

## 비수용액성 전해액에서의 전기도금

## Electrodeposition from Non-Aqueous Electrolytes

Eric W. Brooman

Battellé s Columbus Laboratories, 505 King Ave.,

Columbus, OH 43201-2693

## Abstract

The pros and cons of depositing metals, alloys and compounds from organic, inorganic and molten salt non-aqueous plating baths are discussed. Although some metals, alloys and compounds not obtainable otherwise can be deposited, few commercial processes exist. Widespread use is limited by the cost, complexity, and hazards associated with non-aqueous electrolytes, coupled with the relatively small markets for many of these coatings.

(Plating & Surface Finishing, 1985년도 5월호 게재 논문\*)

## 1. 서 론

수용액 중에서 원소 형태나 적당한 합금 형태로 도금가능한 것은 주기율표 상의 원소중 약 1/4 정도이다. 나머지 원소의 대부분이 그 고유한 특성때문에 과학적·공학적인 관점에서 높은 관심의 대상이 되고있어, 이들을 도금할 수 있는 방법이 요구되고 있다. 비수용액성 전해액으로부터 일부 순금속 및 합금의 전착이 이루어졌으며, 몇가지는 상업적 수준까지 개발되었다. 그러나 대개의 경우 이러한 비수용액성 전해액은 다른 방법으로는 얻을 수 없는 여러가지 특성을 지니고 있어 도금이나 전착물 등을 얻기 위해 실험실 규모로 시도되고 있는 실정이다.

여기서는 비수용액성 전해액에 대한 제 특성을 논의하고, 원하는 결과를 얻기위한 적절한 판단의 자료를 제시한다. 또한 수용액과 비수용액성 전해액에서의 전기도금시 그 차이점과 장단점이 논의되며, 또 비수용액성 전해액의 종류 및 도금가능한 금속으로는 어떤 것이 있는가에 대하여 언급한다.

## 2. 수용액계의 특성

표1은 몇가지 상용원소에 대한 이론적(열역학적) 환원전위,  $E_0$ 를 나타낸 것이다. 이 기전력(emf)표에서 수소의  $E_0$ 는 임의로 0.00V로 정하였으며, 다

른 모든 반전지 전위는 이 표준전위에 대한 값이다. 표준상태 하에서 반응속도에 미치는 어떤 저항도 없다면 각각의 원소는 주어진 전압에서 수용액으로부터 석출될 것이다. 물론 병렬된 양극 반전지반응(즉 금속용출, 산소발생 등)등 음극 반전지 반응과 함께 일어날 것이며, 이 두 반응의 전극전위의 합을 전지 전압(cell voltage)이라고 한다.

Table. 1. EMF series(reduction potentials) for elements of interest in aqueous electrolytes.

Half-cell reaction	Standard reduction potential, V
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.045
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.714
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.37
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.07
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1.85
$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1.80
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.66
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.125
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	$\pm 0.000$
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.799
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	+0.987
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1.50

여기서 두가지 문제가 있음을 알 수 있다. 첫째, 대부분 원소의 표준환원 전위가 수소발생 경향이 높음을 보이고 있다는 것이다. 다행히 도금에 있어서 평형상태는 그다지 중요하지 않으므로 열역학적 데이터의 실제 사용에는 한계가 있다. 평형을 이동시키기 위하여 에너지 보충이 이루어지는데 이것을 과전압(over voltage)이라고 하며 기지금속의 조성과 석출되는 금속에 따라 변한다.<sup>1)</sup> 이 과전압에 의해 기전력이 수소보다 음의 값을 지니는 일부 원소(즉 Co, Zn)도 석출이 가능하게 된다. 그러나 여전히 석출되지 않는 금속들이 있는데 Al, Ti 등이 그것이다.

둘째, 속도론적 요인도 중요하다. 예를 들면 Mo, W는 환원전위로 볼 때 석출이 일어나지만, 밀착성 전착이 이루어지지 않는다. 그 까닭은 이러한 원소들이 환원되지 않는 착화물을 형성하기 때문이라고 설명되고 있다.<sup>2)</sup>

결국 약 30종의 원소에 대해서만 필요한 두께를 갖는 밀착성 석출물을 얻을 수 있다. 표 2에 그 원소들을 나타내었는데 주기율표의 중앙 부근에 몰려있음을 보여 준다. 주기율표상의 다른 원소들을 석출시키려면 수소발생이 우선적으로 일어나는 "acidic" 수소나 환원되지 않는 안정한 착화물을 형성시킬 수 있는 강한 극성 물질이 함유되지 않은 전해액으로 바꾸어 주어야 한다. 그러한 비수용액성 전해액은 크게 유기용매, 무기용매, 용융염 등의 3가지로 나눌 수 있다. 실제로는 한가지 이상의 용매(염)를 포함한 다성분 전해액계를 특수한 첨가제와 함께 사용한다.

Table. 2. Element that can be satisfactorily deposited aqueous electrolytes.

Periodic number	Group in the periodic table								
	VB	VIB	VII B	IB	II B	III A	IV A	V A	VI A
4	Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu	Zn	-	-	As	Se
5	-	Tc	Ru Rh Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
6	-	Re	Os Ir Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	-

수용액에서의 전기도금의 장점 및 특성은 간편하고 상대적으로 비용이 저렴하며, 비독성이므로 취급이 어렵거나 위험하지 않다는 점, 많은 염에 대해 용해도가 높고, 점성도가 낮으며, 작업온도가 낮은 점 등을 들 수 있다. 그러나 분해전압 범위가 상대적으로 작고(1.23V) 음극반응에 의해 발생한 수소가 반응

을 방해하는 것이 단점이다. 따라서, 앞에서 언급한 바와 같이 수용액중에서는 석출 불가능한 원소가 많다. 또다른 결점은 물의 제한된 자기 이온화(self-ionization)에 따른 낮은 전기 전도도이다. 이로 인해 많은 종류의 용질들은 가수 분해를 일으켜 환원이나 석출이 용이하지 않은 금속 화합물을 형성하게 된다.<sup>3)</sup>

### 3. 비수용액성 전해액의 특성

비수용액성 전해액계는 일반적으로 용매가 안정한 전압범위가 크다. 따라서 분해 전압의 선택에 있어서 용동성이 커진다. 또한 염은 가수분해가 일어나지 않아 용질선택이 간단하다. 이러한 관점에서는 비수용액성 전해액은 오히려 수용액계보다 더 안정하다고 할 수 있다. 수용액과 반응하는 기지금속이라도 여기서는 반응하지 않기 때문에 반응성 있는 기지금속을 석출되는 금속으로 쉽게 피착하고자 할 때 비수용액성 전해액을 사용할 수 있다. 우리나라를 Zn이나 Sn 또는 Ni로 도금하는 경우<sup>4)</sup>가 그 응용예이다. 이러한 금속들은 수용액계에서도 전착 가능하지만 충분한 밀착력을 갖지 못한다.

유기용매 전해액의 장점은 용액 중에 대단히 다양한 착이온이 존재할 수 있다는 것이다. 착화물 형성이 너무 강하게 되면 충분한 전도도는 생기지만 석출이 일어나지 않기 때문에 오히려 좋지 않다. Alcohol, ketones, acid and acid anhydrides, amides, amines, nitrites, benzene, toluene 등은 전리수소(acidic hydrogen)를 함유하므로 용매로 부적합한 것들이다.

유기용매의 몇가지 단점으로는 독성, 인화성, 폭발 위험, 수분에 대한 민감성(수분이 용질과 불필요한 반응을 일으킴), 낮은 전기전도도, 비싼 가격 및 용질에 대한 낮은 용해도 등을 들 수 있다. 또한 전해액이 금속 또는 합금의 석출을 저해하는 polymer, chars 등 반응 생성물을 형성하면 곤란하게 된다. 그러나 Al 같은 금속의 피막을 얻을 수만 있다면 이러한 단점들은 오히려 극복할 만한 충분한 가치가 있는 일일 것이다.

무기용매 또한 수용액 전해액의 단점들을 극복하기 위해 사용된다. 어떤 용매는 상온 부근에서 조작가능하지만(즉 thionyl chloride), 어떤것은 특수한 조작을 필요로 한다. 즉 액체 암모니아는 비등점이 33℃이므로 이 온도이하에서 작업하여야 하고 열적으로 절연된 용기에 불활성 분위기를 행하여야 한다.

용융염은 높은 전기전도도를 지니며 따라서 전해액으로 사용될 수 있다. 용융염계의 장점 중 하나는 높은 전류밀도를 얻을 수 있으므로 전극 반응속도에 따른 장애만 없다면 전착시간을 줄일 수 있는 잇점이 있다. 또한 고온조작에 따른 빠른 물질전달 속도때문에 두껍고(1mm이상) 밀착력있는 도금이 가능해진다. 고온이므로 난용성 금속(refractory metal)의 도금도 가능하다. 단점은 종류에 따라 독성을 지닌 것이 있으며(즉 시안화물) 공기와 수분에 민감하고 약 500℃ 이상의 고온에서 조작 된다는 점이다. 이러한 온도에서는 증기압이 높은 전해액 성분은 쉽게 유실되며 기저금속의 기계적 성질 또한 영향을 받을 수 있다.

대부분의 문헌들은 합금보다는 원소, 주로 순금속의 도금에 대해서만 취급하고 있다. 합금도금은 순금속의 도금보다 그 조작이 어렵기 때문에 이에 관한 자료는 그다지 많지 않다. 앞으로 비수용액성 전해액계에 대한 특성들이 규명된다면 합금도금은 그 기계적, 화학적 성질 등이 우수하기 때문에 많은 관심의 대상이 될 것이다.

#### 4. 유기 전해액계

유기 전해액계 도금의 가장 좋은 예는 철기지나 동선 또는 우라늄에 보호 피막으로 Al을 도금시킨 경우일 것이다. 부피기준으로 Al은 Zn보다 값이 싸다. 만약 밀착력 있는 도금을 얻을 수만 있다면 매우 뛰어난 부식저항을 갖게 될 것이다. 피막이 양극 산화되어 갈수록 부식저항이 더욱 증대하게 되기 때문이다.<sup>2)</sup>

Al 도금을 위한 초기의 시도는 용매로써 ethyl bromide-benzene 혼합물을 사용하거나 alkyl pyridinium(또는 bromide) 중의 aluminum chloride가 함유된 톨루엔을 사용하였다. 후자는 도파관(waveguide)의 전해성형에 사용되어 오던 것이다<sup>6)</sup>. 실용적임이 판명되어 소규모로나마 상업적으로 사용되어온 전해액은 수소화합물계(hydride system)<sup>7,8)</sup>인데 이것은 diethyl ether에 용질로서 aluminum chloride와 lithium aluminum hydride를 사용한 것이다. 공기와 수분의 제거를 위해 건조한 Ar, N<sub>2</sub>가스로 장치를 완전 밀폐하는 등의 충분한 주의를 기울인다면 만족스러운 피막을 얻을 수 있을 것이다. 일반적인 전착조건 및 재료는, 조작 온도범위 25-60℃, 최대전류밀도 200A/m<sup>2</sup>, 교반효과를 위한 전해액의 순환, 입자미세화를 위한 첨가

제, 소모성 양극(순수 Al 또는 1100계 합금)등으로 요약된다. 이러한 조건이 만족되면 두께가 75μm에 이르는 무광택의 백색 피막을 쉽게 얻을 수 있다. 두께가 더 두꺼워 지거나 전류밀도가 200A/m<sup>2</sup>에 도달하면 피막은 거칠고 울퉁불퉁해진다. 더 두껍고(1mm이상) 평활한 피막을 얻으려면 주기적으로 역전류를 흘려주어야 하는데, 일반적으로 정전류를 200A/m<sup>2</sup>로 60초간, 역전류를 600A/m<sup>2</sup>로 10초간 흘려주는 것이 보통이다.

두께가 증가하게 되면 입자(grain)를 눈으로 볼 수 있으며(반짝임) 큰 주상정의 입자가 발달한다. 이 두꺼운 도금층은 99.9% 이상으로 순수하며 밀착성의 피막이 형성 되지만, 본질적으로 다공질이며 양극 산화 또는 착색이 가능하다. 피막의 기계적 성질은 소둔(annealing)된 일반 순수 Al 과 같고 화학적(부식) 특성도 비슷하다. 전착된 Al 의 경도와 강도는 전해액 첨가제나 주기적 역전류를 사용하여 증대시킬 수 있고, 경도를 향상시키기 위하여 화이버(fiber)를 함께 전착시키기도 한다.<sup>9)</sup>

인화성이 높고 독성이 있는 수소화합물계 전해액의 대체를 위한 연구가 수행되었는데, 4가 암모니움염을 2-ethoxyethyl trimethylammonium chloride 등으로 바꾸어 줌으로써 휘발성을 낮추려는 시도가 있었다.<sup>10)</sup> 또다른 방법은 용매를 바꾸는 것인데, 에테르대신 tetrahydrofuran을 사용한 경우도 있고,<sup>11)</sup> sodium aluminum ethylfluoride를 약 100℃에서 사용한 예도 있다.<sup>12)</sup> 후자는 엄밀히 말하자면 저온 용융염이다. 경제적인 방법으로 일부분만을 배릴 도금하는 방법이 개발되었으며<sup>13)</sup>, 새로운 상업적 규모의 공정이 개발되었지만 자세한 것은 알려진 바가 없다.<sup>14)</sup> Al 도금 개발에 대한 많은 문헌들을 볼 수 있으며<sup>15)</sup>, 표 3은 도금액 조성의 경향을 나타낸 것이다.

그밖에 유기 전해액 계에서 도금하여 온 금속으로는 Mg, Ce, Y, U, Mo, Be 등이 있고 Be, Ge, Ti, Zr 등의 합금, 몇가지 알칼리 금속을 비롯한 많은 공업용 금속들이다.<sup>2,4,5)</sup> 그러나 대부분의 경우 도금시 음극 효율이 낮았으며, 도금층이 얇고 조성이 불확실하였다. 따라서 문헌조사시 주의가 요구되며 특히 관심의 대상인 재료에 대하여는 기초자료를 면밀히 검토하여야 할 것이다.

유기 전해액에서 순수한 형태로 도금되지 않는 금속으로는 Ca, Sr, Ba, La 계, Ac 계, Ti, Zr, Hf, V, Nb, W, Ta 등이다.<sup>7)</sup>

전착된 용융합금이 전자산업에서 특수한 용도로 사

용되었음이 보고되었는데,<sup>4)</sup> 가는 도선(즉 transistor 예서)의 끝을 납땜 가능한 합금인 In-Cd, In-Ga, Sn-Cd 또는 Sn-Zn 등으로 피복시킨 것이다. 용융 In-Cd 도금층은 합금의 용융점이 123°C이므로 140°C의 ammonium chloride를 함유한 glycerol계 전해액에서 쉽게 얻을 수 있다(10-24V, 500,000A/m<sup>2</sup>, 2초). 이 계의 장점은 많은 2원계, 3원계 합금에 간단히 적용할 수 있으며 경우에 따라서는 다른 전해액으로 얻을 수 없는 조성을 얻을 수 있다는 점이다. 그러나 낮은 효율(약 20%), 전해액의 저급화 등이 단점으로 알려져 있다.

Table. 3. Examples of organic electrolyte systems for depositing aluminum.

Major electrolytic components	Early systems	Hydride systems	Recent development
Benzene	0	-	-
Toluene	0	-	-
EPBr	0	-	-
HBr	-	-	0
AlCl <sub>3</sub>	0	0	0
LiH	-	0	0
DEE	-	0	0
ETB	-	-	0
AlHCl <sub>2</sub>	-	-	0
AlBr <sub>3</sub>	-	-	0
Etmac	-	-	0
THF	-	-	0
NaAlEF	-	-	0
LiAlH <sub>4</sub>	-	-	0

EPBr : ethyl pyridinium bromide.

AlCl<sub>3</sub> : anhydrous aluminum chloride.

DEE : diethyl ether.

ETB : ethyl benzene.

Etmac : 2-ethoxyethyl trimethylammonium chloride.

THF : tetrahydrofuran.

NaAlEF : sodium aluminum ethyl fluoride.

최근에는 유기 전해액에서 유사비정질 형태의 박막으로 피착시키기도 한다. 도핑(doping)되지 않은 상태의 Si막은 부식저항이 요구되는 다양한 전, 비철계 소자에 사용될 수 있으며, 적당한 기지에 도핑된 Si막은 값싼 광전위전지(photovoltaic cell)의 재료로서 기대된다. 전해액은 용매로 propylene car-

bonate, 용질로는 trichlorosilane을 사용하며 전해액 보완제(supportor)로 tetraalkyl-ammonium chloride를 사용한다. 전착온도에 따라 표면형상 및 흡입되는 수소함량이 좌우된다.

또한 전해액 보완제의 선택에 따라 Si 피막의 평활도가 달라진다. (그림 1, 2) Tetrapropyl ammonium chloride(TPAC)가 첨가된 옥으로부터 얻은 피막은 terabutyl ammonium chloride(TBAC)에 비해 미세한 입자를 가진다. TBAC가 첨가된 경우 석출 속도는 빠르지만 거친 형상을 보인다. 두 전해액의 혼합에 관한 연구 결과(그림 2a, 2b) TBAC와 TPAC가 1:10의 비율일 때 가장 적합함이 밝혀졌다.



SEM 2000X (a) TBAC



SEM 2000X (b) TPAC

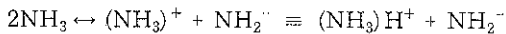
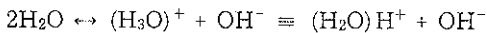
Fig. 1. Morphology of silicon deposits from an organic solution containing (a) TBAC and (b) TPAC as supporting electrolyte.

## 5. 무기 전해액계

25종의 원소가 액체 암모니아를 전해액으로하여

전착되었다고 보고되었으나,<sup>17,19)</sup> 대부분의 경우 도금층이 얇고 조성이 불확실하며 균일하게 전착되지 않아 거의 상업적 관심을 끌지 못하고 있다. 전착되지 않는 원소는 약 15종이다.<sup>17)</sup>

액체 암모니아는 비수용액성 용매로서 몇가지 흥미 있는 특성을 지니고 있다. 다음 반응식에 나타낸 바와 같이 액체 암모니아의 이온화는 물과 대단히 유사한 양상으로 일어나는 것으로 생각된다.



용해하여 용매에 양이온적 특성을 부여하는 물질은 수용액계에서 산(acid)의 거동과 같다. 따라서 암모니움염은 산으로 작용하고 아미드(amid)는 염기로 작용하므로 전해액의 산성도와 염기도를 조절할 수 있게 된다. 금속의 nitrates, nitrites, cyanide, thiocyanates 등 대부분의 암모니움염은 액체 암모니아에 가용성이며 금속 아미드나 대부분의 할로젠화물들도 상당량 용해한다. 금속의 fluoride, oxides, hydroxides, sulfates, carbonates, phosphate, sulfite 등은 거의 녹지 않는다. 액체 암모니아의 단점으로는 독성, 낮은 끓는점 및 수분에 대한 민감성 등을 들 수 있다.

Li, Na, Mg, Be 등의 I A, II A족 원소들이 석출가능하지만<sup>4,17)</sup>, 이미 언급한 바와 같이 피막이 너무 얇고 불연속적이며, 도금순도가 규명되지 않아 상업적으로는 거의 이용되지 않는다.

수용액계에서 전착가능한 원소에 원소들에 대해 액체 암모니아를 사용함으로써 다른 유형의 표면 형상이나 동소체를 얻을 수도 있으나(즉 평활한 Pb, Cd 피막, 상온에서의 저온 Se 동소체), 그밖의 특별한 잇점은 아직 확인되지 않았다.

몇가지 화합물에 대한 전착이 보고되었는데<sup>17,18)</sup>, 예를 들면 전해를 지연시킴으로써 silicon nitride의 얇은 피막을 얻을 수 있었다. 그러나 이것은 진정한 의미의 화합물 전착이라기보다는 전착된 Si의 "전기화학적 질화"로 생각된다. Al, Mg, Zr, Mo, V 등에 대한 전착시도는 좋은 성과를 거두지 못하였으나,<sup>18)</sup> 액체 암모니아에서 polyanion을 형성하는 일부 원소(즉 Mo, Pb, S, Se, Te)는 양극적으로 전착가능하다. 값싼 소지에 selenide나 telluride 등과 같은 반도체 재료를 피착시키려는 노력은 마침내 lead selenide coating의 성공을 가져오게 되었다.<sup>18)</sup>

요즈음 높은 에너지 밀도를 얻기위해 Na, Li, Cu 등의 반응성이 강한 양극재료를 사용한 전지 및

축전지에 대한 관심이 고조되고 있다. 이때 안정성의 보장 및 부하가 걸린 또는 열린 회로 상태에서의 전지기능을 만족시켜 주려면 비수용액성 전해액이 사용되어야만 한다. 약 10여년 전에는 유기 전해액을 양극과 함께 사용하였으나, 요즘은 Li염을 함유한 무기 전해액(즉 thionyl chloride와 sulfuric chloride)을 1차전지에 사용하고 있다. 재충전식 전지(2차전지)의 경우에는 전해액중 Li+이온이 다음 방전에 적절한 형태가 되도록 충전 사이클에서 석출되도록 하여야 한다. 재석출에 관한 정보는 다른 많은 금속의 도금공정 개발에도 도움이 될 것이다.

Table. 4. Selenium and lead selenide deposition from liquid ammonia.

Solute	Substrate	Cell voltage V	Current density mA/cm <sup>2</sup>	Description of deposit
Se <sup>o</sup>	Pb	4-7	2-4	회색, 양극에 거칠게
Se <sup>a</sup>	Cd, Zn, Pt	4-10	2-3	적갈색, 양극에 분말상
Se <sup>a</sup>	Pb	4-5	3	흑색, 양극에 평활하게
Pb, Na <sub>2</sub> Se <sup>a</sup>	Pb	9-13	2	흑색, 양극에 거칠게, PbSe 함유
Pb, Na <sub>2</sub> Se <sup>b</sup>	Pb	2	1	양극에 미량 거칠게
Pb, Na <sub>2</sub> Se <sup>c</sup>	Pb	6-9	1	양극에 석출없음.

<sup>a</sup> Na added to solvent

<sup>b</sup> Na + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> added to solvent

<sup>c</sup> Na + NaNH<sub>2</sub> added to solvent

## 6. 용융염 전해액계

용융염 중에서의 합금의 도금에 관한 자료는 문헌에서 많이 볼 수 있다. 이에 속하는 금속으로는 Be, Eu, U, Th, Pu, Ti, Zr, Cr, Te, Mo, W, Hf, V, Nb, Ta, Pt, Rh, Ir 등이 있다. 용융염계에서 관심의 초점이 되고 있는 것은 난용금속(refractory metal)들이나 백금족 금속에 대해서는 상당한 두께의 기계적, 전기적 및 열적 성질이 우수한 도금을 얻을 수 있다는 점이다. 난용금속들은 주로 화학공업, 핵산업, 항공우산업 등에 이용되며, 백금족 금속도금은 화학 및 유리 공업에 이용된다.

Al, Mg, Na의 불화물계 용융염 내에서의 전해채취 및 전해정련은 이미 상업적 기반을 확보하였다.<sup>2,7)</sup> 다른 비수용액계 전해액과 마찬가지로, 수분이나 공기를 차단하기 위하여 전해계통을 불활성 분위기로

유지해 주어야 한다(일부 금속에 대해서  $N_2$  가스는 전화물을 형성하므로 불활성 가스로 사용할 수 없다). 작업온도가 높기 때문에 (즉 500-900°C) 일반적으로는 염에 대한 전해조의 부식성이 고려되어야 하지만 상대적으로 값싼 재료인 주철, Ni, graphite 등을 사용하면 된다. 또한 고온에서는 음극 및 양극 전착효율이 100%에 도달하며 높은 전류 밀도(1250A/m<sup>2</sup>)를 얻을 수 있다. 양극은 주로 가용성 양극이 선호되며, 이와 같은 조건하에서 W, Mo, Ta, Nb 등의 도금이 소규모로나마 상업적으로 실시되고 있다.<sup>2)</sup>

용융염 전해액에 대한 하나의 큰 장점은 피착도금층과 기지금속 간에 상호확산이 대단히 용이하다는 사실이다.<sup>20-22)</sup> 또한 전해액이 기지금속표면의 산화물이나 수산화물을 제거하는 특성이 있어 밀착력이 좋다. 그러나 평활하고 연속적인 피막을 얻으려면 도금변수를 주의깊게 조절하는 것이 중요하며, 이러한 특성을 좋은 밀착력과 함께 얻을 수 있다면 공업적으로 유용한 도금기술이 될 것이다. 전착시 발생하는 응력은 낮은 편이고, 피막은 연성을 가지며 보통 순수한 금속의 경도값을 갖는다. 경우에 따라 전착피막이 얇은 경우 울퉁불퉁한 형상을 갖기도 하지만 다공성이지는 않으며 균열이 없는 편이다.

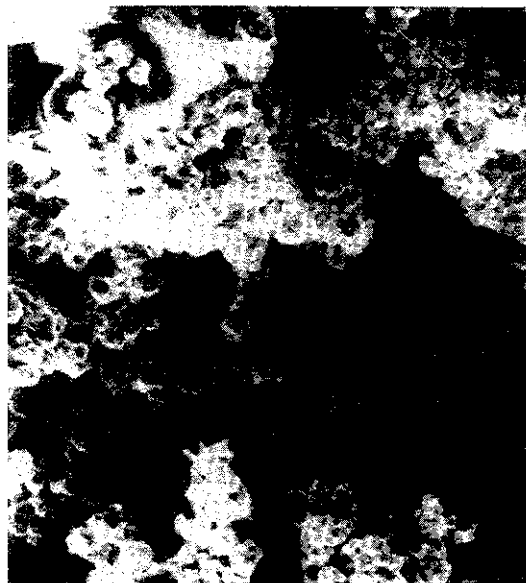
가장 널리 사용되는 용융염은 불소, 염소, 시안계 염이다. 초기의 연구는 주로 불화물계 용융염에 집중되었는데, 보통 Li, Na, K의 불화물 공정계에 피착시킬 금속의 불화물(즉  $K_2NbF_7$ ,  $K_2TaF_7$ ,  $MoF_6$ ,  $WF_6$ )이 첨가되어 사용되었다. 700-900°C, 500-1000A/m<sup>2</sup>의 전착조건에서 30 $\mu$ m에 달하는 두께를 지닌 피막을 얻을 수 있었다. 또한 순금속(즉 Nb, Ta, Mo, W, V, Zr) 및 Zr-Ti, Zr-Al, Mo-W 등의 합금도금과 몇가지 금속간화합물(특히 boride나 silicide)에 대한 도금도 연구되었다.<sup>20)</sup> 불화물계 전해액에서 철, Ni, Co, 난용성금속 등의 부식방지를 목적으로 B, Si, Al, Be, Ti, V, Nb, Ta 등을 확산 결합시켜 얇은 도금층을 형성시키는 metalliding 법은 이미 잘 알려진 도금기술이다.<sup>23)</sup>

혼합 염화염계 용융염으로부터는 비록 밀착성이 좋지않은 분말상의 석출이 생성되지만, Al, Sn, Zn, Mo, Ta 등의 경우 평활한 도금이 이루어졌다는 보고도 있다.<sup>20)</sup> 그러나 염화염계 용융염으로부터 만족할만한 도금을 얻기에는 공정 및 조작상의 문제 등 여러가지 면에서 어려움이 있다.

시안계 용융염은 분위기에 민감하고 독성이지만, 백금족 금속(즉 Pt, Pd, Rh, Os, Ir)과 그 합금의 전착에 널리 사용된다. 그림 3은 실험실에서 얻어진 Pt-Rh 합금도금이다. 그림 3a는 육안으로 밖에 보이는 부분을 나타내고 있고, 그림 3b는 두꺼운 도금에서 나타나는 다공성의 울퉁불퉁한 도금을 보이고



500X (a)



1000X (b)

Fig. 3. Platinum-rhodium deposits from molten cyanide electrolyte.

있다. 백금족 금속에 대한 더 자세한 내용은 여러 문헌에서 찾아볼 수 있다.<sup>24)</sup>

최근에는 산소공급에 의한 산화 분위기를 만들지 않고도 Pt금속을 시안염(보통 Na-K 공정계)에 용해시키는 기술이 개발 되었다.<sup>20)</sup> 시안염은 관리 및 주의를 적절히 할 때 대단히 오랜 기간(한 예로 3년간) 사용이 가능하다. 온도는 500-600°C, 전류밀도는 교반중에 1000A/m<sup>2</sup> 이상을 유지하는 것이 보편적이다. 음극 효율은 표 5에 나타난 시안염 공정계처럼 대부분의 도금계에서도 거의 100%에 접근시킬 수 있다.

Table. 5. Platinum-group metal deposits from molten cyanide electrolytes.

Metal	Temp., °C	Cathode current density mA/cm <sup>2</sup>	Cathode efficiency %	Description of deposit <sup>b</sup>
Pt	500-600	3-30	40-98	두께 250μm까지, 밝고 평활함
Rh	600	5-10	50-91	두께 250μm까지, Pt와 유사
Ru	560	3-10 <sup>a</sup>	30	단단하고 평활함. 두께는 1회에 150μm까지
Pd	450-475	3-20	15-70	분명확함, 두께 두께 125μm까지
Ir	600	20-50	25-40	밀착력이 있고 평활함. 두께는 127μm까지

<sup>a</sup> 주기적 역전류 사용.

<sup>b</sup> 음극을 회전시키면 평활하고 밀착력있는 피막을 얻을 수 있음.

## 7. 토 의

비수용액성 전해액에서는 수용액중에서는 전착이 불가능한 금속, 합금 및 화합물의 도금이 이루어질 수 있다. 특수한 조성을 지닌 피막을 얻거나 요구되는 조건을 만족시키는 물성을 얻기 위하여 비수용액성 전해액의 사용이 촉구되기도 한다.

비수용액성 전해액을 이용한 도금을 공업적으로 발전시키는 데에는 독성, 분위기에의 민감성, 고온조작 등 몇가지 단점들과 함께 아직 연구개발이 미흡한 단계에 있어 그 응용에 한계점이 있다고 하겠다. 다른 도금 기술에 의하여 많은 금속의 도금이 경제적으로 이루어 질 수도 있겠지만 우선 밀착성이나 도금두께 등 몇가지 특성을 희생 할 수 밖에 없다. 때에 따라서는 경제적인 문제 이전에 비수용액성 전해액을 필수적으로 사용해야만 할 경우도 있다. 그리고 비수용액성 전해액으로부터 원하는 특성의 도금을 얻을 수

만 있다면 좀 불만스러운 조업조건이나 비용 등의 제 문제는 연구를 통하여 해결하게 될 것이다.

비수용액성 전해액의 개발은 철강에 Al피막을 입히거나 수용액과 반응하는 기지금속(즉 우라늄)의 도금 등의 필요에 따라 계속될 전망이다. 일반적으로 전착기술은 대규모 도금뿐만 아니라 여러가지 크기의 복잡한 부품을 소량 도금할 때에도 이용될 수 있는 것이 장점이다.

광전위전지, 지열에너지, 부식성 가스 용기, 고급 축전지, 연료 전지, 전해조, 초전도 에너지 저장 계통 등과 같은 특수첨단 분야의 기술 발전은 곧 특수한 물성, 특히 부식저항 등을 지닌 재료에 대한 요구를 만족 하여야 한다. 값싼 기지금속에 우수한 강도의 피막이 전착된 재료가 있다면 당연히 경제학적인 관심을 끌 것이다. 한 분야에서의 도금개발이 다른 분야에 사용됨으로써 기술 상호간의 발달에 상승작용을 일으킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 8. 참고문헌

1. K. J. Vetter: Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York, NY (1967)
2. F. A. Lowenheim : Electroplating, McGraw-Hill Book Co., New York, NY (1978)
3. L. F. Audrieth & J. Kleinberg : Non-aqueous solvents, John Wiley and Sons, New York, NY (1953)
4. A. Brenner : Advances in Electrochem. & Electrochem. Eng., Vol. C. W. Tobias(ed.), Interscience Publishers, New York, NY (1967)
5. O. Popovych & R. P. T. Tomkins : Nonaqueous Solution Chem., John Wiley and sons, New York, NY (1981)
6. W. H. Safranek, W. C. Schickner & C. L. Faust : J. Electrochem. Soc., 99 (1952) 53
7. F. A. Lowenheim : Modern Electroplating, John Wiley and Sons, New York, NY (1974)
8. D. C. Couch & Brenner : J. Electrochem. Soc., 99 (1952) 235
9. F. J. Schmidt, I. J. Hess, C. H. Esola & Buschow : Proc. 15th Nat. SAMPE Symp. and Expo. (1969)
10. J. G. Beach, L. D. McGraw & C. L. Faust : Plating, 55 (1968) 936
11. T. daenan : Proc. AES Int'l. Symp. on

- Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions, MA (1981)
12. K. Ziegler and H. Lehmkuhl : Z. Anorg. Allegem. Chem., 283., (1956) 414
  13. G. A. Capuano : Proc. AES Int.l. Symp. on Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions, Boston, MA (1981)
  14. Anon., Am. Metal Market/metalworking News, Jan., 11 (1982) 16
  15. D. J. Levy : Plat. and Sufr. Fin., 66 (1981) 26
  16. A. K. Agrawal & E. Austin : Paper presented at Novel Silicon Growth Methods Symp., ECS, St. Louis, MO (1980)
  17. E. W. Brooman : Electrodeposition and Surf. treatment, 2, 1.B (1973-1974)
  18. E. W. Brooman : Plating, 60 (1973) 728
  19. D. Nicholls : Inorganic Chem. in Liquid Ammonia, Elsevier Scientific Publ. Co., Amasterdam, Holland (1979)
  20. J. Wurm : Metal Finishing, 78 (1980) 37
  21. R. S. Sethi : J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 411
  22. W. B. Harding : Plat. and Surf. Fin., 64 (1977) 48
  23. N. C. Cook : Scientific American, Aug. (1969) 38
  24. D. Sclain, F. Y. McCawley & G. R. Smith : Bureau of Mines Report of Investigations, No. RI-8249 (1977)