

무전해 Co-Cu-P 도금속도에 미치는 도금 조건과 표면상태의 영향

Effect of Plating Condition and Surface on Electroless Co-Cu-P Alloy Plating Rate

오 이 식

L. S. OH

Key Words : Electroless Co-Cu-P Plating(무전해 Co-Cu-P 도금), Reducing Agent(환원제), Accelerator(촉진제), Stabilizer(안정제), Plating Rate(도금속도), Bath Composition(도금액 조성), Plating Condition(도금 조건)

Abstract : Relationships between the plating condition and the plating rate of the deposition film for the electroless plating of Co-Cu-P alloy were discussed in this report.

The result obtained from this experiment were summarized as follow ;

The optimum bath composition was consisted of 0.8 ppm thiourea as a stabilizing agent.

Composition of the deposit was found to be uniform after two hours of electroless plating.

Plating rates of nickel-catalytic surface and zincate-catalytic surface were found to be very closely equal, but the plating time of nickel-catalytic surface took longer than that of the zincated-catalytic surface.

1. 서 론

무전해 코발트계 도금의 환원제는 차아인산염 외에 이소니코틴 수소화붕소 화합물과 그 유도체 등이 응용되는데, 실제로 사용하는 환원제는 차아인산나트륨, 수소화붕소나트륨, 히드라진 등이다. 그러나 무전해 도금의 원가면이나, 도금층의 성질 등으로 보면 차아인산나트륨이 가장 유리하다. 차아인산염을 환원제로 사용하는 무전해 코발트계 도금은 1962년 R. D. Fisher¹⁾가 산업화의 응용에 대해 보고한 이래, 많은 연구가 이루어지고 있다.

지금까지 보고되었거나 연구중인 무전해 코발트 도금은 무전해 Co-P²⁾⁹⁾, Co-Ni^{10,11)}, Co-Ni-P¹³⁾¹⁵⁾, Co-Ni-Re-P¹⁶⁾, Co-Ni-Re-Mn-P¹⁷⁾ 도금 등으로 그 목적에 따라 아직도 개발되어야 한다고 생각된다. 이러한 무전해 코발트 도금계 박막은 진공증착법, 전기 도금법, 무전해 도금법으로 제조하고 있으나 Morrison¹⁸⁾은 그 제조공정을 비교한 결과 무전해법이 가장 유리하다고 하였다.

또한, 구리의 특성을 부여하기 위해 Ni, Co, Fe의 금속중에서 적어도 1개의 금속과 구리를 주성분으로 하는 무전해 도금층^{12,19)}은 내식성, 전자기성 등이 우수하여 전기·전자 부품, 정밀부품(차량, 항공기, 시계부품 등), 기타 용도에 유용하게 사용할 수 있다고 알려져 있다.

그러나 무전해 Co-P 도금층에 구리를 첨가한 무전해 Co-Cu-P 도금에 대한 보고는 거의 없고, 본 연구자는 무전해 Co-Cu-P 도금에 적합한 도금액 조성과 일부의 도금조건에 대해 보고²⁰⁾한 바 있으나 아직도 매우 부족한 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 전에 보고²⁰⁾한 도금액 조성과 도금조건에서 무전해 Co-Cu-P 도금시 촉진제로 불화나트륨(NaF)과 안정제(억제제)로 Thiourea의 첨가, 소지상태의 표면조건, 소지의 아연화처리 및 니켈 촉매면 등 몇가지 도금조건이 도금속도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 도금 시간에 대한 도금층의 조성을 조사하여 무전해 Co-Cu-P 도금의 몇몇 도금조건에 대한 기초자료와 기본원리를 제시하고자 하였다.

접수일 : 2000년 2월 23일
오이식 : 부경대학교 재료공학부

2. 실험방법

2.1 시료 및 실험 장치

본 실험의 소지용으로 사용된 재료는 Table 1과 같은 조성인 10mm두께의 5086 알루미늄 합금 판재를 430℃에서 3시간 용체화처리 시킨 후 50% 냉간압연을 2회하여 25×20×2.5mm의 크기로 제작하여 사용하였고, 각종 도금액 조성이나 전처리액 및 아연화처리액(zincate bath)의 제조에는 1급 시약을 사용하였다.

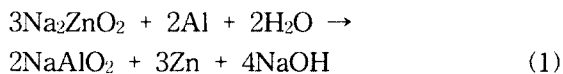
Table 1 Composition of 5086 aluminum substrate (wt. %)

Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cu	Ni	Cr	Al
3.61	0.32	0.093	0.21	0.023	0.018	0.0058	tr.	bal.

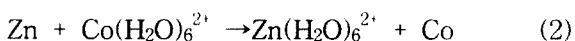
무전해 도금장치는 Fig. 1과 같이 비닐관을 통해 용액하부로부터 기포발생기를 사용하여 공기교반을 하였고, 용액의 용기와 시편걸이는 내열온도가 95℃ 이상이고, 내알칼리성 및 내산화성이 강한 폴리에틸렌백을 내벽재료로 사용하였다. 처리 물량은 도금속도를 고려하여 소지면적 10cm²당 도금액 부피를 1000ml 이상으로 하였다.

2.2 도금액 조성과 도금조건

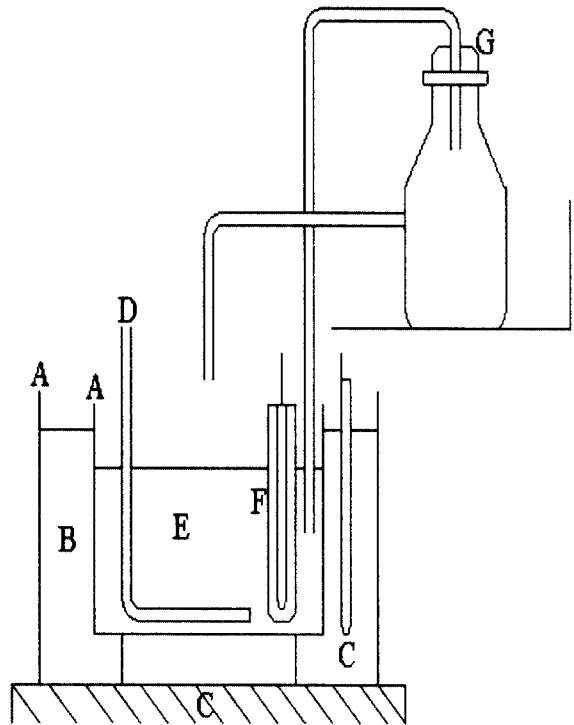
전처리는 Fig. 2의 공정에 따라 알루미늄 합금(5086)판을 버프연마와 연마지 1500번까지 연마한 후 2중 아연화처리방법을²¹⁾ 이용하였다. 알루미늄 합금의 아연화처리는 알칼리 세척 및 산세척 이후에 새로이 형성된 산화피막을 제거하고 알루미늄 표면이 다시 산화되는 것을 방지한다는 이유 이외에 무전해 도금시 요구되는 촉매면을 형성시켜주는 과정으로 그 반응식은



로써 알루미늄이 녹아 나옴과 동시에 아연이 붙게 되고, 무전해 도금액에서 다음과 같이 치환반응이 일어난다.



아연화 처리는 Table 2의 조성을 가진 액을 사용하였고, 탈지, 산세, 아연화처리의 상세한 처리방법



- A : Steel bath
- B : Silicone oil
- C : Heater
- D : Air, bubbling equipment
- E : Solution
- F : Thermo-couple
- G : Water-supply equipment

Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

Table 2 Composition of zincate solution(g/L)

NaOH	ZnO	FeCl ₃	Rochelle salt	NaNO ₃	Container
120	20	2.5	25	1	steel

은 전보²⁰⁾에서와 같다.

무전해 Co-Cu-P 도금도 전에 보고한²⁰⁾ 결과로서 가장 양호한 Table 3의 도금액 조성으로 하였다.

촉진제는 불화나트륨(NaF)을 200 ppm까지 변화시키면서 조사하였고, 안정제로는 Thiourea를 1.2 ppm까지 첨가하여 조사하였다.

소지면적은 20×25×2.5mm로 하고 목적외의 부분은 석출을 방지하기 위해 수지로 도포하고, 무전해 Co-Cu-P 도금 전후의 무게를 0.1mg까지 정밀하게 평량하여 단위면적당의 석출된 무게차이로 도금속도를 측정하였다.

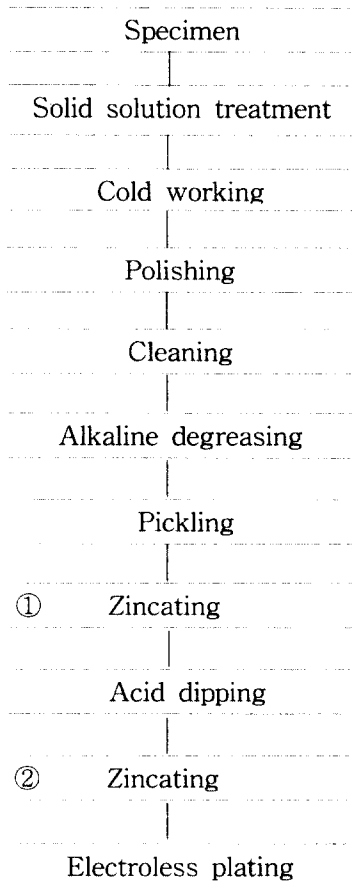


Fig. 2 Flow chart of electroless Co-Cu-P plating process

Table 3 Basic bath composition and plating condition for electroless Co-Cu-P plating

Classification	Reagent	Concentration
Metal source	CoCl ₂	0.1 M
	CuCl ₂	0.03 M
Reducing agent	NaH ₂ PO ₂	0.2 M
Complexing agent	Sodium citrate	0.3 M
Accelerator	NaF	50~200 ppm
Stabilizer	Thiourea	0.2~1.2 ppm
pH		10
Bath temperature		80 °C

처리물량(Load, V/A)은 도금액의 총부피 (ml)/피도금체의 총면적(cm²)의 비율로 결정하였다. 도금액 온도는 80°C, pH를 10으로 하였으며, pH조정은 NaOH를 사용하여 조절하였다. 또한 도금액의 온도편차는 ±1°C, pH의 편차는 ±0.1의 범위에서

조사하였고, 무전해 도금시 Cathode의 도금층이 미립으로 석출하도록 하여 채취한 시료를 화학분석하여 Co, Cu, P의 성분을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 안정제와 촉진제의 영향

착화제의 첨가는 도금액의 안정성을 높이는 반면 도금속도를 지연시키므로 도금속도를 증가시키기 위해 촉진제를 첨가^{22,23)}해야 한다. 촉진제는 일반적으로 사용하는 불화나트륨(NaF)을 선정하였다. Fig. 3은 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 안정제를 첨가하지 않고, 촉진제로 불화나트륨 50~200 ppm 첨가에 따른 도금속도를 나타낸 것이다. 무전해 도금에서 촉진제를 첨가하면 도금속도가 급속히 증가하는 것은 환원제 이온의 구조에서 촉진제가 수소원자의 결합에너지를 감소시키므로 쉽게 도금반응이 일어나기 때문²⁴⁾이라고 생각된다. 그러나 본 실험에서는 Fig. 3에서와 같이 불화나트륨 농도 100 ppm 까지는 도금속도가 약간 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 자발적 분해반응이 일어나서 도금속도가 감소하였고, 도금층의 표면도 불량하였으며 도금액도 불안정하였다. 이러한 결과는 무전해 Co-Cu-P 도금에서의 촉진제로 불화나트륨의 사용은 도금속도에 별로 효과가 없었고 도금액 조건도 불량하였다. 즉, 촉진제를 첨가하지 않았을 때의 도금속도(4.2mg/cm²·hr)와 첨가하였을 때의 도금속도(4.5mg/cm²·hr)는 큰 차이

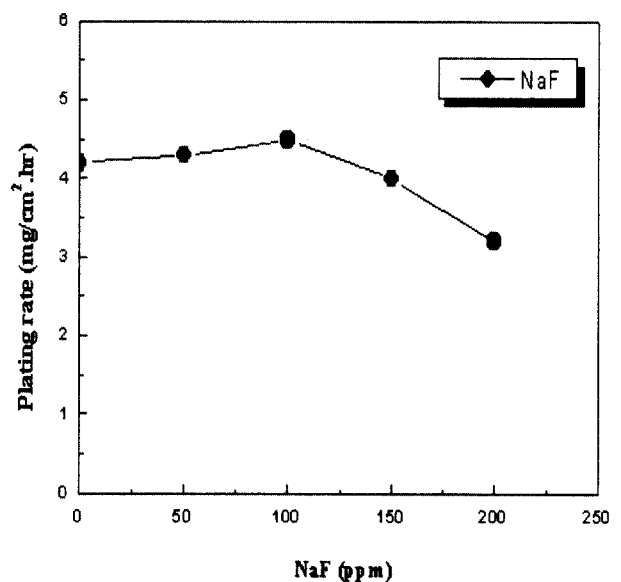


Fig. 3 Effect of sodium fluoride concentration on plating rate

가 없기 때문에 촉진제의 선택은 좀 더 검토가 필요하다고 생각된다.

안정제(억제제)는 착화제나 촉진제를 첨가하거나 pH와 도금액의 온도가 높을 때 자주 발생하는 자발적분해를 억제하여 도금액을 안정시키기 위해 첨가한다. 즉, 자발적 분해는 도금액중에 콜로이드 상태로 존재하는 고체 미립자에 금속이 석출되면서 그 반응이 일어나기 때문에 미립자에 안정제를 흡착시켜 금속의 석출을 방지한다.²⁴⁾

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 촉진제로 불화나트륨 100, 150, 200 ppm 첨가하였을 때와 촉진제를 첨가하지 않았을 때, 각각 안정제로 Thiourea를 0.2~1.2 ppm 첨가한 것에 대한 도금속도를 Fig. 4에 나타냈다.

대체적으로 Thiourea 0.8 ppm까지는 도금속도가 약간 증가하나 그 이상의 첨가에서는 도금속도가 감소한다. 또한 Thiourea 0.8 ppm 단독 첨가시의 도금속도(4.5mg/cm²·hr)와 불화나트륨 100ppm과 Thiourea 0.8 ppm의 동시 첨가시의 도금속도(4.6mg/cm²·hr)가 거의 비슷하였고, 불화나트륨의 첨가량이 많을수록 도금속도는 감소하였다. 또한 Thiourea 단독 첨가시 모두 도금층의 표면이 깨끗하였고, 도금액 제조 후 5일 이상 방치하여도 도금액의 분해가 일어나지 않고 도금조벽에 석출물이 발생하지 않았으며, 도금액 중에 부유물이 생기지 않는 등 어떠한 이상도 발생하지 않았다. 이러한

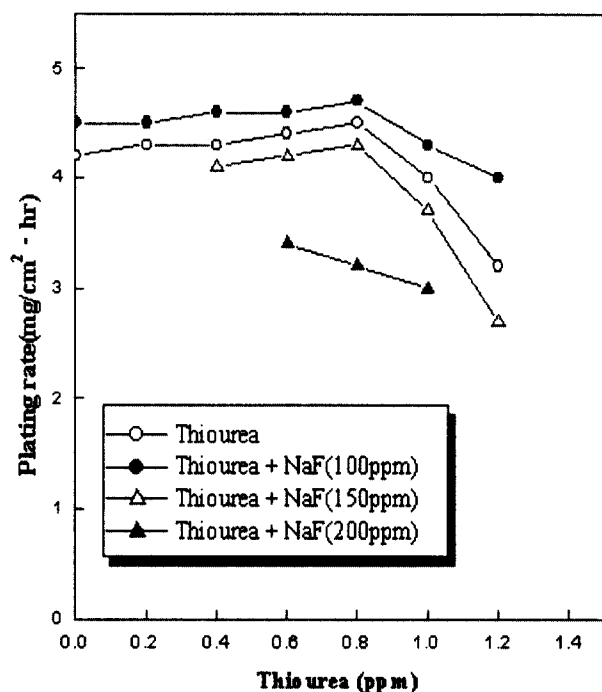


Fig. 4 Effect of thiourea and sodium fluoride concentration on plating rate

결과는 소정의 무전해 Co-Cu-P 도금액 조성과 도금조건에서 불화나트륨을 촉진제로 사용하는 것은 적당하지 않으나 Thiourea는 안정제로서의 선택이 가능하다는 것을 보여준다. 따라서 본 실험의 도금액 조성과 도금조건에서는 Thiourea농도가 0.8 ppm이 적절하다고 생각된다.

3.2 도금 조건과 표면 상태의 영향

Fig. 5는 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 촉진제인 불화나트륨은 모두 첨가하지 않고, 안정제로 Thiourea를 0.8 ppm 첨가하였을 때와 Thiourea를 첨가하지 않았을 때의 처리물량에 따른 도금속도의 변화이다. Thiourea를 첨가하였을 때와 첨가하지 않은 경우 모두 처리물량의 증가에 따라 도금속도가 증가하였고, V/A=20 이상에서는 도금속도가 거의 일정하였다. 또한 V/A=10 이하에서는 도금액의 안정성이 떨어지고, V/A=5 이하에서는 자발적 분해 반응이 일어났다. 이것은 처리물량이 크게 됨에 따라 도금액의 경제성이 떨어지게 되고, 처리물량이 지나치게 작은 경우 도금액중과다한 촉매면의 존재로 인해 도금액이 불안정해지기 때문에^{22,24)} 자발적 분해 반응이 일어나 도금속도가 크게 감소되어 V/A=5 이하에서는 도금하기가 어렵다고 생각된다. 이러한 결과는 실제 도금 작업시 도금속도와 장시간 도금 할 경우에는 처리물량의 선택이 매우 중요하게 된다. 그러므로 V/A=20 이상에서 도금하는 것이 바람직하나, 본 실험에서의 처리물량은 도금속도 등 여러 가지 요인을 고려하여 V/A=100 이상으로 하였다. 또한 Thiourea를 첨가 할 때가 첨가하지 않은 경우보다

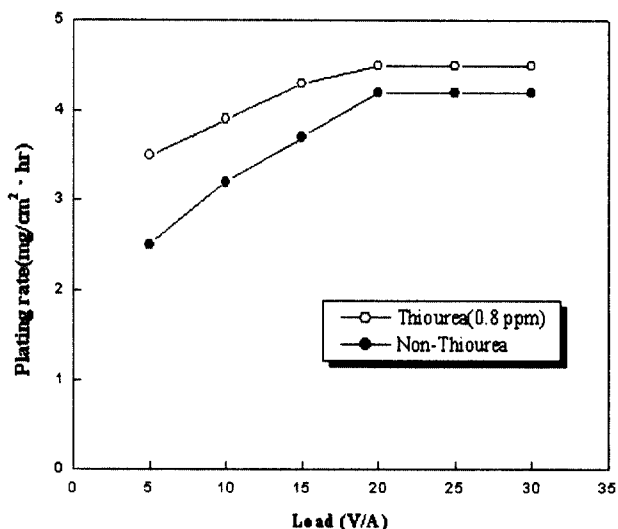


Fig. 5 Effect of load on plating rate

같은 처리물량에서 처리물량이 감소할수록 도금속도가 증가한 것은 Thiourea가 안정제의 역할을 충분히 해주었기 때문이라고 생각된다.

이상과 같이 도금속도와 처리물량, 도금액의 안정성 및 양호한 도금층 표면을 얻을 수 있는 무전해 Co-Cu-P 도금액 조성과 도금 조건을 조사한 결과 최적조건으로 Table 4와 같은 결과를 얻었다. 이 때의 도금속도는 $4.5\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 이며, 처리물량은 $V/A > 20$ 이었다.

Fig. 6은 Table 4의 도금액 조성과 도금조건에서 안정제인 Thiourea를 첨가하지 않고, 소지의 상태를 50% 냉간가공, 냉간가공 후 연마(polishing), 280°C 에서 1시간 Annealing, Annealing 한 다음에 연마한 소지를 도금시간에 대한 도금속도를 나타내었다. 대체적으로 연마한 소지상태가 연마하지 않은 소지상태보다 도금속도가 약간 감소하였으나 냉간가공한 소지상태와 Annealing한 소지상태의 도금속도는 별로 차이가 없었다. 이러한 결과로부터 소지상태의 표면조건이 도금속도에 별로 영향을 주지 못함을 알 수 있었다. 그러나 도금층의 조직은 소지상태의 연속된 조직으로 볼 때 소지상태의 표면조건은 도금층의 조직과는 밀접한 관계가 있다고 예상되나²⁷⁾ 이에 대해서는 좀 더 연구할 필요가 있다고 생각된다.

Fig. 7도 Thiourea를 첨가하지 않은 Table 4의 도금액 조성과 도금조건에서 아연화처리된 소지와 코발트 촉매면을 처리한 소지로부터의 도금시간에 대한 도금속도를 나타내었다.

대체로 도금시간이 짧을 때는 도금속도의 차이가 별로 없었으나 도금시간이 길수록 코발트 촉매면을 가진 소지가 아연화처리된 소지보다 도금속도가 증가하는 경향이였다. 이 결과는 공업적으로

Table 4 Optimum bath composition and plating condition for electroless Co-Cu-P plating

Composition	Concentration
CoCl ₂	0.1 M
CuCl ₂	0.03 M
NaH ₂ PO ₂	0.2 M
Sodium citrate	0.3 M
Thiourea	0.8 ppm
pH	10
Bath temperature	80 °C
(Volume/area) ratio	>20(ml/cm ²)

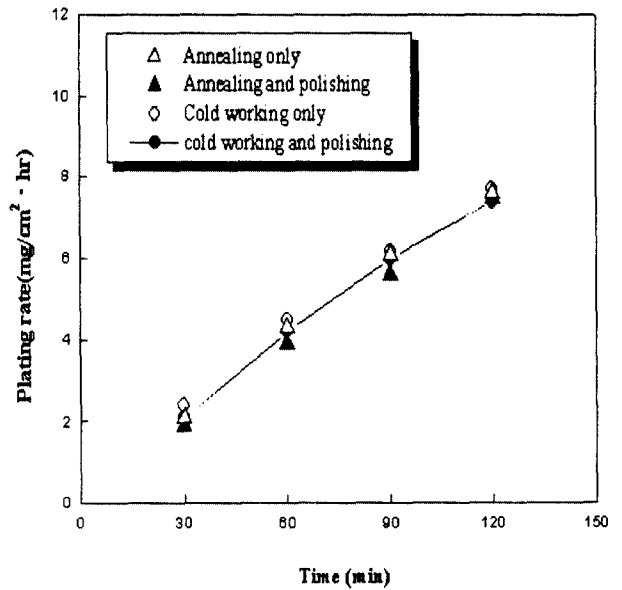


Fig. 6 Effect of specimen condition on plating rate

중요한 의미를 갖는 도금액의 수명과 밀접한 관계가 있다. 즉, 도금액 내의 오염을 줄이기 위해 미리 수분간 폐도금액에서 도금을 시켜준 후 새로 제조한 도금액에서 도금을 해도 거의 같은 도금 두께를 얻을 수 있다고 생각되기 때문이다. 본 실험에서는 처리물량(V/A)이 100인 조건에서 아연화처리된 소지금속으로부터의 도금액 수명은 10~11시간이었다. 그러나 소지금속을 도금초기에 도금이 끝난 다음 도금액(폐도금액)에서 3~4분 도금하여 소지금속을 촉매면으로 한 다음 새로 제조한 도금액에 도금한 결과, 도금액의 수명은 15~16시간이었다. 그러므로 소지금속의 폐도금액으로 부터의 촉매처리는 촉매를 처리하지 않을 때 보다 도금액의 수명을 1.5배 정도 연장시킬 수 있었다. 이러한

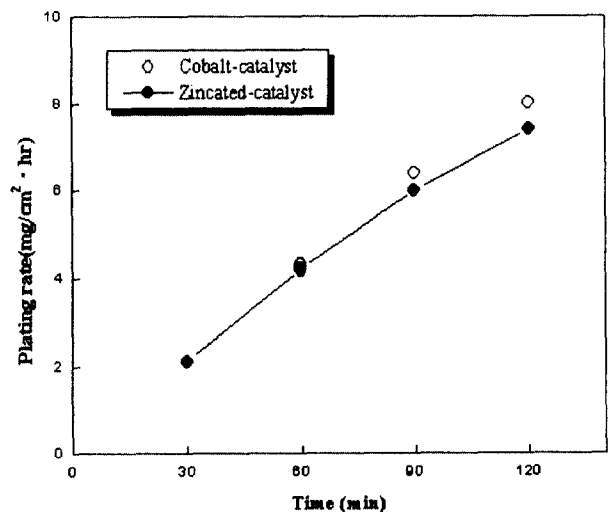


Fig. 7 Effect of surface treatment on plating rate

이유는 소지표면의 아연화처리 과정인 식(2)의 치환반응에 의해 도금액중으로 아연이 용해되어 도금액이 오염되는 것을 방지 할 수 있었기 때문이라고 생각된다. 따라서 폐도금액으로 촉매처리를 하므로써 폐도금액의 재사용이 가능하다고 예상되나 이에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다고 생각된다.

무전해 도금을 연속적으로 하면 도금진행에 따라 도금속도가 감소하면서 도금액중의 금속이온 농도변화가 심하여 구리이온 농도가 급속히 감소하여 도금층의 구리성분이 대단히 많이 적어지는 등 도금층의 조성변화가 일어난다. 이 원인은 구리이온이나 구리이온의 착체용액(complex solution)의 전위가 귀(noble)하거나 pH 등의 여러 도금조건에 따라 도금층의 조성이 변화하기 때문에^{19,25)} 목적하는 도금층의 조성을 얻기가 곤란하다고 생각된다. 또한 장시간 도금진행에 따라 도금층 조성이 변동하기 때문에 비교적 두꺼운 도금층을 얻는 경우에는 상층과 하층의 도금층 조성이 다르게 되기 쉬워서 상하층 조성이 균일한 도금층을 얻는 것은 어려운 일이다.

즉, 목적하는 두껍고 균일한 도금층을 얻기가 곤란하다. 그러므로 장시간 도금하여 두꺼운 도금층의 조성을 균일하게 하는 것은 대단히 중요하다고 생각된다.

Table 5는 Table 4의 도금액 조성과 도금조건에서 처리물량(V/A)을 100으로 하였을 때 도금시간에 대한 도금층의 조성을 나타내었다.

Table 5 Composition change of plating deposit with plating time (wt.%)

Plating time (min)	Co	Cu	P
30	54.7	40.2	5.1
60	55.1	39.8	5.1
90	55.3	39.7	5.0
120	55.5	39.5	5.0

도금시간이 30, 60, 90, 120분으로 증가함에 따라 코발트 성분은 54.7, 55.1, 55.3, 55.5%로 완만하게 증가한 반면, 구리 성분은 40.2, 39.8, 39.7, 39.5%로 약간씩 감소하였으나 대체로 코발트와 구리성분이 크게 변화하지 않았다.

특히, P의 성분은 5.1, 5.1, 5.0, 5.0%로 거의 5% 정도로 일정하였다. 그러나 처리물량이 적거나 장시간 도금할 때는 도금속도가 더욱 더 감소됨은

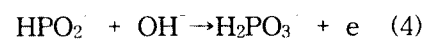
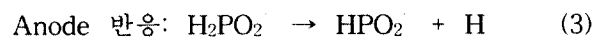
물론 도금층의 조성이 많이 변화될 것으로 예상되기 때문에 이에 대해 검토가 더 있어야 될 것이라고 생각된다.

3.3 무전해 Co-Cu-P 도금의 이론적 고찰

Co와 Cu의 전위와 Cu의 착체용액(complex solution)의 전위²⁶⁾ 및 환원제로 차아인산나트륨을 사용할 경우 Co의 전위에 비해 차아인산 전위²⁸⁾가 비(base)하기 때문에 코발트이온과 구리이온은 차아인산나트륨을 환원제로 사용할 경우 금속으로 환원이 가능하다는 것을 예상할 수 있다. 그러나 차아인산나트륨은 Co 전극상에서 산화가 일어나지만 Cu전극에서는 산화가 일어나지 않는다²⁷⁻³¹⁾. 이것은 구리에 대한 환원제의 산화반응이 열역학적으로는 가능하지만 속도론적으로는 촉매활성이 없기 때문에 산화반응이 일어나지 않는다고 생각된다. 따라서 차아인산나트륨에 의한 구리이온의 환원은 공존하는 코발트가 촉매활성을 주기 때문이라고 생각된다.

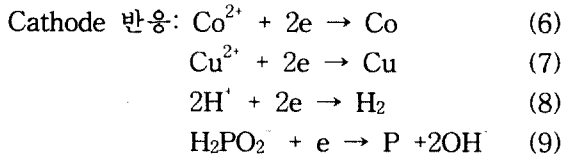
무전해 도금은 그 개발역사가 오래되지 않아 각각의 도금 조건에 대한 반응기구에 대해서는 아직도 정확하게 밝혀져 있지 않는 상태이다. 그러나 도금이 금속이온의 환원에 의해 일어나는 공통된 사항이라고 생각된다. 현재까지 연구된 반응기구들에 대해²⁶⁾ 차아인산을 환원제로 사용하는 경우에는, 환원매체로 수소원자를 사용하는 기구, 수소화물 이온을 사용하는 기구, 전자를 사용하는 기구, 수화된 금속을 환원하는 기구 등으로 요약할 수 있다.

환원제로 차아인산나트륨을 사용하는 무전해 Co-Cu-P 도금의 도금반응에 대해 환원매체로 전자를 사용하는 기구^{26,29)}에 대한 설명은 Anode 반응과 Cathode 반응으로 나타낼 수 있다. Anode 반응에서는 산화반응이 일어나고, Cathode 반응에서는 환원반응이 일어난다. 그러므로 차아인산나트륨을 환원제로 하는 알칼리성 무전해 Co-Cu-P 도금액에 대한 도금반응의 Anode 반응과 Cathode 반응은 다음과 같이 요약할 수 있다.

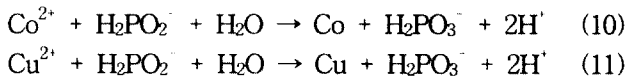


H_2PO_2 의 산화반응인 식(4) 이외에 식(5)의 반응도 생각될 수 있다.

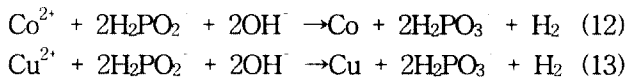




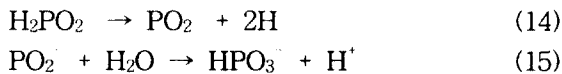
즉 상기의 반응으로 전자에 의해 환원된 Co, Cu, P가 소지표면에 동시에 석출된다고 생각된다. 또한 코발트와 구리의 상세한 석출반응을 설명하기 위해 H_2PO_2^- 의 산화반응을 식(5)으로 제안한다고 할 때, 식(5)과 식(6) 및 식(5)과 식(7)을 합하면 다음과 같다.



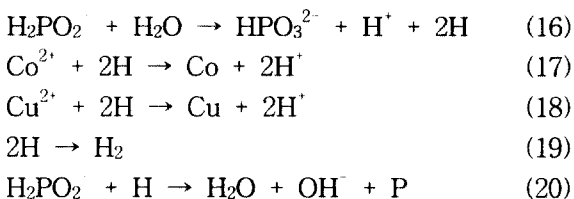
H_2PO_2^- 의 산화반응을 식(4)로 제안한다면, 식(4)와 식(6) 및 식(4)와 식(7)을 더하면 식(12)과 식(13)으로 된다.



환원제로 차아인산나트륨을 사용하는 무전해 Co-Cu-P 도금반응을 설명하기 위해, 환원 매개체로 수소원자를 사용하는 기구²⁶⁾에 대한 설명을 하기 위해, H_2PO_2^- 의 산화반응을 2단계로 제안하면, 식(14), 식(15)과 같다.



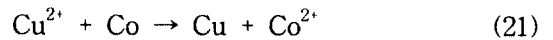
그러나 식(14)와 식(15)의 이론은 도금층의 조성 중 50% 보다 낮은 인화합물의 효율을 설명하는데는 어려움이 있다²⁶⁾. 그러므로 일반적으로 제안된 반응기구는 다음 식과 같다.



즉, 발생기의 수소(H)가 식(16)에 의해 생성되어 코발트 이온과 구리이온을 환원석출시키며, 소지표면에 흡착되어 있던 H_2PO_3^- 의 일부도 H^+ 에 의해 식(20)과 같이 환원되어 P가 도금층으로 혼입하여 석출된 도금층은 Co-Cu-P 합금이 되었다고

생각된다⁹⁾.

상기 반응식 외에도, 특히 식(7)과 (18)는 환원제로 차아인산나트륨을 사용할 경우 Cu^{2+} 단독으로는 Cu^{2+} 에 대한 환원제의 산화반응에 대한 촉매활성이 없어서 식(4), (5), (16)의 반응은 일어나지 않지만 Co^{2+} 이 공존하고 있기 때문에 식(7)과 식(18)의 반응이 일어난다고 생각된다^{27~31)}. 또한 일부의 Cu^{2+} 이 식(6), (17)의 반응결과 석출된 금속 Co가 식(21)의 치환반응에 의해서도 석출되는 것으로 생각한다²⁴⁾.



또한 복잡한 무전해 도금반응에서 생긴 일부의 활성 금속핵은 도금액의 각 부분에 이동하여 불순물 입자와 촉매반응으로 원하지 않는 곳에서 금속이 석출되는 자발적 분해(Spontaneous decomposition) 반응이 일어나므로 주의해야 한다. 그러므로 전에 보고²⁰⁾한 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8의 결과로부터 Sodium citrate 농도 0.3 M 이상, pH 10 이상, 도금액의 온도 80°C 이상에서 분말형태의 흑색침전이 생기는 것으로 보아, 이 도금조건에서는 식(3)~(5) 혹은 식(16)의 환원제 분해반응이 급격히 일어나 식(6)~(9) 혹은 식(17)~(20)의 도금반응이 너무 활발하여 자발적 분해 반응이 일어나 도금속도가 감소하거나 도금이 되지 않는다고 생각된다. 본문의 Fig. 5에서 처리물량 $V/A=5$ 이하에서 도금속도가 급격히 감소하고, 거의 도금이 되지 않는 것도 도금액의 부피에 비해 피도금물의 면적이 너무 커서 도금액 중 과다한 촉매면의 존재로 식(6)~(9) 혹은 식(17)~(20)의 도금반응이 너무 활발하여 도금액이 불안정해져서, 자발적 분해 반응이 일어나기 때문이라고 생각된다. 또한 Table 4에서 CoCl_2 의 농도가 0.1 M, CuCl_2 농도 0.03 M에 비해 도금층의 코발트 성분이 55% 정도 구리의 성분이 39% 이상이다. 이러한 결과는 식(6), (17)의 반응결과 석출된 금속 코발트가 식(21)의 치환반응에 의해서도 구리가 석출된다고 생각된다.

4. 결 론

소정의 도금액 조성과 도금조건에서 무전해 Co-Cu-P 도금하여 도금속도에 미치는 몇몇 도금조건에 대한 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 안정제를 Thiourea를 0.8 ppm 첨가할 때 도금

속도와 도금액 조건이 양호하였다.

- 2) 도금시간이 증가하여도(2시간) 도금층의 조성은 대체로 균일하였다.
- 3) 아연화처리한 소지면의 도금속도와 코발트 촉매면의 도금속도는 거의 비슷하였고, 코발트 촉매면의 처리는 코발트 촉매처리를 하지않을 때보다 도금액의 수명을 연장시킬 수 있었다.

참고문헌

1. R. D. Fisher and W. H. Chilton : J. Electrochem. Soc., No. 109, p. 485, 1962
2. J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Spliotis and J. R. Depew : "Effect of pH Variation on the Magnetic Properties of Electroless Cobalt Phosphorus Thin Films", Plating, Electronics Symposium, May, pp. 533~536, 1967
3. J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Spliotis and G. Bate : "Magnetic Properties and Corrosion Behavior of Thin Electroless Co-P", J. Electrochem. Soc., July, pp. 681~684, 1965
4. 春山志郎, 吉澤 郎, 大野 : "電氣化學的方法による無電解코발트めっき速度的推定", 金屬表面技術, Vol. 30, No. 6, pp. 7~11, 1979
5. 應野 修, 石橋 知 : "アンモニアアルカリ 性無電解코발트메ッキ膜磁性及ぼす메ッキ條件の影響", 金屬表面技術, Vol. 19, No. 6, pp. 20~26, 1968
6. 應野 修, 松田 均 : "無電解 Co-P 皮膜の電氣抵抗の熱處理による變化", 金屬表面技術, Vol. 34, No. 6, pp. 36~43, 1983
7. 松田 均, 藤尾成昭, 應野 修 : "無電解 Co-P めっき皮膜磁性の熱處理による變化", 金屬表面技術, Vol. 34, No. 2, pp. 24~31, 1983
8. 松田 均, 應野 修 : "無電解 Co-P めっき膜の皮膜成長と磁性特性", 金屬表面技術, Vol. 35, No. 7, pp. 39~43, 1984
9. 최병익, 여운관, 이주성 : "무전해 도금에 의한 코발트-인 박막의 자성에 미치는 도금조건과 영향", 금속표면처리, Vol. 19, No. 1, pp. 3~11, 1986
10. E. L. Nicholson and M. R. Khan : "Microstructure and Magnetic Properties of Electroless Plated Co-Ni-P and Co-P Thin Films for Magnetic Recording", J. Electrochem. Soc., Vol. 133, No. 11, pp. 2342~3345, 1986
11. 應野 修, 松田 均 : "ピロリン酸ナトリウムを錯化劑とする無電解 Co-Ni-P 合金めっき浴", 金屬表面技術, Vol. 38, No. 9, pp. 84~88, 1987
12. 오이식 : "무전해 니켈-구리-인 합금도금층과 도금층의 물성에 관한 연구", 박사학위논문, 동아대학교, pp. 4~5, 1991
13. J. H. Kefas : "Evaluation and control of the Magnetic Properties of Continuously Plated Electroless Cobalt-nickel-Phosphorus Magnetic Tape", Electronics Sym., May, pp. 543~548, 1967
14. 應野 修, 松田 均 : "ピロリン酸ナトリウムを錯化劑とする無電解코발트-니켈-리-인合金めっき浴", 金屬表面技術, Vol. 34, No. 4, pp. 2~10, 1983
15. 松田 均, 應野 修 : "無電海法による垂直磁成膜の作製に關する研究", 金屬表面技術, Vol. 37, No. 13, pp. 17~21, 1986
16. 小岩一郎, 逢坂哲彌 : "垂直磁氣記録媒体として無電解 Co-Ni-Re-P 合金の初期析出に關する研究" 金屬表面技術, Vol. 38, No. 9, pp. 84~88, 1987
17. 小岩一郎, 岡部 豊, 松原 浩, 逢坂哲彌 : "垂直磁氣記録媒体を目的とした無電解めっきCo-Ni-Re-Mn-P 薄膜の磁氣特性へ及ぼすタルトロン酸効果", 金屬表面技術, Vol. 36, No. 5, pp. 24~28, 1985
18. J. R. Morrison : Electrochem. Tech., 6, 419, 1968
19. 齊藤昌弘, 中林 明 : "無電解めっき方法", 特開昭 60-262973, 1985
20. 오이식, 최수인, "무전해 Co-Cu-P 도금 속도에 미치는 도금액조성과 도금조건의 영향", 부경대학교 논문집, 제4권, pp. 441~451, 1999
21. ASTM B 253-73 : "Preparation and Electroplating on Aluminium by Zincated Process", 1974
22. 이대우 : "무전해 니켈도금층의 열처리에 따른 물성변화", 석사학위 논문, 서울대학교, p. 11, 1985
23. 박수훈 : "무전해 니켈도금층의 미세조직과 상변태에 미치는 열처리의 영향", 박사학위논문, 서울대학교, p. 91, 1986
24. Metal Handbook : Vol. 5, p. 21, 1982
25. 김영기, 이원해 : "무전해 Ni 도금의 전기화학

- 적 고찰”, 한국표면 공학회지, Vol. 26 No. 4, pp. 175~182, 1993
26. 김만, 권식철 : “무전해 도금(I)”, 금속표면처리, Vol. 19, No. 3, pp. 121~127, 1986
27. A. Hung : “Kinetic of Electroless Copper Deposition with Hypophosphite as Reducing Agent”, Plating and Surface Finishing. Apr., pp. 74~77, 1988
28. A. Hung and K. M. Chen : “Mechanism of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper”, Electrochem. Soc. Inc., Vol. 136, No. 1 pp. 72~75, 1989
29. A. Hung : “Kinetic Copper Deposition with Hypophosphite as Reducing Agent”, Plating and Surface finishing. Jan., pp. 62~65, 1988
30. A. Hung I. Ohno : “Electrochemical Study of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper”, Electrochem. Soc. Inc., Vol. 137, No. 3, pp. 918~921, 1990
31. A. Hung, P. C. Hung and I. ohno : “Electroless Deposition of Copper Alloys”, Plating and Surface Finishing, Dec., pp. 60~63, 1989