

식물성 솜 상의 무전해 copper 및 Ni-Fe-P 도금

양승봉* · 민봉기* · 최순돈* · 신현준**

* 영남대학교 공과대학 재료금속공학부
** 영남이공대학 금속·금형설계과

Electroless copper and Ni-Fe-P depositions on cotton

S. B. Yang*, B. K. Min*, S. D. Choi*, H. J. Shin**

* Dept. of Metall. & Mat. Eng., Yeungnam University, Kyongbuk 712-749

** Dept. of Metall. & Die-mold Design Eng., Yeungnam College of Science & Technology, Taegu 705-037

Abstract

Cotton was etched in 15% NaOH solution at 90°C for 15 min in order to give good wettability. Then it was catalyzed and accelerated by using PdCl₂-SnCl₂ solution and 10% H₂SO₄, respectively. Uniform deposits on cotton were obtained when it was electroless copper deposited in pH 10.5 solution at 30°C and Ni-Fe-P deposited in solutions of pH 11 at 75°C. The latter deposit has a chemical composition similar to that of permalloy.

1. 서 론

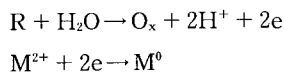
최근 과학문명이 발달함에 따라 TV, 전자레인지, 컴퓨터 및 무선전화기 등 전자 및 통신 관련 제품들의 사용이 급격하게 늘어가고 있다. 이러한 문명의 발달은 인류 생활에 많은 편의를 제공하고 있지만 이에 필연적으로 수반되는 전자파로 인한 피해가 문제화되고 있는 실정이다. 가정용 전원으로 사용되는 60Hz의 주파수에서부터 전자레인지의 2.45GHz 영역까지 인류는 일상생활에서 전자파의 노출에서 벗어날 수 없다. 전자파에 의한 피해는¹⁻³⁾ 아직까지 과학적으로 입증된 것은 아니지만 인체에 종양발생, 기형아 출산, 체온상승 뿐만 아니라 전자 기기들 간

의 간섭으로 인한 통신장애 등을 유발할 수 있다고 보고되어지고 있다.

전자파의 차폐 재료로는 구리, 철, 니켈, 알루미늄, 강 등의 금속과 페라이트와 같은 세라믹 물질 및 세라믹과 고분자 재료에 금속가루를 첨가시킨 물질 등이 주로 사용되어 왔다. 전자파 차폐를 위해 금속층을 얻기 위한 금속화 방법으로는 무전해 도금, 진공증착, sputtering, ion plating, CVD 등이 있다. 건식도금의 경우는 초기 설비비가 많이 들고, 조업 조건이 까다로운 단점을 가지고 있다. 이에 반해, 무전해 도금법은 생산에 있어서 넓은 공간을 차지하지 않고 전기가 불필요하므로 건식도금법에 비해 생산 단가를 낮출 수 있으며, 내식성, 균일 도금층 및 밀

착성이 우수한 도금법이다.

무전해 도금법은 외부 전원을 사용하지 않고 환원제를 사용하여 촉매화된 소지위에 자발적으로 금속 도금층을 형성시키는 방법으로, 용액중의 환원제가 산화될 때 방출한 전자를 금속이온이 받아들여 촉매화된 소지표면에 금속이 환원 석출하는 반응이다. 일반적으로 통용되는 반응기구는 다음과 같다⁴⁻⁸⁾.



여기서 R은 환원제, O_x 는 환원제의 산화물, M^{2+} 는 금속이온, M^0 는 환원된 금속을 나타낸다. 이와 같이 무전해 도금은 환원제가 산화할 때 방출한 전자를 목적금속 이온이 받아들여 환원하면서 소지 위에 석출하는 자기촉매 반응이다.

이미 섬유 상에 무전해 도금 제품이 시판되는 것으로 보아서도 이러한 무전해 도금 방법이 가장 적합한 것으로 판단되어지고 있으나, 무전해 합금도금에 관한 기술이 부족하여 이에 대한 연구가 필요한 실정이다. 이러한 목적으로 현재 식물성 섬유 및 합성 섬유 상에 전자기파 차폐를 위한 Cu, Ni이 코팅에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. Ni의 경우는 Cu의 내식성 향상을 목적으로 Cu 도금층 위에 도금되어진다. 그러나 이러한 기존의 연구는 Cu가 전자파 중 전기파만 차단하는 효과를 나타내고 자계 차폐는 불가능하였다. 또한 섬유 상에 도금이 되므로 섬유 한 올 한 올의 섬유 물성의 기능을 살리지 못하는 단점이 있었다.

따라서 본 연구에서는 섬유자체의 기능⁹⁾ 즉 섬유 물성을 살리면서도 전자파 차폐 가능성을 부여하기 위하여 섬유제품 제조의 초기 공정인 식물성 솜(cotton)상에 무전해 Cu 도금과 Cu 도금층의 산화방지를 위한 무전해 Ni-Fe-P 합금도금을 수행하여 최적의 전처리 조건 및 도금 조건에 대해서 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 도금장치

무전해 도금에 사용할 도금장치는 교반기와 히터를 장착한 항온조 내에 도금조를 넣은 형태이다. 도금조는 유리금속이온이 도금조 벽면에 환원되어 석출하는 것을 방지하기 위해 pyrex 유리 재질을 사용하였으며, 도금조의 용량은 300ml이다. 시편집게는 알루미늄 소재이며 그 위에 내식성 및 내열성이 우수한 테프론 테이프를 보호막을 형성하였고, 이것을 도금조의 중앙에 위치하도록 하였다. 또한 시편집게는 전처리 공정용과 동도금 공정용으로 구분하여 사용함으로써 전처리 공정에서 그 표면에 잔존하는 촉매 Pd⁰으로 인한 무전해 동도금 시 금속이온이 환원 석출되는 것을 방지하였다.

도금액의 온도변화는 도금속도 및 도금조직에 큰 영향을 미치므로 항온조 내에 장착하여 도금하였다. 항온조는 heater, stirrer와 thermoregulator로 구성되어진 오일 항온조이다. 제작된 오일 항온조는 용량을 비교적 크게 하였으며, 교반을 통해 항온조 온도범위를 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내로 제어할 수 있도록 하였다.

2.2. 시편 준비 및 전처리 조건

시편은 0.15g의 식물성 섬유로 만들어진 솜(cotton)이며, 초기상태의 식물성 솜을 그대로 실험에 사용하였다. 본 실험에 사용되어진 식물성 솜은 기존의 금속 혹은 비금속 소지와 다른 특성을 가지므로 식물성 솜의 물성을 최대한 고려하여 시편을 전처리 하고자 하였다. 시편의 전처리 조건을 결정하기 위하여 여러 감량처리(etching) 조건에서 시편을 처리한 후 주어진 욕조성에서 무전해 도금을 실시하였다. 먼저 금속 소지 표면에 갈고리효과(anchor effect)를 부여하기 위한 기존의 etching 공정 대신 감량처리 과정을 통해 시편의 젖음성 향상도 아울러 얻고자 하였다. 이때의 감량처리조건은 NaOH 용액에서 농도와 온도를 변화시키면서 15분 동안 수행하였다. 소지의 표면 활성화공정은 catalyzing¹⁰⁾,

accelerating의 single step process를 사용하였다. Catalyzing 공정에서 잔류하게 되는 Sn성분을 제거하는 공정인 accelerating 공정에서는 10% H₂SO₄을 사용하였다. 각 공정사이에는 2차 증류수를 사용하여 상온에서 3분간 수세하였다.

2. 3. 무전해 동도금 및 Ni-Fe-P 도금

예비실험으로 여러 종류의 동 도금액으로 솜위에 무전해 도금을 실시하여 동 도금이 잘 될 수 있는가를 먼저 점검하였다. 예비실험결과를 바탕으로 도금의 균일성과 밀착성을 고려하여 가장 양호한 무전해 동도금액을 선택하고자 하였다. 본 실험에 사용되어진 무전해 동도금액의 주성분은 CuSO₄·5H₂O, KNaC₄H₄O₆·4H₂O, HCHO이며, pH 조절제는 NaOH와 NH₄OH를 사용하였다. 동도금된 소지는 2차 증류수를 사용하여 3분간 수세를 한 후 무전해 Ni-Fe-P 도금을 수행하였다. 이때 사용되어진 무전해 Ni-Fe-P 도금액의 주성분은 NiCl₂·6H₂O, (NH₄)₂SO₄·FeSO₄, KNaC₄H₄O₆·4H₂O, NaH₂PO₂·H₂O이며, pH 조절제로 NaOH와 NH₄OH를 사용하였다.

2. 4 분석 및 평가 방법

일반적으로 도금속도 측정에 사용되는 중량법 (gravimetric method)은 전처리 과정중 산과 염기로 인한 분해에 의해 소지인 식물성 솜 (cotton)의 무게 변화가 생기므로 도금속도 측정이 부정확하였다. 따라서 도금속도 (deposition rate)의 변화는 단위 시간당 도금된 두께로 측정하였다. 도금층의 두께는 광학현미경과 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy ; SEM ; Hitachi S-4200C, Japan)을 사용하여 얻어진 도금층 단면사진을 Image Analyzer program (Media Cybernetics)으로 각 시편당 15회 측정하여 그 평균값으로 표시하였다. 도금층의 성분 분석은 XRD (RIGAKU D/DMAX 2200H, Japan)를 사용하였고, 도금층의 조성은 EDS (Energy Dispersive Spectrometer ; FISON KEVEX SIGMA, U.S.A.)와 ICP (Inductively Coupled Plasma

Spectrometer : PERKINELMER OPTIMA 3000)를 사용하여 분석하였다. 도금온도와 도금액의 pH, pH 조절제, 도금층의 조성에 따른 도금피막의 균일성과 형상모습은 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy ; SEM ; Hitachi S-4200C, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 전처리 조건의 영향

소지 (substrate)는 식물성 솜 (cotton)으로서 전처리 과정에서의 산과 염기에 대한 영향을 최대한 줄이면서도 균일한 도금층을 얻고자 하였다. 본 실험에서는 먼저 기존의 금속 혹은 비금속소지에 사용되어지는 degreasing 공정을 거치지 않고, 기존의 etching 공정을 대체할 수 있는 감량처리 공정을 채택하여 공정의 단순화를 추구하였다. 감량처리 공정은 본 실험에서 사용되어진 소지의 물성과 밀접한 관련이 있으며, 수용액 중의 소지의 wetting성 향상과 같고리 효과 (anchoring effect)에 필수적임을 확인할 수 있었다. 일반적으로 etching 공정은 소지표면에 친수성¹¹⁾을 부여할 뿐만 아니라 도금층과의 같고리 효과에 의한 밀착력 강화를 목적으로 하는 공정이다. Etching이 너무 과도하거나 또는 너무 약하면 도금층과 소지의 밀착력¹²⁾을 저하시킬 수 있다.

감량처리 공정에서 NaOH의 농도를 10%, 15%로, 액의 온도를 50°C, 70°C, 90°C로 변화시켰고, 감량처리시간을 15분으로 고정하여 무전해 동도금을 20분간 실험하였다. 온도 90°C에서 10% NaOH 수용액으로 처리한 시편은 NaOH의 농도가 15%에서 감량 처리한 시편보다 도금의 균일성 좋지 않았으며 도금되는 양도 적음을 알 수 있었다. 따라서 NaOH의 농도를 15%로 고정한 후 액의 온도를 50°C, 70°C, 90°C로 변화시키며 감량 처리하였다. 액의 온도가 증가함에 따라 도금의 균일성과 밀착력이 현저히 좋아짐을 나타내었으며 감량처리하지 않은 시편은 소지인 식물성 솜이 wetting이 되지 않아 도금이 전

행되지 않음과 동시에 충분한 갈고리 효과를 얻을 수 없다. 이는 촉매핵의 흡착이 충분하지 않았음을 뜻한다.

Catalyzing 공정에서는 기존의 상용화된 무전해 동도금을 위한 catalyzing solution과 식물성 솜을 구성하는 cellulose의 화학식이 $[C_6H_{10}O_5]_n$ 와 같은 점을 고려할 때, 촉매핵으로 작용하는 성분이 없어 catalyzing solution의 HCl의 양은 조절하지 않았고 일반적으로 잘 알려진 무전해 동도금의 catalyzing solution을 사용하였다. 여기에서 사용되어진 catalyzing solution의 구성은 $PdCl_2$ 의 농도는 $0.4g/l$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 의 농도는 $20g/l$, HCl의 농도는 $160ml/l$ 이었으며 이 용액으로 $45^\circ C$ 에서 5분간 시편을 catalyzing 처리하였다. 이렇게 처리한 시편은 수세를 통해 $45^\circ C$ 에서 10% H_2SO_4 용액에 3분간 accelerating 처리한 후 무전해 동도금을 수행하였다. 무전해 동도금을 수행한 결과 도금이 국부적으로 불균일한 부분은 전혀 없었으며, 균일한 도금층을 얻을 수 있었다. 동도금된 소지는 2차 증류수를 사용하여 3분간의 수세과정을 통해 온도와 pH 조절제에 따른 무전해 Ni-Fe-P 도금을 실시하였다.

실험결과 무전해 동도금을 위한 최적의 전처리 조건은 Table 1과 같다. 즉, 양호한 동도금층을 얻기 위한 최적의 전처리 조건은 15% NaOH로 90, 15분간 감량처리하고, $160ml/l$ 을 포함하는 Sn-Pd catalyzing solution으로 $45^\circ C$ 에서 5분간 처리 후 10% H_2SO_4 로 $45^\circ C$ 에서 3분간 accelerating 처리를 하는 것이다.

Table 1. Optimal pretreatment process on cotton

process	chemical composition	temperature	time
loss treatment	15% NaOH	$90^\circ C$	15min
catalyzing	$PdCl_2$ $0.4g/l$ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ $20g/l$ HCl $160ml/l$	$45^\circ C$	5min
accelerating	10% H_2SO_4	$45^\circ C$	3min

* Rinsing with distilled water between each step

3. 2. 무전해 동도금

소지인 식물성 솜 상에 동도금을 균일하게 얻고자 여러 종류의 무전해 동도금욕을 선택하여 예비실험을 실시하였다. 앞에서 설명한 전처리 방법으로 처리한 시편을 각각 주어진 온도에서 20분 동안 수행하였다. 예비실험에 사용되어진 대표적 무전해 동도금욕의 조성 및 도금조건을 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 도금의 진행여부는 무전해 도금액과 소지와 밀접한 관련이 있으며, 전처리 공정과정도 큰 영향을 미칠 수 있다. 전처리 예비실험을 바탕으로 도금욕 종류에 따라 무전해 동도금을 실시한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Table 2에서 bath 1과 bath 3을 사용할 때는 소지인 식물성 솜에 균일한 동도금층을 형성하지 않을 뿐만 아니라 반응이 전혀 진행되지 않았다. 그러나 bath 2를 사용했을 때는 동도금층의 균일성이 비교적 떨어지고, 도금피막이 거친 형상을 나타내었지만 도금은 잘 진행됨을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 bath 2의 기본욕을 근거로 Table 3와 도금조건을 사용하였다. 즉, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $0.277M$, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ $0.613M$, HCHO $150 ml/l$ 이며, pH는 14이고, 동도금액의 온도는 $30^\circ C$, $40^\circ C$, $50^\circ C$ 이다. Fig. 1과 같이 도금액의 온도가 $30^\circ C$, $40^\circ C$, $50^\circ C$

Table 2. Bath for electroless copper deposition on cotton

component bath	chemical composition	temperature	pH
bath 1	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $29g/l$ Na_2CO_3 $25g/l$ $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ $140g/l$ HCHO $150ml/l$ NaOH $40g/l$	$20^\circ C$	11.5
bath 2	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $34.6g/l$ $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ $173g/l$ HCHO $50ml/l$ NaOH $50g/l$ pH adjusting substance : NaOH	$60^\circ C$	14.0
bath 3	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $50g/l$ HCHO $70ml/l$ Na_4EDTA $50g/l$ NH_4OH $75ml/l$	$60^\circ C$	12.5

Table 3. Bath composition for electroless copper and Ni-Fe-P deposits on cotton

a kind of bath condition	electroless Cu	electroless Ni-Fe-P
chemical composition	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0.277mol/ℓ KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O 0.613mol/ℓ HCHO 160ml/ℓ	NiCl ₂ ·6H ₂ O 0.056mol/ℓ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·FeSO ₄ 0.02mol/ℓ NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 0.094mol/ℓ KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O 0.2mol/ℓ
temperature	30℃, 40℃, 50℃	65℃, 75℃, 85℃
pH (adjusting substance)	10~14 (NaOH)	9~12 (NH ₄ OH)

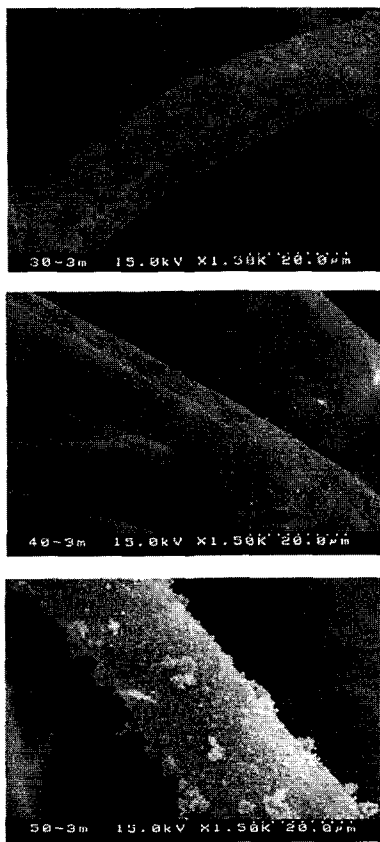


Fig. 1. SEM micrographs of electroless copper deposits on cotton as a function of bath temperature

℃로 증가함에 따라 도금피막의 거친 정도가 증가하였고, 도금층 표면의 구리입자들의 박리현상을 나타내었다. 이는 도금온도의 증가와 함께 도금속도가 증가함에 따른 구리입자의 성장 혹은 생성이 빨라 밀착력이 떨어지기 때문이라 생각되어진다.

기존의 관형 시편의 밀착력 특성은 push-pull scale 등으로 측정할 수 있으나, 본 실험에 사용되어진 소지의 형태 및 특성상 밀착력을 이 방법을 사용할 수 없었으므로 정상적인 방법으로만 밀착력을 측정할 수밖에 없었다. 여러 차례의 반복적인 굽힘에도 도금층이 박리되는 현상은 전혀 발견되지 않았고, 단면 관찰을 위한 절단 후에도 전혀 박리현상을 관찰할 수 없었으므로 간접적으로 밀착력이 우수함을 확인하였다.

전자파 차폐를 위한 무전해 도금에 관한 기존 연구를 살펴보면 동도금층 두께가 0.5μm로부터 증가함에 따라 차폐효과가 향상된다고 보고되어진 바 있다. 이러한 기존연구를 바탕으로 본 실험에서는 과도한 도금으로 인한 식물성 섬유의 경질화를 방지하고, 소지의 특성을 최대한 살리기 위해 0.5~1μm 사이의 도금층을 형성하고자 하였다. 실험에서 사용되어진 도금액에서 도금온도가 도금속도에 미치는 영향을 보기 위해서 무전해 동도금을 30~50 온도에서 pH 14로 하여 20분간 도금하였다. Fig. 2와 같이 도금온도가 30℃, 40℃, 50℃로 증가함에 따라 도금층 두께는 각각 2.4μm, 2.9μm, 3.3μm로 증가하였다.

온도가 낮을수록 균일한 도금층을 얻을 수 있고 30℃에서는 충분한 도금층을 얻을 수 있으므로 향후 실험에서는 도금온도를 상온에 가까운 30℃로 고정하였다.

같은 도금액과 온도 조건에서 pH 조절제에 따라 무전해 동도금을 20분간 수행하여 도금피막과 도금속도에 미치는 영향을 조사하여 보았다. 이 때 사용되어진 pH 조절제는 NaOH와 NH₄OH이다. 먼저 pH

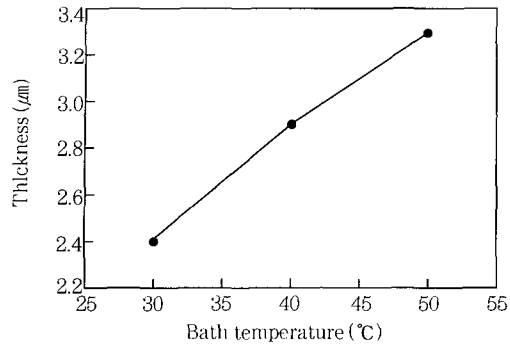


Fig. 2. Electroless copper deposition rate as a function of bath temperature

조절제로 NH_4OH 를 사용한 경우는 도금액의 안정성이 매우 좋지 않았으며, 부반응으로 인해 도금액 내

에 흰색 침전물이 발생하여 무전해 동도금을 수행할 수 없었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 NaOH 를 pH 조절제로 사용한 경우는 pH 10~14 범위에서 양호한 무전해 동도금층을 얻을 수 있었고, 그 단면을 관찰한 결과 pH 10~11에서 가장 균일한 도금층을 형성하였다. 특히, pH가 증가함에 따라 도금속도도 증가하여 도금피막은 더욱 거친 형상을 나타내었고, 도금액의 반응성이 너무 커 액의 안정성이 떨어졌다.

Fig. 4와 같이 pH 조절제로 NaOH 를 사용하였을 때 도금속도는 pH가 10, 11, 12, 13, 14와 같이 증가함에 따라 도금층 두께는 $0.2\mu\text{m}$, $0.7\mu\text{m}$, $1.1\mu\text{m}$, $1.6\mu\text{m}$, $2.4\mu\text{m}$ 로 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 이는 pH가 증가할수록 구리의 환원전위와 포름알데히드가

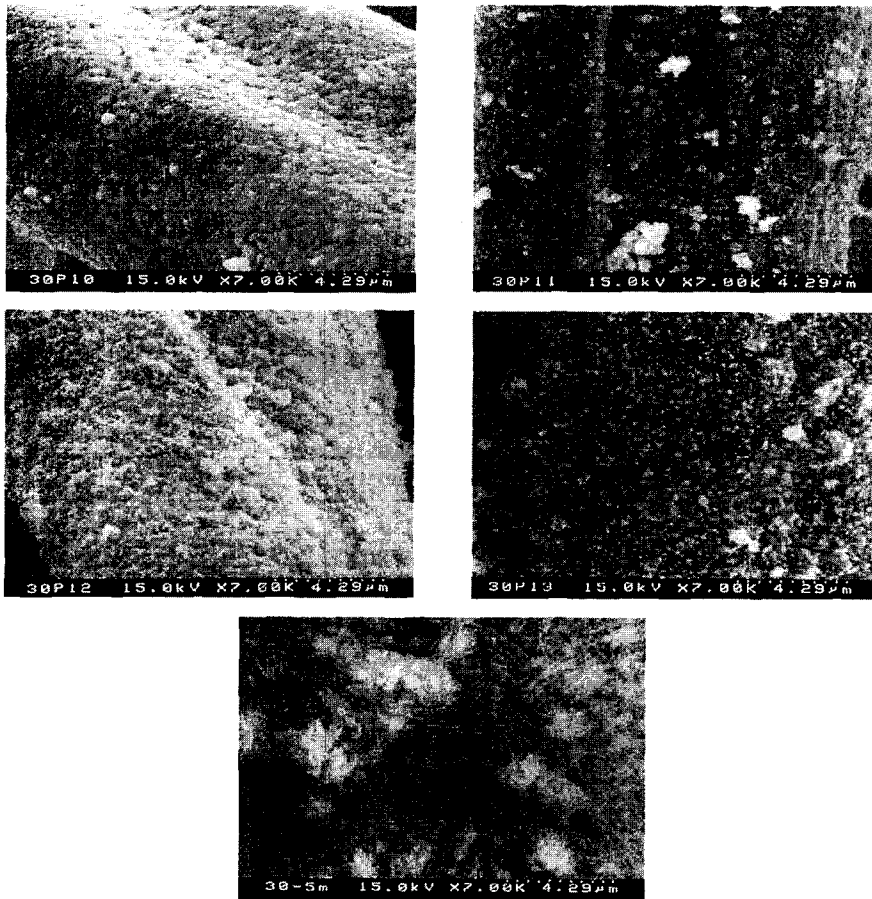


Fig. 3. SEM micrographs of electroless copper deposits on cotton as a function of pH (pH adjusting substance : NaOH)

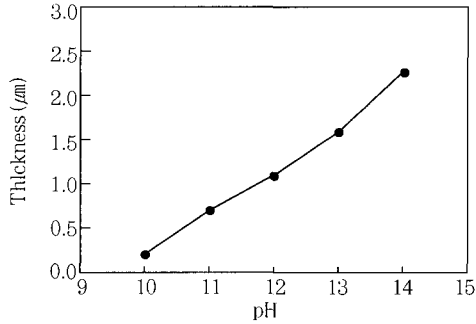


Fig. 4. Deposition rate as a function of pH.

온의 산화전위와의 차가 커져서 구리의 석출속도가 증가하는 것으로 생각된다.

이상의 실험결과를 바탕으로 이후 실험에서는 Table 3과 같이 무전해 동도금액과 무전해 Ni-Fe-P 도금액 조성과 도금조건을 사용하였다.

3. 3. 무전해 Ni-Fe-P 도금

Table 3과 같이 무전해 동도금된 소지에 도금액의 온도를 65°C, 75°C, 85°C로 변화시키며 NiCl₂·6H₂O 0.056M, (NH₄)₂SO₄·FeSO₄ 0.02M, KNaC₄H₄O₆·4H₂O 0.2M, NaH₂PO₂·H₂O 0.094M의 조성을 가진 무전해 Ni-Fe-P 도금액에서 도금을 수행하였다. 이때 사용되어진 pH 조절제로 NH₄OH을 사용하였고, pH를 11로 고정하였다. 사용된 도금온도 범위에서 모두 균일한 도금층을 얻을 수 있었다. 그러나, 도금온도가 증가함에 따라 입자의 성장 모습은 Fig. 5와 같이 조금씩 다르게 나타났다. 이러한 도금피막의 입자 형상모습은 도금속도가 도금층의 조성 및 입자성장속도에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각되어진다. ICP로 분석한 결과 도금온도에 따른 합금

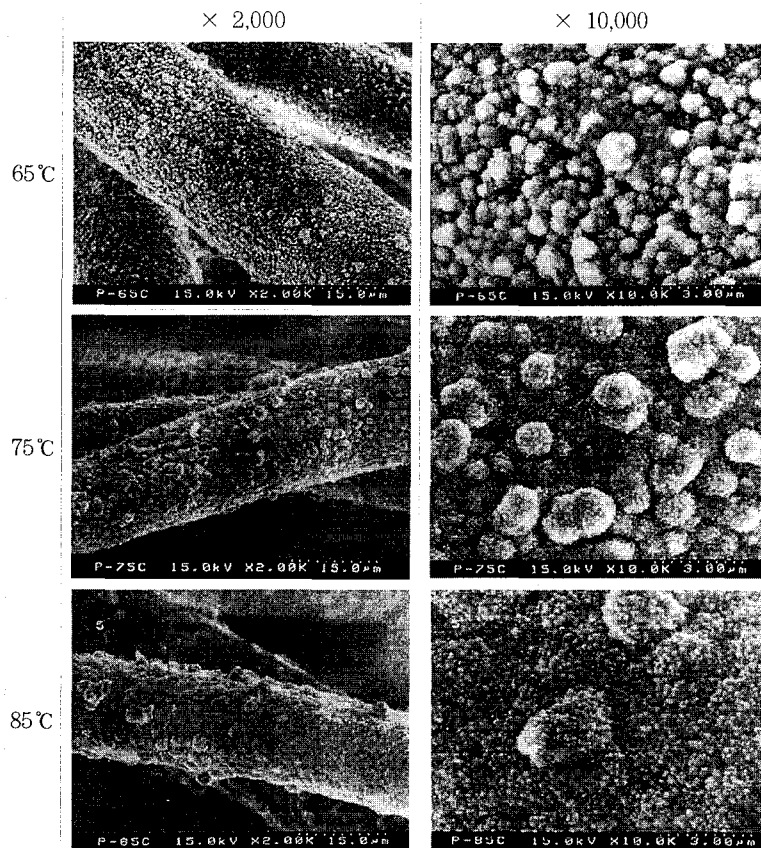


Fig. 5. SEM micrographs of electroless Ni-Fe-P deposits on cotton as a function of bath temperature.

도금층의 조성은 Fe의 함량에서 근소한 차이를 보였고, Permalloy 조성에 가장 근접한 도금온도는 75 °C 임을 알 수 있었다. 이때의 합금 도금층의 조성은 75% Ni, 24% Fe, 1% P를 나타내었다.

도금온도에 따른 도금속도를 Fig. 6에 나타내었다. 도금온도가 65°C, 75°C, 85°C로 증가함에 따라 도금층 두께는 0.8 μ m, 1.0 μ m, 1.2 μ m로 증가함을 알 수 있었다. 이와 같이 도금온도에 따른 무전해 Ni-Fe-P 도금을 수행한 결과를 바탕으로 Permalloy 조성에 가까운 합금을 얻는 조건인 도금액 온도 75°C에서 도금을 수행하였다.

pH 조절제에 따라 무전해 Ni-Fe-P 도금을 75°C에서 20분간 수행하여 도금피막과 도금속도, 도금층 조성에 미치는 영향을 조사하여 보았다. pH 조절제로 NaOH를 사용한 경우 pH 범위 9~13 전체에 걸

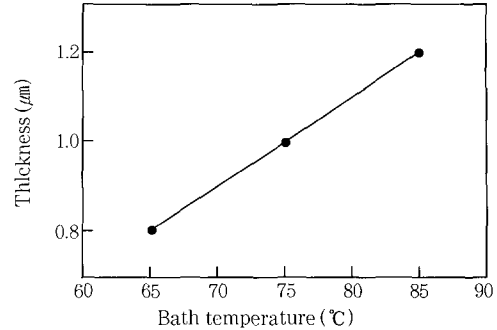


Fig. 6. Electroless copper deposition rate as a function of bath temperature

쳐서 도금액의 자발분해가 발생하여 도금을 진행할 수 없었다. 반면, pH 조절제로 NH_4OH 를 사용하였을 경우 도금된 소지의 도금피막 형상은 Fig. 7과 같이 pH 11~12 범위에서 균일한 도금층을 얻을 수 있었다. 그러나, pH 10의 경우는 시편인 식물성 솜

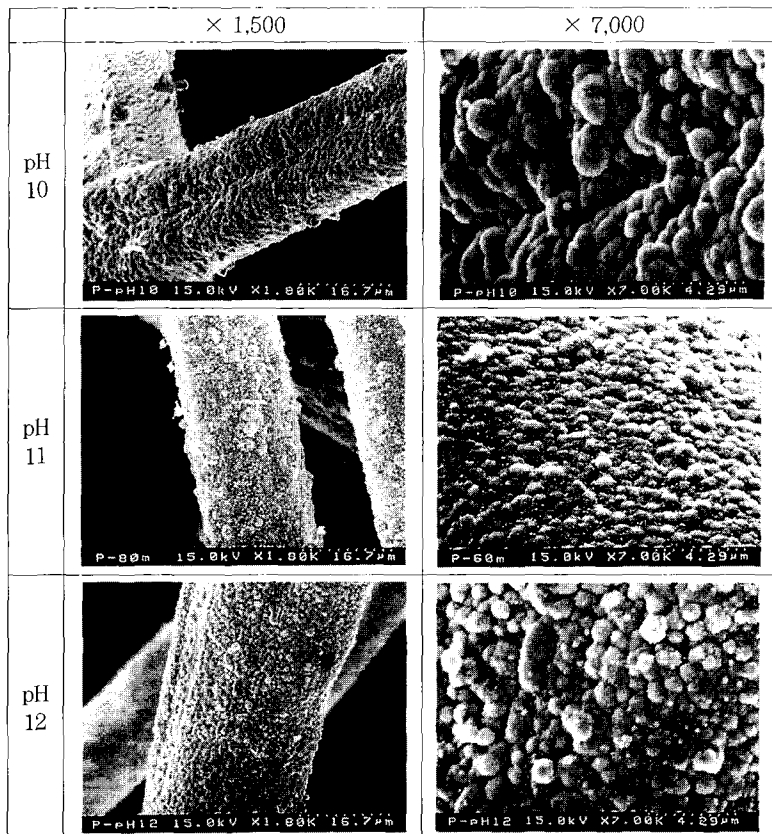


Fig. 7. SEM micrographs of electroless Ni-Fe-P deposits on cotton as a function of pH (pH adjusting substance : NH_4OH).

전체에 걸쳐 균일한 도금층을 형성하지 않았으며, pH 13 이상이 되면 더 이상 도금이 진행되지 않았다. 이런 이유는 pH 조절제로 NH₄OH를 사용한 경우는 이 성분이 착화제 역할을 동시에 함으로 인해 pH가 13이상일 때는 도금액의 안정성이 너무 커지게 되기 때문이다.

ICP 분석결과 pH 10의 경우는 Ni의 석출이 지배적임을 확인할 수 있었고, 도금된 양에 있어서도 본 연구목적에 부합하는 도금량을 나타내지 않았다. pH 11과 12에서는 Fe의 함량 변화가 근소하였고, 가장 근접한 Ni-Fe-P 합금 도금층의 조성을 가진 pH는 11이었다. Fig. 8은 pH 조절제로 NH₄OH를 사용하여 pH를 10, 11, 12로 증가하며 도금속도를 측정 한 것이다. pH가 증가함에 따라 도금층 두께는 0.4 μ m, 1.0 μ m, 1.5 μ m로 증가하였다.

최적의 permalloy 도금층을 얻기 위한 무전해 Ni

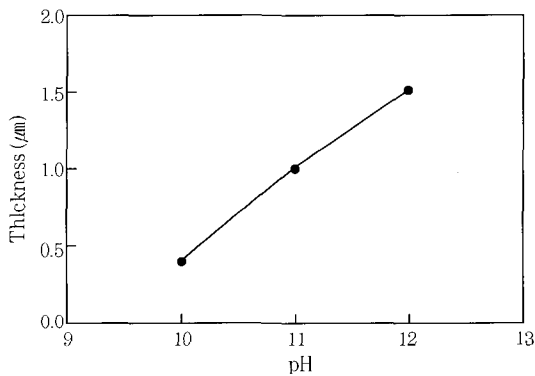


Fig. 8. Deposition rate as a function of pH adjusted by NH₄OH.

-Fe-P 도금의 조건인 온도 75 $^{\circ}$ C, pH 11에서 도금 속도를 측정하여 보았다. 도금 시간을 20분, 40분, 60분, 80분으로 변화시켜가며 도금을 진행한 결과 도금 두께는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 1.0 μ m, 1.5 μ m, 1.9 μ m, 2.4 μ m로 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있었다.

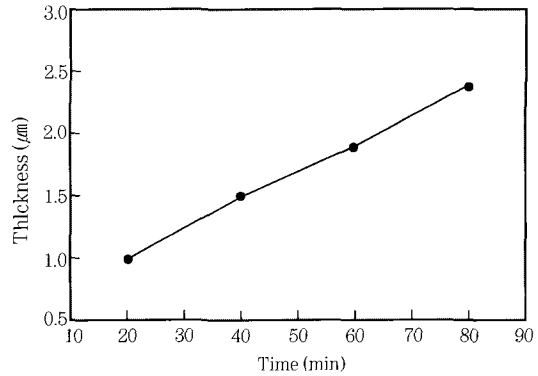


Fig. 9. Deposition rate on electroless Ni-Fe-P plating at 75 $^{\circ}$ C and pH 11.

전자과 차폐 특성을 부여하기 위한 식물성 습 (cotton) 상에 무전해 동도금 및 Ni-Fe-P 도금공정을 최적화 하기 위해 무전해 도금을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 식물성 습의 전처리 조건에 따라 도금상태가 큰 차이를 나타내었다. 전처리 조건은 15% NaOH 로 90 $^{\circ}$ C, 15분간 감량처리 하는 것이 우수한 도금 피막을 얻기 위한 최적의 조건 이었으며, 습의 wetting성 향상에도 감량처리 공정이 필수임을 알 수 있었다.

2) 무전해 동도금에서는 균일한 도금층을 얻기 위한 최적조건은 30 $^{\circ}$ C에서, pH 10-11이다. pH 조절제로 NH₄OH를 사용한 경우에는 도금이 전혀 진행되지 않았지만 NaOH를 사용한 경우에는 균일한 동도금층을 얻을 수 있었다.

3) 무전해 Ni-Fe-P 도금에서는 도금온도와 pH 가 증가할수록 도금속도는 증가하였으며, pH 11~12에서 균일한 도금층을 형성하였다. pH 조절제로 NaOH를 사용하였을 경우에는 도금속의 안정성이 떨어져 도금이 불가능하였고, NH₄OH를 사용한 경우 균일한 도금층을 얻을 수 있었다.

4) Permalloy에 가까운 조성을 얻는 무전해 Ni-

4. 결 론

Fe-P 도금의 최적조건은 75°C, pH 11이며, 이때 pH 조절제는 NH₄OH가 적합하였다. 이때 도금층의 조성은 75% Ni, 24% Fe, 1% P를 나타내었다.

참고문헌

1. 마크 A 핀스키 ; "치명적인 전자파 장애" (1996)
2. 도쿠마루 시노부 ; "전파는 위험하지 않는가" 전자파 과학사 (1989)
3. 김덕원 ; "전자파 공해" 수문사 (1996)
4. J. E. A. M. Van Den Meerakker ; J. Appl. Electrochem. v11, 359 (1981)
5. Y. Okinaka ; J. Electrochem. Soc. v120, 739 (1973)
6. G. Salvaga and P. L. Cavallotti ; Plating, v59, 665 (1972)
7. K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov, and V. P. Moiseev ; J. Electrochem. Soc. v120, 613 (1973)
8. Bing Jpe Hwang and Sheng Horng Lin ; J. Electrochem. Soc. v142, 3749 (1995)
9. 안영무 저 ; "섬유학" (1994)
10. J. Hajdu and G. Krulik ; "Comparison of electroless deposits for electromagnetic interference shielding" Plating and Surface Finishing, July (1983)
11. 김남일, 장시성, "무전해 도금" 동화기술, pp 56-61 (1996)