕조성을 기준욕으로 택하여 실험욕은 기준욕에서 완충제 및 착화제로서 작용하는 boric acid 대신 착화제로서 carboxyl기의 수와 n-alkyl 치

Table. 1. Experimental Plating Baths

Bath Constituents	Bath with ligand (M / L)	Reference Bath (M / L)
Nickel chloride	0.1	0.1
Sodium hypophosphite	0.28	0.28
Boric acid	—	0.1
Formic acid	Variable	—
Acetic acid	"	—
Malonic acid	"	—
Succinic acid	"	—

환제의 수에 따라 4 종류의 유기산을 선택하여 일정한량씩 첨가하였다. 이들 4 종류의 유기산의 화학식과 해리정수는 Table.2에 나타난 바와 같다.

도금욕조는 Fig.2에 나타난 바와 같이 자동온도 조절장치가 부착된 heating mantle안에 1ℓ들이 비커를 도금조로하고 그 속에 시편을 고정할 수 있는 시편걸이를 투명 아크릴수지로 제작하여 사용하였다.

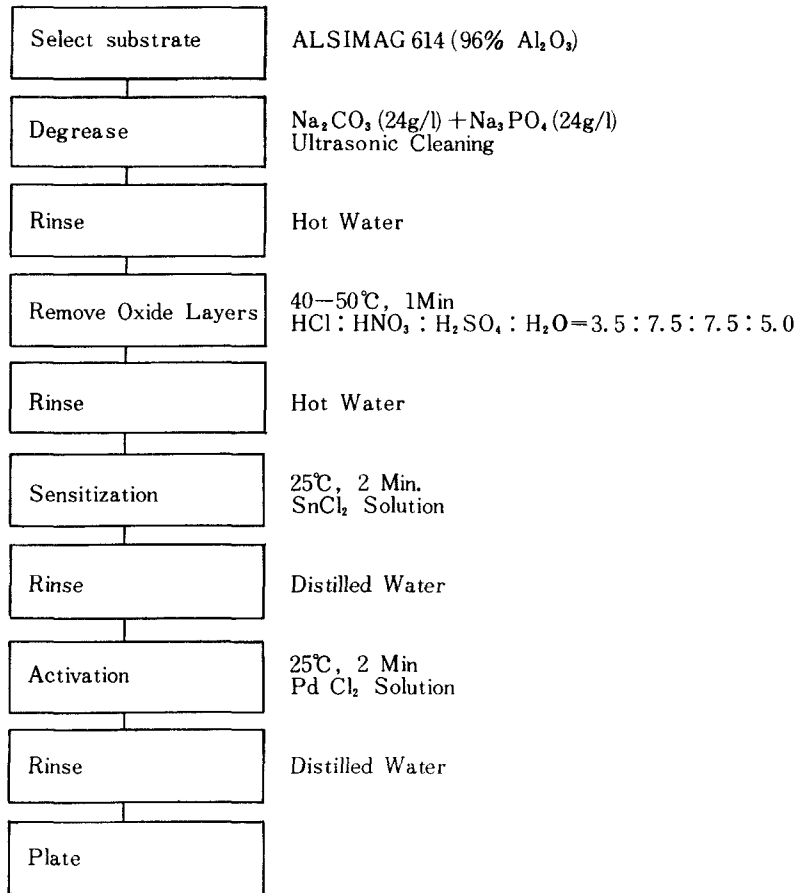


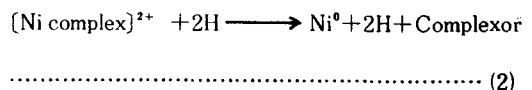
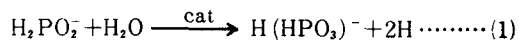
Fig. 1. The block diagram of substrate preparation

Table. 2. Chemical formula and dissociation constant of each complexor.

	Complexor	Chemical formula	Dissociation constant, K
1	Formic acid	HCOOH	$1.77 \times 10^{-4}$
2	Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	$1.75 \times 10^{-5}$
3	Malonic acid	CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	$1.39 \times 10^{-3}$
4	Succinic acid	(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	$6.40 \times 10^{-5}$

2. 3. 도금방법 및 물성측정

차아인산염을 환원제로 사용하여 니켈을 무전해 석출시킬때 반응메카니즘은 몇가지<sup>3)</sup>가 제안되어 있으나 아래에 나타낸 원자상태의 수소에 의한 환원 설이 가장 일반적으로 받아들여지고 있다.



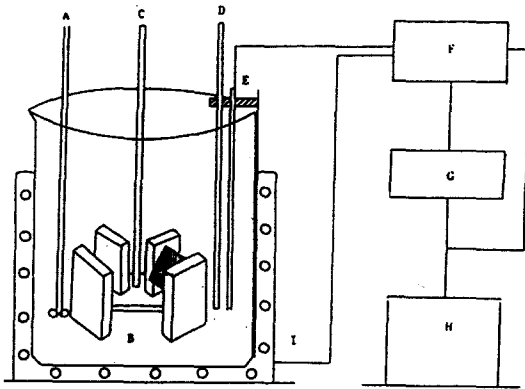
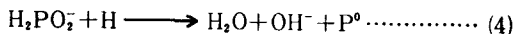
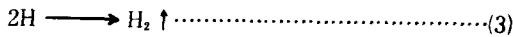


Fig. 2. Experimental Apparatus

- (A) Stirrer
- (B) Plating Bath
- (C) Specimen Rack
- (D) Thermometer
- (E) Thermocouple
- (F) Magnetic Switch
- (G) Thermocontroller
- (H) Transformer
- (I) Heating Mantle



이 일련의 반응에서 환원된 Ni과 P는 합금의 형태로 석출되며 수소가 발생된다. 이 반응의 속도는 온도와 H<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 농도, 착화제, 촉진제 및 안정제들의 종류 및 농도의 함수이다.<sup>2)</sup> 본 연구에서는 Ni<sup>2+</sup> 및 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온의 농도를 고정하고 착화제와 환원촉진제 및 안정제간의 상호간섭을 배제하기 위하여 촉진제와 안정제는 사용하지 않고 온도, pH, 착화제 및 도금시간만을 변수로 하여 실험하였다.

착화제의 영향은 기본욕에서 boric acid 대신 각 착화제를 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 및 0.8Mol/L가 되도록 변화시키며 검토하였다. 이 실험결과 나타난 각 착화제에 대하여 가장 석출속도가 큰 농도를 이후 모든 실험에 적용하였다.

석출속도의 온도의존성 실험은 80°C에서 95°C사이를 5°C간격으로 실험하였고 기타의 실험에서는 80°C로 고정하여 실험하였다. pH도 석출속도에 미

치는 수소 이온농도의 영향에 대한 실험에서는 pH를 4.5~6.0사이를 0.5간격으로 실험하였고 기타의 실험에서는 5.0으로 고정하여 실험하였다. 석출속도의 반응시간의존성에 대한 실험은 도금시간을 5, 10, 20 및 30분으로 구분하여 실시하였고, 기타의 실험에는 30분씩 실험하였다.

석출속도는 도금전후의 무게를 0.1mg단위까지 정밀하게 달아서 단위 면적당의 석출된 무게로 측정하였다. 또한 일부는 X-ray Fluorescence Thickness Meter (Seiko, Japan)로 도금층의 상대 두께를 측정하여 비교하였다. 한편 도금된 표면과 절단면의 미세 조직을 주사전자현미경 (SEM; Joel Model 35-CFS)으로 조사하여 pH와 온도가 미치는 영향을 고찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 도금속도에 미치는 착화제의 영향

무전해 니켈도금욕에서 Ni<sup>2+</sup> 이온을 착이온 (complex ion)을 만들어 주어 니켈의 침전을 방지하고 높은 피막형성속도와 니켈의 함유율이 높은 양질의 석출막을 얻기 위하여 착화제 (complexor)를 첨가한다.<sup>13)</sup>

기본욕조성에 boric acid 대신 착화제를 첨가하여 그 농도를 변화시킬때 석출속도의 변화를 관찰하였다. 실험결과는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 착화제의 첨가로 니켈의 석출속도가 크게 향상된 것을 확인할 수 있다. 착화제를 첨가하지 않았을 때의 석출속도가 바로 기본욕의 측정치로 552 g/cm<sup>2</sup>/30min (pH 4.5, 80°C)이다. 이 값은 실제적인 도금에는 사용할 수 없을 정도로 낮은 석출속도이다.

착화제가 첨가된 도금욕의 석출속도는 착화제의 농도가 증가함에 따라 비교적 빨리 증가하다가 일정한 착화제의 농도에 이르면 석출속도가 거의 일정해 지는 평탄부가 존재함을 확인할 수 있다. 착화제의 농도를 더욱 증가시키면 서서히 석출속도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 Mall-

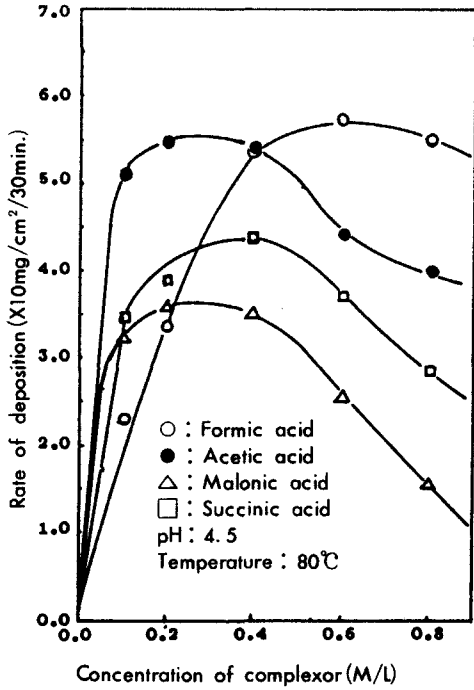


Fig. 3. Deposition rate vs. complexor concentration.

ah<sup>9</sup>, Mallory<sup>10</sup> 등의 연구에서도 동일한 결과가 나타나 있다. 본 연구에서는 formic acid는 0.6 M/L, acetic acid는 0.2M/L, malonic acid는 0.2M/L 그리고 succinic acid는 0.4M/L에서 최고석출속도를 보였다.

착화제간에 서로 다른 첨가물수에서 최고 도금속도의 평탄부가 나타나는 것은 각각의 착화제에 따라 가장 안정한 착이온을 형성하는데 필요한 리간드(ligand)의 양의 차이에서 기인하는 것으로 보인다. 또한 착화제의 종류에 따라 석출속도 및 그 변화율이 각각 다르게 나타났는데 이것은 Mallah<sup>9</sup>의 연구결과와도 거의 일치하는 현상이다. 이점에 대하여 Mallah<sup>9</sup>는 석출속도가 착화제내의 n-alkyl 치환체의 수와 착화제의 해리정수에 영향을 받는다고 하였는데 본 실험에서 나타난 결과와 비교하여 볼 때 합리적인 주장이었다. 환원 monocarboxylic acid에서는 n-alkyl치환체의 수에 영향을 받고 bicarbox-

ylic acid의 경우는 n-alkyl치환체수와 두자리 리간드의 ring size에 영향을 받는다고 한 Mallory<sup>10</sup>의 주장과도 잘 맞는 결과이다.

### 3.2. 도금속에 미치는 온도의 영향

석출속도에 미치는 온도의 영향을 고찰하기 위하여 Fig.3에서 각 착화제에 대하여 최고의 석출속도를 나타낸 옥조성을 택하고 온도를 변화시키며 석출속도의 변화를 관찰하였다. 온도변화에 따른 기본속의 석출속도 변화에 비하여 착화제가 첨가되었을때 석출속도가 훨씬 크게 증가함을 Fig.4에서 확인할 수 있다. Gutzeit<sup>14</sup>는 일반적으로 무전해

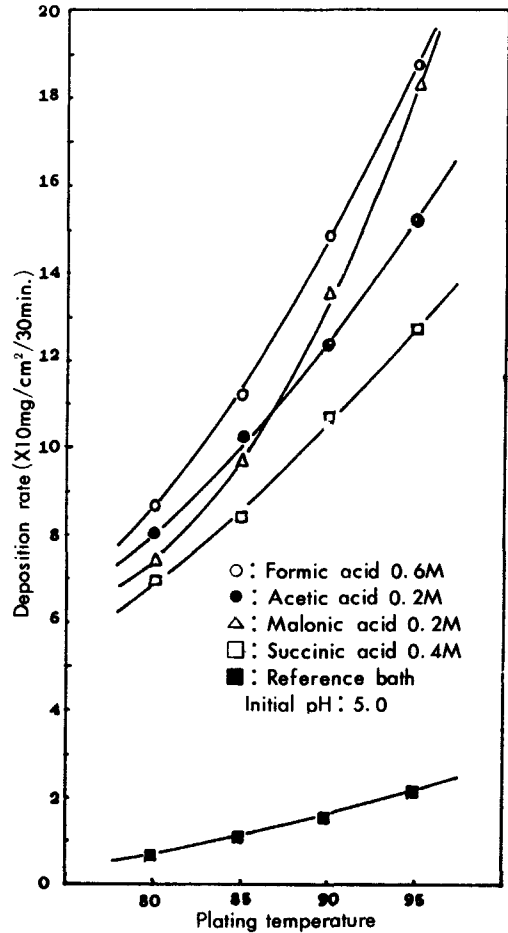


Fig. 4. Deposition rate vs. bath temperature.

도금에 적합한 온도는 85~95°C 이나, 온도 10°C 증가에 따라 석출속도는 거의 2 배씩 증가하지만 도금욕은 불안정해 지므로 도금속도와 욕의 안정성을 고려하여 운용해야 한다고 하였다. 본 연구의 결과도 Gutzeit의 연구결과 거의 일치하는 것이었다.

착화제를 첨가한 욕이 온도변화에 따라 석출속도가 크게 증가하는 것은 앞에서 논의한 착화제의 작용과 더불어 착화제의 첨가에 따른 자기완충효과에도 크게 영향받기 때문으로 사료된다. malonic acid를 첨가한 도금욕은 온도증가에 따라 다른 착화제를 함유한 도금욕보다, 높은 증가율을 보이고 있는데 그것은 malonic acid가 어느 다른 착화제보다도 해리정수가 크고 해리정수의 온도의존성이 크기 때문으로 보인다.

### 3.3 도금속도에 미치는 pH의 영향

무전해 니켈도금에서 니켈의 환원반응 (1)~(4)식을 살펴보면 수소이온농도의 중요성을 짐작할 수 있다. 석출속도에 미치는 pH의 영향을 고찰하기 위하여 pH를 4.5에서 6.0까지 0.5간격으로 변화시킬 때의 석출속도 변화를 Fig. 5에 도시하였다. 낮은 pH영역에서 대체적인 경향은 n-alkyl 치환체수의 영향을 받고 있으며 pH의 증가에 따라 동일한 경향으로 석출속도가 증가함을 확인할 수 있다. 다만 bicarboxylic acid에서 malonic acid와 succinic acid가 pH의 증가에 따라 석출속도가 전도되는데 그것은 낮은 pH에서는 두자리 리간드의 ring size의 영향을 크게 받아 succinic acid의 석출속도가 크고 pH가 증가함에 따라 해리정수의 영향을 더 크게받기 때문에 malonic acid의 석출속도가 크게 증가하는 것으로 보인다.

한편 착화제를 첨가하였을 때 착화제에 의한 자기완충효과도 있으리라고 보아 도금욕에 HCl의 첨가량을 증가하며 pH변화를 관찰한 도금욕의 완충효과는 Fig. 6과 같다. 기본욕은 HCl 0.5cc 첨가로 pH가 6.0에서 1.4로 급강하 하였으나 착화제가 첨가된 도금욕들은 완충효과가 훨씬 큼을 확인할 수

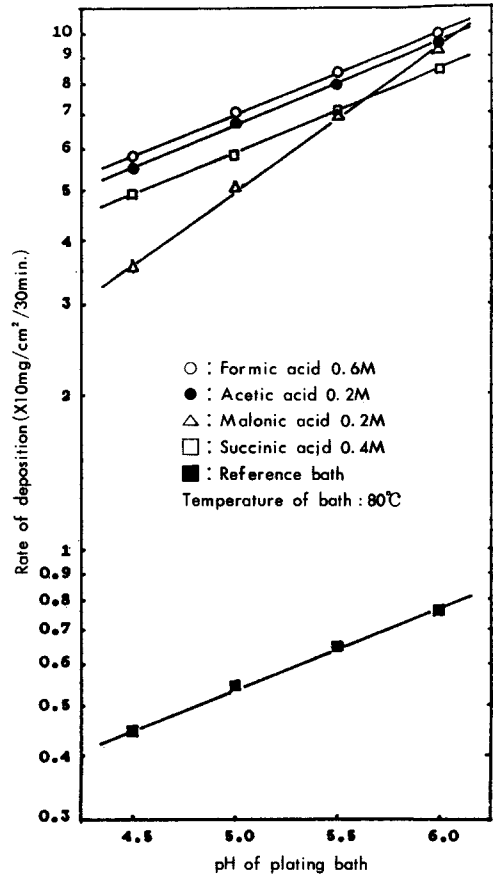


Fig. 5. Deposition rate vs. pH of plating bath.

있다.

Gutzeit<sup>4)</sup>는 pH의 증가와 함께 도금속도가 증가한다고 하였고 Brenner와 Riddell은 산성니켈욕에서 부도체를 무전해 도금할 때 pH는 4~6의 범위가 적당하다고 한바 있다. 또한 Salvago<sup>5)</sup>는 pH가 3 이상일때 니켈이온이 금속니켈로 환원되기 시작하고 pH는 석출층의 인의 함량에 영향을 미친다고 하였다. 본 실험의 결과 무전해니켈도금에 있어 pH는 석출속도와 완충효과의 면에서 매우 중요한 인자라고 생각되었다.

### 3.4 도금시간의 변화에 따른 석출속도

소지의 표면을 활성화시키고 도금욕에 담그면 니

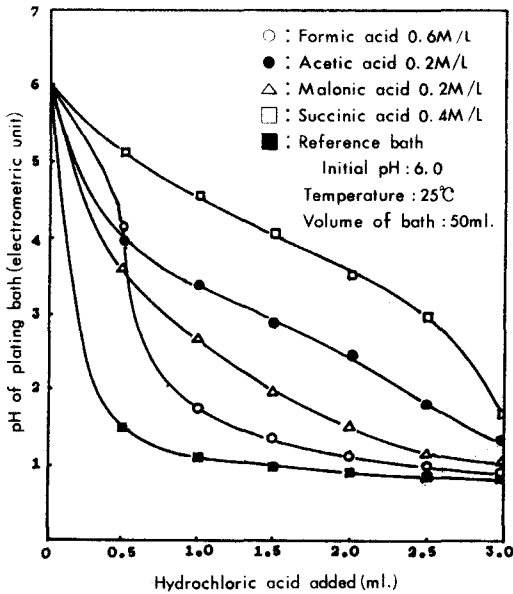


Fig. 6. Buffering action of each plating bath

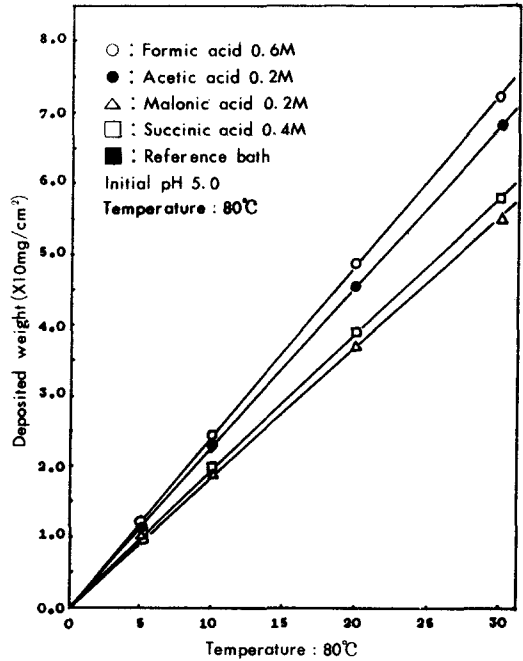


Fig. 7. Deposited weight vs. plating time.

젤이 석출하기 시작하여 시간의 함수로서 석출량도 계속 증가하게 된다. 도금시간의 변화에 따른 석출속도를 고찰하고자 도금조건을 pH는 5.0, 온도는 80°C로 일정하게 유지하면서 도금시간의 증가에 따른 단위면적당 석출량을 측정하였다. 석출량은 도금시간에 대하여 직선적으로 증가함을 Fig. 7에 도시된 바와 같이 확인할 수 있다.

Marton<sup>15)</sup>은 부도체 표면에 Ni-P합금막이 석출되는 것을 초기에는 활성화에 의하여 촉매자리(catalytic site)가 제공되어 Ni-P합금이 석출되고 일단 전체 표면이 얇은 막형태로 성장한 후에는 석출된 니켈의 자기촉매작용으로 계속 석출된다고 하였다. 이와 같은 주장으로 미루어 볼 때 도금액중의 니켈이온농도가 충분하다면 자기촉매작용으로 석출되는 속도는 일정하리라고 생각된다. Mallah<sup>9)</sup>의 연구결과도 이와 동일하며 Fig. 8에 도시한 바와 같이 acetic acid를 착화제로 한 도금액에서 도금시간에 따른 Ni-P합금막의 두께를 측정 한 실험결과도 동일하게 직선적인 변화를 보여주고 있다.

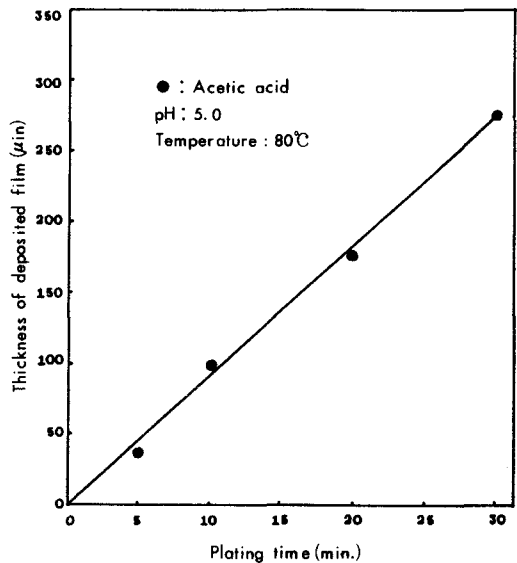


Fig. 8. Thickness of deposited film vs. plating time.

3.5. 도금속도에 대한 종합적 고찰

무전해 도금은 다분히 실용적 경험기술 이어서 이론적인 뒷바침이 미흡하다. 니켈과 P가 합금상태로 석출되는 차아인산염법 니켈도금공정에서 실제로 석출속도는 다음과 같은 여러가지 인자들과 함수관계를 갖는다.<sup>2)</sup>

$$v = \frac{dNi}{dt} = f(CH_2PO_2^-, CNi^{2+}, Cligand, CH^+, CHPO_3^{2-}, T, A, S, n) \dots \dots \dots (5)$$

- (C ~ : concentration of each ion,
- T : temperature,
- A : nature and concentration of accelerator,
- S : nature and concentration of stabilizer,
- n : additional factor)

본 연구에서는 (1)~(4)식으로 나타낸 반응을 모델로 하고 accelerator나 stabilizer는 첨가하지 않았고, 모두 동등한 조건에서 실험을 진행하였으므로 부가적인 인자도 고려할 필요가 없다고 생각하여 실험적 속도식을 아래와 같이 쓸 수 있다.”

$$v = \frac{dNi}{dt} = k_1 [H_2PO_2^-]^q [Ni^{2+}]^u [L]^v [H^+]^\gamma [HPO_3^{2-}]^\epsilon \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (6)$$

Fig. 7을 잘 관찰하여 보면  $\frac{dNi}{dt}$ 는 정수이며 그값은 각 착화제에 따라 도시된 곡선의 기울기에 해당된다. 이것은 석출된 니켈표면의 자기촉매작용에 의하여 진행되는 영차반응(Zeroth order reaction)임을 나타내어 주는 것이다. 육성분들에 대한 반응차수는  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  및  $\epsilon$ 이다. (6)식의 양변을 대수를 취하면 다음과 같다.

$$\log v = k_2 + \alpha \log [H_2PO_2^-] + \beta \log [Ni^{2+}] + \delta \log [L] - \gamma pH + \epsilon \log [HPO_3^{2-}] - \frac{E_a}{2.303RT} \dots \dots \dots (7)$$

이 식중의  $k_2 = \log k_1$ 이고  $-pH = \log [H^+]$ 이다. 이식을 편미분하여 얻어지는 다음의 식들에서  $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$  및 활성화에너지  $E_a$ 를 구할 수 있다.

$$\left(\frac{\partial \log v}{\partial \log [H_2PO_2^-]}\right)_q = \alpha \dots \dots \dots (8)$$

$$\left(\frac{\partial \log v}{\partial \log [Ni^{2+}]}\right)_u = \beta \dots \dots \dots (9)$$

$$\left(\frac{\partial \log v}{\partial \log [HPO_3^{2-}]}\right)_v = \epsilon \dots \dots \dots (10)$$

$$\left(\frac{\partial \log v}{\partial \log [L]}\right)_w = \delta \dots \dots \dots (11)$$

$$\left(\frac{\partial \log v}{\partial pH}\right)_x = -\gamma \dots \dots \dots (12)$$

$$\left(\frac{\partial \log v}{\partial (1/T)}\right)_y = -\frac{E_a}{2.303R} \dots \dots \dots (13)$$

이 식들에서 q, u, v, w, x, 및 y는 각각의 편도함수에 대하여 정수로 고정하는 일련의 변수이다.

본 연구에서는  $H_2PO_2^-$ ,  $Ni^{2+}$ 의 농도를 일정하게 고정하였고  $Ni^{2+}$ 의 농도를 피도금체 표면적에 비하여 충분히 크게 하였으므로 동일욕에서 수회 반복 도금을 시행하여도 도금속도에 영향을 미치지 않았다. 그래서 주요 부산물인  $HPO_3^{2-}$ 이온의 농도도 도금에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보여  $\epsilon = 0$ 로 간주해도 무방하리라고 생각되었다. 또한 착화제에 대하여 실제적으로 의미를 갖는 리간드의 농도영역은 리간드가 과량 함유된 농도로부터 아래로 석출속도가 착화제의 농도변화에 둔감해지는 영역 즉 Fig. 3에서 평탄부이다. 이 농도범위 내에서는 착화제의 농도를 변화시켜도 석출속도에는 거의 영향을 미치지 않는다. 그래서 이 농도영역 내에서는  $\delta = 0$ 로 놓을 수 있다. 그러나 무전해니켈의 석출속도는 착화제의 종류에 따라 차이가 나는데 그것은 앞에서 고찰한 바와 같이 n-alkyl치환체 수나 해리상수가 중요한 요인이어서  $[L]^0 \approx K_s$ 로 일반화 할 수 있다. 여기서  $K_s$ 는 Ni착염의 해리상수(stability constant)이다.



이상의 고찰을 종합하여 (6)식을 본 연구에서 시행한 실험에 적용할때 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v = k_s [H^+]^\gamma \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (14)$$

이 식에서  $k_s = k_1 K_S [H_2PO_4^-]^a [Ni^{2+}]^b [HPO_4^{2-}]^c$ 이다. (14)식에서  $v$ 와  $\gamma$ 는 Fig. 7과 Fig. 5에서 곡선의 기울기로 구한다. 활성화에너지  $E_a$ 는 Fig. 4의 도금욕의 온도와 석출속도의 관계를  $1/T$ 에 대하여  $v$ 를 Fig. 9에 도시하고 곡선의 기울기를 (13)식에 대입하여 계산하여 얻었다. 이 일련의 값들과 이 값들을 적용하여 계산한  $k_s$ 를 착화제의 종류에 따라 Table. 3에 나타내었다. 본 연구에서 소결 알루미나 표면에 무전해 니켈막을 형성시킬때 일어나는 반응의 수소이온농도에 대한 차수인  $\gamma$ , 활성화에너지  $E_a$  및 석출속도  $v$ 는 Mallory<sup>11)</sup>가 연철판 표면에 그리고 Mallah<sup>9)</sup>가 연마한 동판위에 본 연구에서 사용한 것과 유사한 착화제를 사용하여 동종의 실험을 시행하였을때 구한 값들과 매우 근사한 값이었다.

3.6. 미세조직에 미치는 pH 및 온도의 영향

무전해 니켈도금욕에서 석출속도는 Fig. 4 및 Fig 5에서 확인할 수 있는 바와 같이 온도나 pH의 증

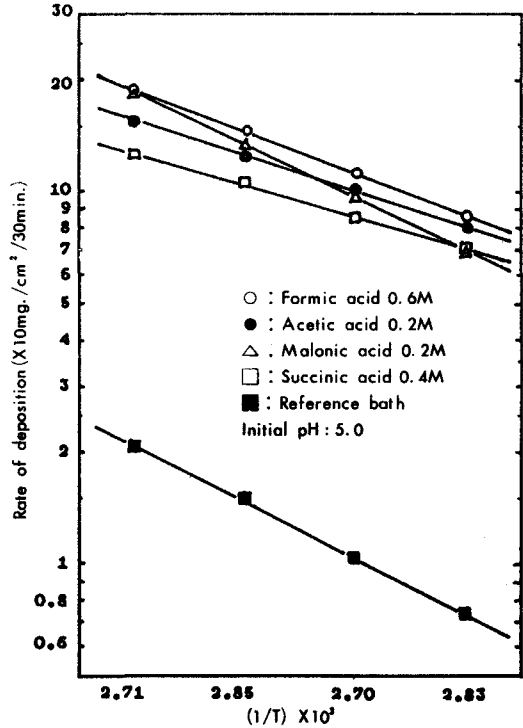


Fig. 9. Determination of activation energies.

가에 따라 증가한다. 이때 석출된 도금막의 표면 및 절단면의 미세조직변화를 관찰하였다.

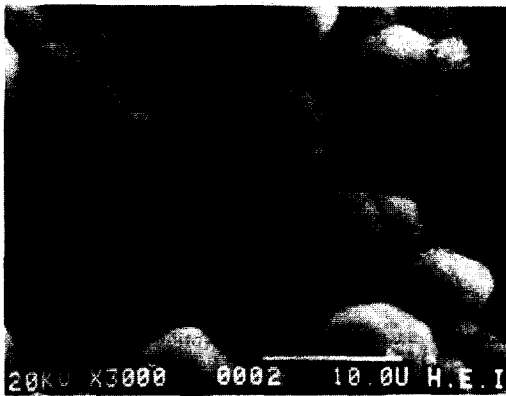
acetic acid를 착화제로 한 도금욕에 대하여 pH의 증가에 따라 석출된 표면은 조금씩 더 거칠어져

Table. 3. Empirical reaction parameters.

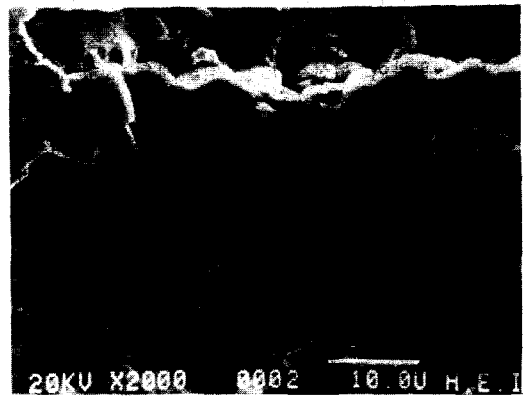
Complexor	Reaction order	Activation energy	Reaction rate	Rate constant	Remarks
	$\gamma$	$E_a$	$\nu$	$k_s$	
	$[H^+]$	Kcal/g-mol	mg/cm²/30s.		
Formic acid	-0.137	13.3	0.72	0.588	reference bath
Acetic acid	-0.137	10.7	0.68	0.554	
Malonic acid	-0.269	15.7	0.55	0.365	
Succinic acid	-0.137	10.5	0.58	0.472	
Boric acid	-0.034	30.9	0.06	0.054	

값고 석출입자도 조금씩 커져 가는 경향을 보였다. pH 5.0과 6.0에서 도금한 표면과 절단파면의 SEM 사진을 Fig. 10 및 11과 같다. pH 5.0에서 보다 6.0에서 석출된 표면은 훨씬 거칠어졌고 수산화 니켈로 보이는 백색 석출물이 나타나 있다. 뿐만 아니라 절단면의 SEM사진에서도 소지와 석출막간에 간격이 더 커져 있어 밀착성도 나빠지는 것으로 보인다.

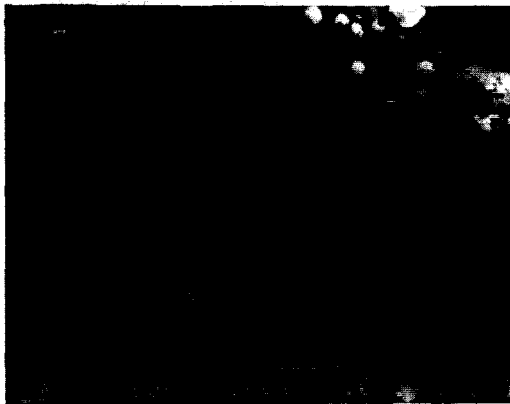
도금욕의 온도 증가에 따라 석출된 표면의 미세조직의 변화를 관찰한 바 온도가 증가함에 따라 표면의 미세조직이 조금씩 더 거칠어져 가는 것을 볼 수 있었다. 85°C와 95°C에서 석출된 표면과 절단파면의 미세조직은 Fig. 12 및 13과 같다. 85°C에 비하여 95°C에서 석출된 표면은 육안으로는 구분할 수 없으나 SEM사진으로는 눈에 드러나게 거칠어져 있었다. 또한 절단면을 관찰하여 볼 때 석출은



(a) 80°C, pH: 5.0 (×3000)



(a) 80°C, pH: 5.0 (×2000)



(b) 80°C, pH: 6.0 (×3000)



(b) 80°C, pH: 6.0 (×2000)

Fig. 10. Microstructure of deposit surface

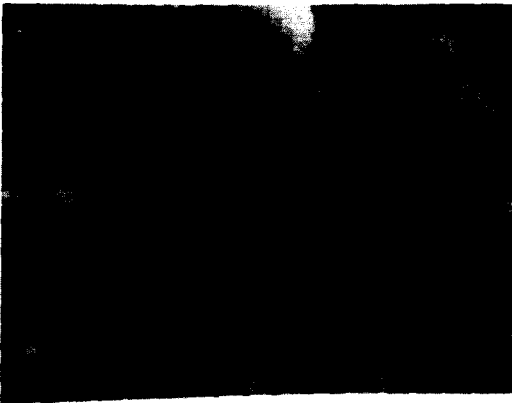
Fig. 11. Microstructure of fracture surface



(a) pH: 5.0, 85°C, (×3000)



(a) pH: 5.0, 85°C (×2000)



(b) pH: 5.0, 95°C, (×3000)



(b) pH: 5.0, 95°C (×2000)

Fig. 12. Microstructure of deposit surface

Fig. 13. Microstructure of fracture surface

도가 높아지면 밀착성도 나빠지는 경향을 보이고 있다.

결과적으로 pH나 온도가 증가함에 따라 석출속도는 커지지만 양질의 니켈막을 얻는 데는 pH나 온도를 너무 높일 수 없음을 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

소결 알루미나 표면에 무전해 환원 니켈도금실험

을 행하고 착화제, 온도, pH, 도금시간의 도금속도에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도금욕에 착화제를 첨가할 때 석출속도는 현저하게 증가하며 formic acid는 0.6M/L, acetic acid는 0.2M/L, malonic acid는 0.2M/L, succinic acid는 0.4M/L에서 최고 석출속도를 보였다. 또한 이 최고 석출속도를 갖는 농도 전후에는 속도평탄부가 나타나는 현상을 보였다.

2) 착화제의 종류에 따라 석출속도의 차이가 나타나는데 monocarboxylic acid의 경우는 n-alkyl 치환체수와 해리정수의 영향을 주로 받고, bicarboxylic acid의 경우는 낮은 온도나 낮은 pH에서는 리간드의 ring size가 주로 작용하고 온도나 pH가 높아지면서 n-alkyl치환체와 해리정수의 작용이 커져가는 것으로 보였다.

3) 도금욕의 온도와 pH가 상승함에 따라 도금속도는 계속 증가하나 석출표면 및 절단면의 미세조직을 관찰해 볼때 도금표면은 거칠어지며 소지에의 밀착성도 약화되므로 양질의 도금을 위하여는 온도와 pH의 관리가 매우 중요함을 확인하였다.

4) 도금시간에 따른 석출량을 중량법과 석출층의 두께로 측정할때 모두 거의 완벽한 직선이 되어 영차반응으로 확인되었다. 실험적으로 활성화에너지 등 몇가지 속도변수를 계산하였는데 다른 연구자들의 실험결과와 근사한 값이었다.

### 참 고 문 헌

1. Duffeck, E. E., *Plating*, 57(37), 42(1970)
2. 本間英夫, 金屬表面技術, 31(2), 91(1980)
3. 石橋知, "無電解めっき", 金屬表面技術會 (1968)
4. Gutzeit, G., *Plating*, 47, 63(1960)
5. Goldstein, A. W., *J. Electrochem. Soc.*, 104, 104(1957)
6. Salvago, G. et al., *Plating*, 59(7), 665(1972)
7. Ohno, S., *ibid* 58, 350(1971)
8. El-Mallah, *Metal Finishing* pp. 65~69, Dec. 1981
9. Ditto, *ibid* pp. 63~67, Jan. 1982
10. Mallory, G. O., *Plating*, 61, 1005(1974)
11. Mallory, G. O., Lloyd, V. A., *Plating and Surface Finishing*, Sept. 52(1985)
12. Gawrilow, G. G., *Product Finishing*, Nov., 30(1981)
13. Gutzeit, G., "Electroplating Eng. Handbook", 464(1968)
14. Ditto, *Plating*, 46, 1158(1959)
15. Marton, J. P., *J. Electrochem. Soc.* 115(1), 16(1968)
16. Mallory, G. O., *Plating* 58, 319(1971)
17. Stephen, A. K 3, *Product Finishing*, Nov., 20(1981)
18. Mallory, G. O., *Plating and Surface Finishing* Nov. 64(1985)