



무전해 니켈 도금액에서 착화제가 도금피막에 미치는 영향

전준미^{a*}, 구석본^a, 이흥기^a, 박해덕^b, 심수섭^c

^a한국생산기술연구원, ^b해송피엔씨, ^c(주)메쉬

The Effect of Complexing Agent on the Deposit Characteristics in the Electroless Nickel Plating Solution

Jun-Mi Jeon^{a*}, Suck-Bon Koo^a, Hong-Kee Lee^a, Hae-Duck Park^b, Su-Sap Shim^c

^aKorea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-130, Korea

^bHae Song P&C, Shiheung, 429-849, Korea

^cMesh, Ansan, 425-780, Korea

(Received 15 November 2004 ; accepted 10 December)

Abstract

Deposit characteristics of Electroless nickel(EN) were investigated with various complexing agents. As expected, the deposition rate of nickel is increased with pH and that of Phosphorous is decreased with pH. The result of SEM investigation shows that the rough surface crystallization is appeared with pH. It is show that the surface resistance of EN deposit is decreased with pH at 85°C.

Keywords : Electroless nickel deoposit, Complexing agent, Citrate, acetate, Lactic, Succinate, Glycolic acid

1. 서 론

무전해 도금은 금속염과 환원제가 공존하는 용액에서 환원제의 산화반응을 이용하여 금속이온을 피도금물 위에 환원 석출시키는 방법으로¹⁾ 유리, 세라믹, 플라스틱, 섬유등과 같은 부도체에서도 도금이 가능하고^{2,3)} 전류분포의 영향이 낮기 때문에 복잡한 형상의 부품에 대해서도 균일한 석출이 가능한 특징을 가지고 있다.

무전해 도금에서의 석출반응에 필요한 에너지는 열의 형태로 공급되며 경우에 따라서는 도금액의 온도를 임계값 이상으로 올려 주어야 한다. 이러한 특성으로 인해 높은 온도에서 작업이 곤란한 공정에는 적용이 어렵고 그 응용에 제약이 따라⁴⁾ 사용 목적과 소재 특성 및 도금액 온도에 따른 안정된 도금액 개발이 필요하다.

차아인산형 무전해 도금액은 산성용, 암모니아 알

칼리용, 또는 가성 알칼리성용으로 대별되고 용액에 첨가되는 다양한 착화제, 조정제, pH 완충제, 가속제, 안정제 등에 의해 여러 형태의 도금속이 제안되어 현장에서 사용되어지고 있다.

무전해 니켈도금액의 종류와 사용목적에 따라 이용되는 착화제는⁵⁾ 다르나, 일반적으로 착화제는 도금액이 자발적으로 분해되는 것을 방지하고 유기산이나 그들의 염으로써^{6,7)} 환원반응에 참여하는 유리 니켈의 총량을 조절하는 역할과 니켈이온이 인산니켈로써 침전되는 것을 지연시켜 용액을 안정하게 하는 특성을 가지고 있다. 산업적으로 적용되는 착화제는 매우 다양하나 구연산, 탄산나트륨, 호박산, 락트산, 말린산, 아디프산, 아세트산, 글리콜산 등이⁹⁾ 주로 이용되며 착화력과 함께 pH완충제, 촉진제 등의 기능을 일부 갖고 있다.

산성용액에서 착화력이 약한 유기첨가제를 사용한 경우 일정농도까지는 석출속도가 증가하지만 그 이상이 되면 반대로 석출속도는 억제되거나 2종 이상의 유기첨가제를 병용함으로써 억제된 도금속도를

*Corresponding author. E-mail : mi95@kitech.re.kr

개선할 수 있다. 또한 착화제는 도금피막의 물성인 함량, 내부응력, 기공도에 큰 영향을 준다.

본 실험에서는 무전해 니켈도금용액에 사용되는 주요 착화제에 따라 도금액의 온도와 pH를 변화시켜 석출속도 및 금속표면에 석출되는 인 석출량과 표면저항 등 도금피막의 특성을 분석하여 각각의 도금액에 사용될 수 있는 착화제의 특성을 연구하고 그에 따른 적정 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

도금액에서 착화제를 변화시켜 각각의 도금액의 pH 변화에 따른 도금특성을 관찰하기 위해 본 연구에서 사용한 실험 장치는 그림 1과 같이 자체 설계 제작한 무전해 니켈도금용 항온조 장치를 이용하였으며 비이커에 담긴 무전해 도금용액을 95°C 까지 가열할 수 있는 방식으로 도금액의 온도를 유지시켰으며 시편에서 발생하는 기포는 시편 요동부를 사용하여 좌우로 왕복 운동시켜 제거하거나 마그네틱바를 사용하여 시편에 발생하는 수소가스를 용이하게 방출시킬 수 있게 하였다.

본 실험에서 사용한 도금액은 금속염으로 황산니켈을 사용하였으며 환원제로는 차아인산나트륨을 사용하였고 pH조정제로는 암모니아를 사용하였다. 본 실험에 사용한 니켈함량은 5 g/l, 차아인산 나트륨은 25g/l로 유지하여 착화제로는 시트린산, 아세트산, 숙신산, 락트산, 글리콜산을 사용하여 도금액에 각각 20 g/l 첨가하였고 도금액의 온도는 25°C, 50°C, 85°C로 도금액의 pH는 각각 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5, 9.5, 10.5로 변화시켜 실험을 수행하였다.

본 실험에 사용한 시편은 Hull-Cell용 철소재를 사용하였으며 도금조에 대한 시편의 욱부하(bath loading)은 0.7 dm²/l로 일정하게 유지하였으며 석출속도를 환산하기 위한 피막두께는 중량변화와 함

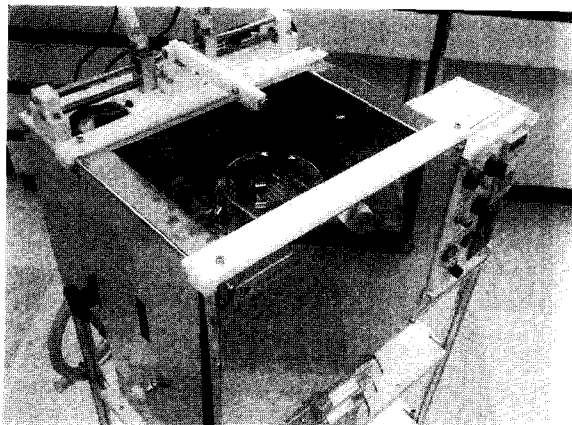


Fig. 1. Apparatus for electroless nickel plating.

께 비파괴식 도금두께측정장치(XRF ; XDVM-μ, Fischer)를 이용하였고 표면사진은 FE-SEM(SIRION^{PM}, FEI company)을 사용하여 관찰하였으며 도금층에 석출되는 인 석출량은 Noran사 Quest EDS를 이용하여 관찰하였다. 또한 도금피막의 표면 저항값은 4 point probe(CMT-SR2000, 창민테크사)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 도금속도 및 인 공석량

주요 착화제를 상온(25°C)에서 pH 변화에 따른 도금속도와 시편피막의 인석출량을 분석한 결과를 그림 2와 3에 각각 나타내었다.

착화제로 시트린산을 사용한 경우 pH 6.5의 영역에서만 0.3 μm/h의 속도로 니켈이 석출되었고 인 공석량은 2.8 wt.%로 낮은 함량을 나타내었다.

아세트산의 경우 pH가 5.5에서 6.5로 증가할때 도

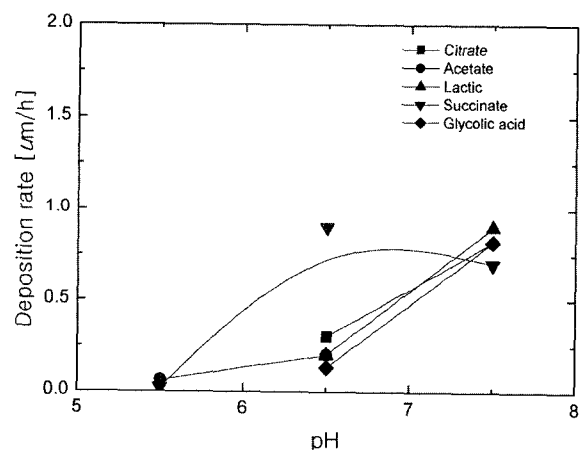


Fig. 2. Deposition rate of Ni-P deposit as a function of pH and Complexing agents at 25°C.

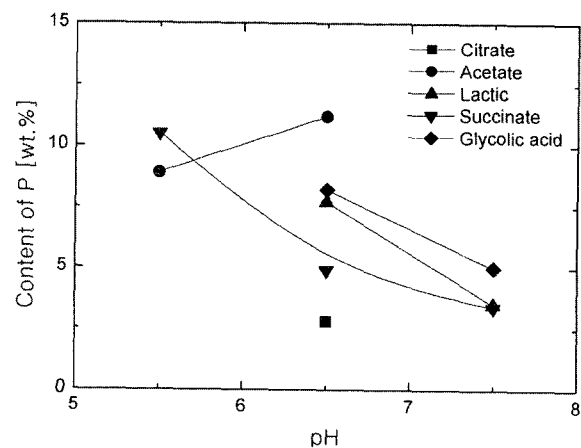


Fig. 3. Phosphor content of Ni-P deposit as a function of pH and Complexing agents at 25°C.

금속도는 0.06에서 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 증가하였으며 인 공석량은 8.9 wt.%에서 11.2 wt.%로 동시에 증가함을 관찰할 수 있었다.

숙신산의 경우 석출속도는 pH 5.5에서 0.02 $\mu\text{m}/\text{h}$, pH 6.5에서 증가하여 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$, pH 7.5에서는 소폭 하락하여 0.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 관찰할 수 있었으며 이때 피막에 석출된 인 함량은 각각 10.5 wt.%, 4.9 wt.%, 3.4 wt.%로 pH가 증가할 수록 인 공석량은 감소하는 경향을 보였다.

락트산을 첨가한 경우 pH 6.5에서 도금속도는 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 였으며 pH 7.5에서 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 도금속도를 관찰할 수 있었고 이 실험을 통해 얻어진 인 석출량은 pH가 6.5일 경우 7.7 wt.%였으며 pH가 증가하여 7.5일 경우 인의 석출량은 3.5 wt.%로 감소함을 관찰할 수 있었다.

글리콜산을 첨가하여 도금 실험을 수행한 결과 도금속도는 pH 6.5에서 0.13 $\mu\text{m}/\text{h}$, pH가 7.5일 경우 0.82 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 pH가 증가할수록 도금속도는 증가하였으며 인 공석량은 pH 6.5에서 8.2 wt.%였으며 pH가 증가할 경우 인 석출량은 감소하여 pH가 7.5일 때 5.0 wt.%의 인이 석출되었다.

일반적으로 도금용액의 pH가 상승하면 도금속도가 증가하고 도금피막에서의 인 공석량은 감소하는 것을 관찰할 수 있었으나 아세트산의 경우 도금속도가 증가할 때 인 공석량도 증가하였음을 관찰할 수 있었으며 이는 단일성분 착화제로 아세트산이 사용될 때 도금피막에 석출되는 인 공석량은 pH 변화에 따라 그다지 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

니켈이온과 환원제의 전위는 pH에 따라 변화하게 되며⁴⁾, 니켈의 환원전위의 변화가 도금속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이러한 pH의 변화는 도금용액 내에 공존하는 니켈이온과 환원제 이외의 다른 구성 성분 및 이온의 전위도 변화시키게 되고 따라서 인의 환원전위도 바뀌게 된다. 이는 인의 석출에 필요한 활성화 에너지의 증가 또는 감소를 발생시켜 인의 함량이 표면에서 변화하게 되는 것으로 사료된다.

본 실험에서 사용한 5종의 착화제를 50°C에서 pH 변화에 따른 도금속도와 시편피막의 인 석출량을 분석한 결과를 그림 4와 5에 각각 나타내었다.

착화제로 단일성분계 시트린산을 사용한 경우 석출속도는 pH 4.5에서 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ 였으며 pH가 증가할수록 점진적으로 증가하여 pH 7.5에서 4.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 도금속도를 관찰할 수 있었고, 이때 석출된 인 공석량은 11.2 wt.%에서 5.4 wt.%로 pH가 증가할수록 감소함을 알 수 있었다.

아세트산의 경우 pH가 4.5에서 도금속도는 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$

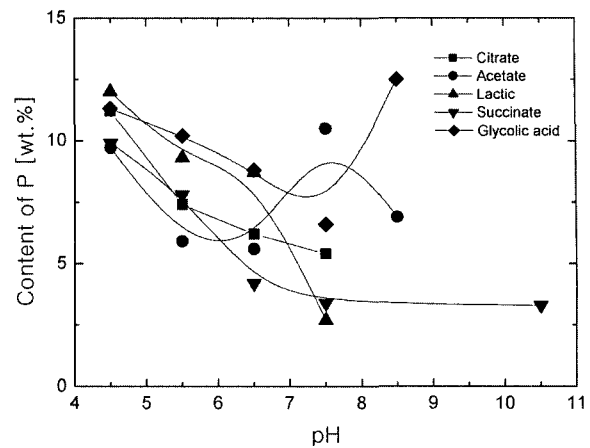


Fig. 4. Deposition rate of Ni-P deposit as a function of pH and Complexing agents at 50°C.

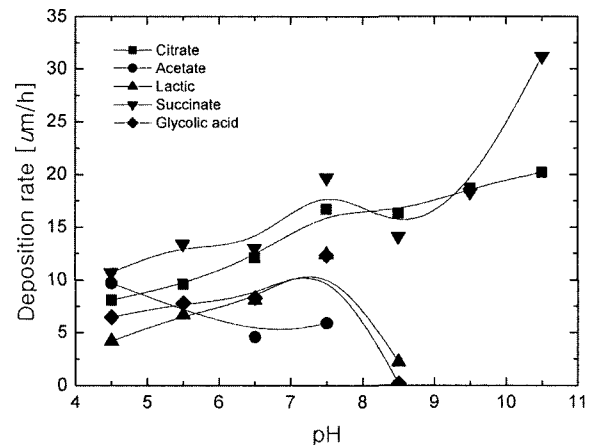


Fig. 5. Deposition rate of Ni-P deposit as a function of pH and Complexing agents at 85°C.

h와 인공석량은 9.7 wt, pH가 6.5일 경우 4.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ 와 5.6 wt.%를 나타내다가 그 이상의 pH 영역에서는 도금액이 부분적으로 분해되는 것을 관찰할 수 있었다. 이 때 pH가 7.5 이상에서는 6.5 wt.%의 인 함량이 일정하게 석출됨을 관찰할 수 있었다.

숙신산의 경우 니켈석출속도는 pH가 4.5일 때 0.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 나타내었고, 그 이상의 pH 영역에서는 석출속도는 소폭 증가하였으나 pH 8.5 이상에서는 석출반응이 멈춘 후 pH가 10.5에서 다시 약 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 석출속도를 나타내었다. 인 공석량은 pH 4.5일 때 9.9 wt.%, pH가 5.5에서 7.8 wt.% 등 pH가 증가함에 따라 더욱 감소하여 pH가 10.5일 때 3.3 wt.%가 석출되었음을 알 수 있었다.

락트산의 경우 pH가 증가할수록 도금속도는 향상되어 pH가 4.5에서 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$, pH 7.5에서 5.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 증가하였으며 그 이상에서는 니켈이 석출되지 않음을 관찰할 수 있었다. 도금피막에 공석되는 인함량은 pH가 4.5일 경우 12 wt.%였으며 pH가

증가할수록 인 공석량은 급격히 감소하여 pH가 7.5에서 2.7 wt.%를 나타내었다.

글리콜산의 경우에도 pH가 증가할수록 도금속도는 증가하고 인 공석량은 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 8.5 이상의 pH 영역에서는 석출반응이 진행되지 않음을 관찰할 수 있었다.

본 실험 결과 도금액의 온도가 50°C일 경우 상온에서와 마찬가지로 대부분의 착화제는 pH가 증가할수록 도금속도는 증가하고 인 공석량은 감소하는 경향을 나타내었으나 일정한 pH 영역에서는 석출반응이 진행되지 않음을 관찰할 수 있었으며 글리콜산의 경우 pH가 8.5 영역에서는 도금속도가 증가함에 따라 인공석량은 감소하지 않고 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

착화제 종류에 따라 85°C에서 pH 변화에 따른 도금속도와 인공석량 분석 결과를 그림 6과 7에 각각 나타내었다.

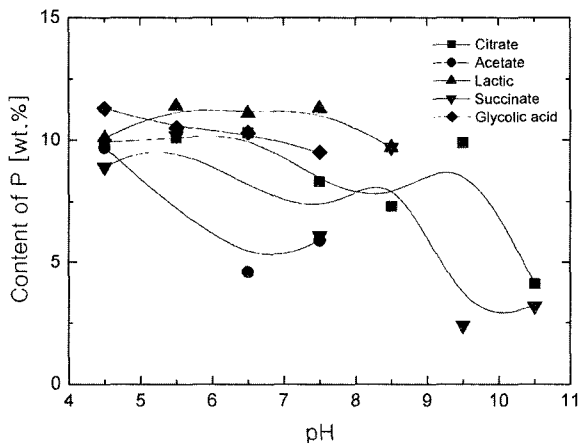


Fig. 6. Phosphor content of Ni-P deposit as a function of pH and Complexing agents at 85°C.

시트린산의 경우 도금속도는 pH가 4.5에서 8.1 $\mu\text{m/h}$ 를 나타내었고 pH가 증가할수록 도금속도는 향상되어 pH가 10.5일 때 20 $\mu\text{m/h}$ 를 나타내었다. pH가 4.5에서 인공석량은 9.9 wt.%를 나타내었으며 pH가 증가하여도 인 공석량의 변화는 없었으나 pH 6.5 이상에서는 인 공석량은 감소하여 pH가 10.5일 경우 4.1 wt.%를 나타내었다.

아세트산의 경우 pH가 6.5일 때 18.5 $\mu\text{m/h}$ 의 높은 니켈 석출속도를 나타내었으며 높은 pH 영역에서는 도금액이 대부분 자기 분해되는 것을 관찰할 수 있었다. pH가 4.5일 때 인공석량은 9.7 wt.%였으며 pH가 증가할 수록 인 석출량은 감소하여 pH 6.5에서 4.6 wt.%, pH가 7.5일 경우 인 석출량은 다시 증가하여 5.9 wt.%를 나타내었다.

숙신산의 경우 pH가 증가할수록 도금속도는 향상되었으나 pH가 5.5, 6.5에서는 용액이 자기 분해되는 현상을 보이다가 pH 10.5 영역에서는 도금속도는 31.2 $\mu\text{m/h}$ 로 매우 높은 값을 나타내었으나 시간이 지남에 따라 도금액은 불안정하여 자기 분해되는 것을 관찰할 수 있었다. pH가 4.5일 경우 인 공석량은 8.9 wt.%였으며 pH가 증가할수록 인 석출량도 증가하였으나 pH가 7.5 영역에서 인 공석량은 다시 6.1 wt.%로 감소하였고 pH가 10.5에서는 3.2 wt.%로 매우 낮은 함량을 나타내었다.

락트산의 경우 도금속도는 pH가 4.5에서 4.2 $\mu\text{m/h}$, pH가 7.5에서는 12.4 $\mu\text{m/h}$ 로 증가하였고 그 이상의 pH 영역에서는 감소하여 pH가 9.5 이상에서는 석출반응이 진행되지 않았다. 인공석량은 pH가 4.5일 경우 10.1 wt.%를 관찰할 수 있었고 본 실험에서는 전반적으로 pH가 증가하여도 인공석량은 9.7 wt.%에서 11 wt.%로 거의 일정한 함량을 보였다.

	Citrate	Acetate	Succinate	Lactic	Glycolic acid
pH 5.5	N.D			N.D	N.D
pH 6.5					
pH 7.5	N.D	N.D			

Fig. 7. SEM micrography of EN Ni-P surface as a function of pH and Complexing agents at 25°C.

글리콜산의 경우 도금속도는 pH 4.5에서 약 6.5 $\mu\text{m/h}$, pH 7.5는 12.3 $\mu\text{m/h}$ 를 나타냈으며 pH가 8.5 이상으로 증가하면 다시 감소하여 0.18 $\mu\text{m/h}$ 를 관찰할 수 있었다. 인공석량 관찰한 결과 pH 4.5에서 11.3 wt%, pH 7.5에서 9.5 wt.%가 공석하여 pH가 증가할수록 인 석출량은 감소하는 경향을 보였다.

고온의 무전해 니켈 도금액에서 각각의 착화제의 pH를 변화시켜 도금 실험한 결과 아세트산을 제외하고는 실험에 사용된 대부분의 착화제는 pH가 증가할수록 도금속도는 증가하였으며, 니켈과 공석된 인 함량은 락트산과 글리콜산에서는 pH 변화에 따라 공석량이 일정하게 변화가 거의 없었으나 다른 첨가제의 경우 도금액의 pH가 증가할수록 인 석출량은 감소함을 관찰할 수 있었다.

3.2 도금 피막의 Morphology

각각의 착화제를 20 g/l 첨가하여 상온에서 도금액의 pH를 변화시켜 얻어진 시편의 표면 조직을 SEM을 이용하여 $\times 10,000$ 확대하여 관찰한 결과를 그림 8에 나타내었다.

차아인산을 환원제로 사용한 도금용액을 이용하여

였을 경우 도금된 표면에 석출된 인 함유량이 6~12 wt.% 범위일 경우 비정질(amorphous)로써 결정구조나 상을 형성¹¹⁾하지 않는다고 알려져 있다.

본 실험에서는 도금액 중에 착화제로 시트린산이 첨가된 경우 pH6.5에서만 도금이 되었으며 도금된 표면은 미세한 알갱이 형태로 니켈이 석출되어 있음을 관찰할 수 있었다.

아세트산이 첨가되어 있는 도금용액을 이용하여 도금 실험한 결과 표면 조직은 pH가 5.5일 경우 도금이 거의 되지 않아 그림과 같이 도금 표면에 갈라진 틈이 많이 발생했음을 확인할 수 있었고 pH가 6.5일 경우 계면을 형성된 것과 같은 형태로 니켈이 석출되었음을 관찰할 수 있었다.

숙신산을 첨가하여 얻어진 시편의 표면 조직은 pH가 5.5일 경우 얻어진 도금피막은 석출된 표면사이로 도금피막이 갈라져있음을 관찰할 수 있었으며 pH가 6.5일 경우 미세한 구형의 니켈이 석출되었으며 그 사이로 발 이랑모양을 형성함을 관찰할 수 있었으며 pH가 7.5일 경우 석출된 니켈사이에 크랙이 발생하였음을 알 수 있었다.

락트산이 첨가되어 있는 도금액을 이용하여 얻어

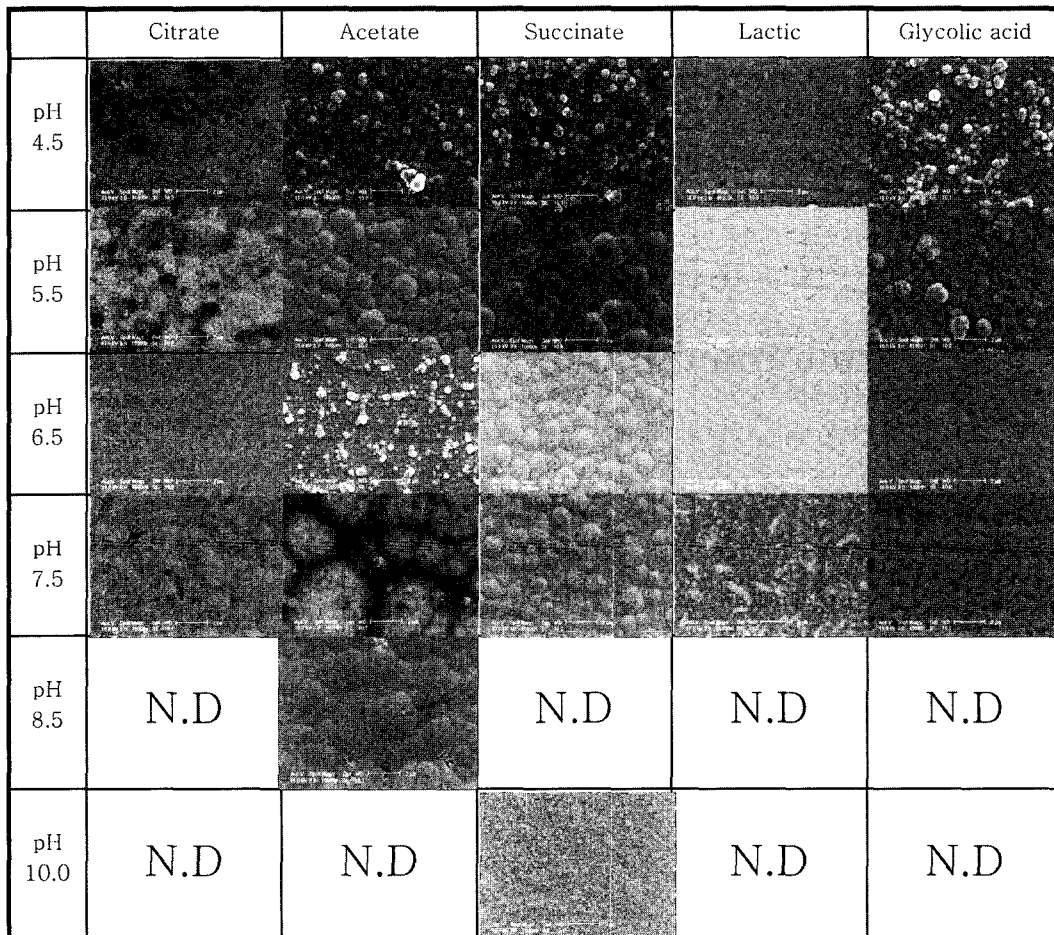


Fig. 8. SEM micrography of EN Ni-P surface as a function of pH and Complexing agents at 50°C.

진 시편의 표면 조직은 pH가 6.5일 경우 도금된 피막에서는 많은 피트가 발생하였고 pH가 7.5인 경우 니켈이 구형태로 도금피막에 산발적으로 석출되었고 도금표면에 크랙이 발생했음을 알 수 있었다.

글리콜산이 첨가된 경우 pH 6.5일 경우 오렌지 껍질과 같은 형태로 니켈이 석출되었음을 관찰할 수 있었으며 pH가 증가하여 7.5일 경우 석출된 도금표면은 이 니켈 입자가 조대하게 성장하였으며 많은 크랙이 발생한 것을 관찰할 수 있었다.

각각의 착화제를 첨가하여 실온에서 pH 변화에 따라 도금된 피막을 관찰한 결과 도금된 피막의 조직 형태는 pH가 높아질수록 조직의 형태는 조대해지며 크랙이 발생하였음을 관찰할 수 있었고 이는 pH가 증가할수록 도금피막에 석출되는 인 함유량이 낮아지기 때문으로 사료되며 인 함량이 낮을 경우 도금된 피막은 비정질 상태의 컬럼상 조직을 형성하며 컬럼 사이에는 균열이나 틈이 형성된다고¹¹⁾

알려져 있다.

도금액의 온도를 50°C로 향상시켜 pH와 착화제 변화에 따른 시편의 표면 조직을 관찰하여 그림 9에 나타내었다.

시트린산을 첨가하여 얻어진 시편의 도금피막을 보면 pH가 낮은 영역에서의 도금 피막은 검은 얼룩이 생성된 것을 관찰할 수 있었으며 pH가 증가할수록 얼룩은 감소하였다.

아세트산을 첨가하였을 경우 pH가 4.5일 경우 그림과 같이 니켈이 구 형태의 알갱이로 석출되었음을 관찰할 수 있었으며 pH가 증가할수록 도금피막에 석출된 조직은 성장하였고 pH가 6.5이상일 경우 니켈 입자가 도금피막에 작은 알갱이 형태로 과석출되어 있음을 관찰할 수 있었는데 이것은 도금액의 pH가 증가할수록 부분적으로 분해되면서 생성된 것으로 사료된다.

숙신산을 첨가하여 실험한 시편은 pH가 4.5일 경

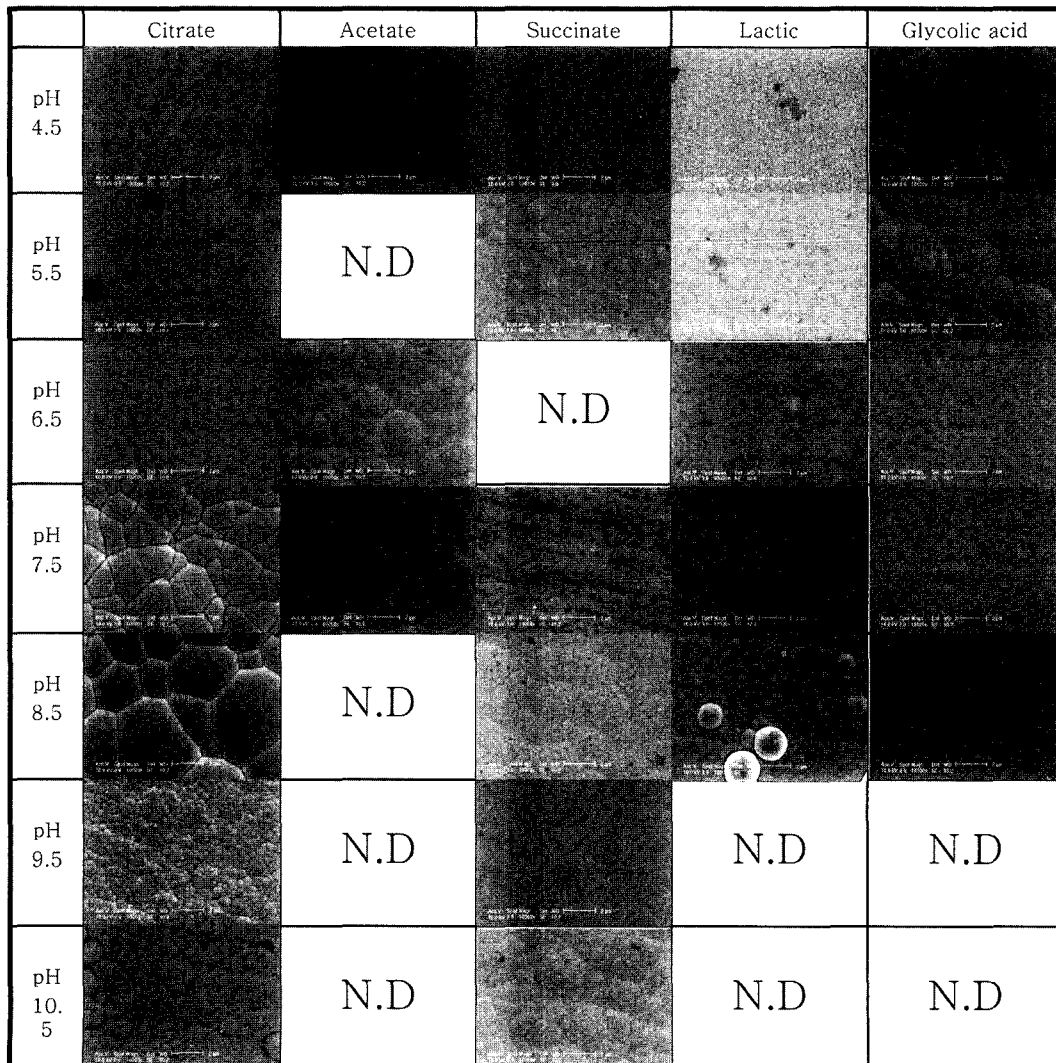


Fig. 9. SEM micrography of EN Ni-P surface as a function of pH and Complexing agents at 85°C.

우 니켈석출물이 미세한 알갱이 형태로 서로 엉켜 석출되었고 pH가 5.5일 경우 니켈이 불록하게 석출되어 서로 경계면을 이루었으며 pH가 증가할수록 석출 입자가 작아져 pH가 10.5로 증가된 경우 그림과 같이 미세한 니켈 입자로 니켈이 석출되었다.

락트산을 첨가하여 얻어진 시편은 pH 4.5에서 도금된 피막은 니켈이 불규칙한 형태로 석출되었으며 발 이랑형태의 표면조직을 형성하였고 pH가 5.5로 증가한 경우 이 이랑모양이 더욱 뚜렷해졌으며 pH가 6.5로 증가한 경우 도금피막은 전형적인 중인 니켈-인 도금피막을 나타내었고 pH가 7.5로 증가한 경우 도금피막은 미세한 니켈입자들이 석출되었고 산발적으로 군집을 이룬 나뭇잎 형상의 니켈 석출물이 생성되었음을 관찰할 수 있었다.

글리콜산을 이용하여 얻어진 시편의 조직은 pH 4.5일 경우 도금피막이 과 석출되어 있음을 관찰할 수 있었으며 pH가 5.5로 증가되었을 경우 이러한 형상이 성장하여 석출되었으나 pH 4.5일 경우보다 석출물이 도금 표면과 더욱 밀착되어 있는 것을 관찰할 수 있었고 pH가 6.5로 증가하였을 경우 보다 치밀한 도금표면으로 성장하였음을 관찰할 수 있었다.

도금액의 온도를 50°C로 향상시켜 도금실험을 수행한 결과 낮은 pH에서는 대부분 니켈이 과석출되어 도금표면에 알갱이 형태로 공석되어 있음을 관찰할 수 있었으며 pH가 증가할수록 이러한 형태의 니켈 석출물은 성장하였다.

도금액의 온도가 85°C일 경우 도금실험한 시편의 SEM 사진을 그림 10에 나타내었다. 시트린산이 첨가되어 있는 경우 낮은 pH에서 도금된 니켈 조직은 뚜렷한 형태의 조직은 관찰되지 않았으나 pH가 증가하여 7.5일 경우 도금피막의 조직은 계면 형태로 뚜렷하게 성장하였음을 관찰할 수 있었으며 pH

8.5에서는 더욱 뚜렷한 계면을 형성하였으며 pH가 9.5일 경우 오렌지 껍질같이 작은 니켈 알갱이들이 석출되었다.

아세트산을 첨가한 경우 pH가 4.5인 도금액을 이용하여 도금한 도금 피막은 뚜렷하지는 않으나 계면을 이루며 성장하였음을 알 수 있었고 도금액의 pH가 증가할수록 성장한 니켈의 입자는 작아졌으며 pH가 6.5일 경우 도금된 피막에서는 그림과 같이 크랙이 발생하였다.

숙신산을 이용하였을 경우 pH가 4.5일 경우 전형적인 중인 무전해 니켈 도금피막의 형태를 나타냈으며 pH가 5.5인 경우 산발적으로 구 형태의 니켈이 석출되었고 pH가 10.5로 증가하였을 경우 도금 피막은 계면을 형성하였으며 그 계면 내부에 미세한 니켈 입자가 석출되어 오렌지 껍질과 같은 형태를 나타내었다.

락트산이 첨가되어 있는 도금액을 이용한 경우 pH가 4.5일 경우 도금된 피막은 구형의 미세한 니켈 입자가 석출되었고 pH가 5.5일 경우 입자가 성장하였고 pH 6.5와 7.5일 경우 도금된 피막에서는 이 입자를 거의 관찰할 수 없었으며 pH가 8.5일 경우 석출된 니켈 입자는 모두 다른 형태와 크기로 성장하였음을 관찰할 수 있었다.

글리콜산이 첨가되어 있는 도금액에 pH를 변화시켜 도금 실험한 표면은 pH가 4.5와 5.5일 경우 얻어진 시편에서는 도금된 표면이 뚜렷한 계면을 형성하였음을 확인할 수 있었고 pH가 증가하여 7.5일 경우 오렌지 껍질과 같은 니켈이 석출되었다.

고온의 무전해 니켈 도금액에서 착화제에 따라 pH를 변화시켰을 경우 착화제의 종류에 따라 도금 피막에 석출되는 니켈은 각각 다른 조직형태를 나타내었으며 아세트산과 글리콜산의 경우 pH가 낮아도 즉 인의 석출량이 높아도 도금표면의 조직은 결정질 형태로 석출되었음을 관찰할 수 있었으며 대부분의 착화제의 경우 pH가 높을수록 도금피막은 결정질 형태로 석출되는데 이는 pH가 높을 경우 인의 석출량이 감소하기 때문으로 사료된다¹⁰⁾.

3.3 표면 저항

무전해 니켈피막 층에 공석되는 인의 함량 변화에 따른 물리특성을 비교 관찰하기 위해 4 point probe를 사용하였다. 각 착화제 종류에 따라 합성된 도금액의 온도 및 pH의 변화에 따른 석출 피막의 표면저항을 측정하여 그 변화를 알고자 하였다.

상온의 도금액을 이용하여 얻어진 시편의 표면 저항값을 측정하여 그림 11에 나타내었다. 이 실험 결과 pH 변화에 따라 표면 저항값은 그다지 큰 차

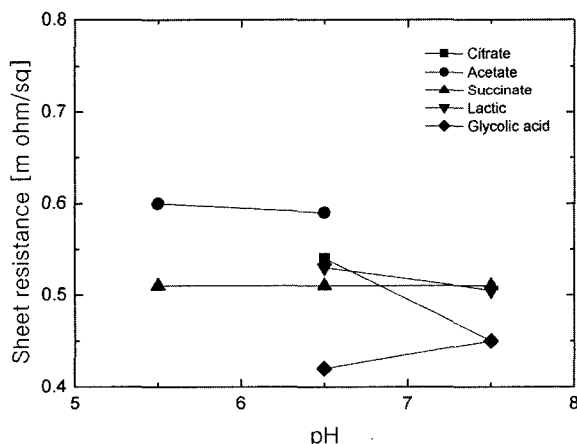


Fig. 10. Sheet resistance of EN Ni-P surface as a function of pH and Complexing agents at 25°C.

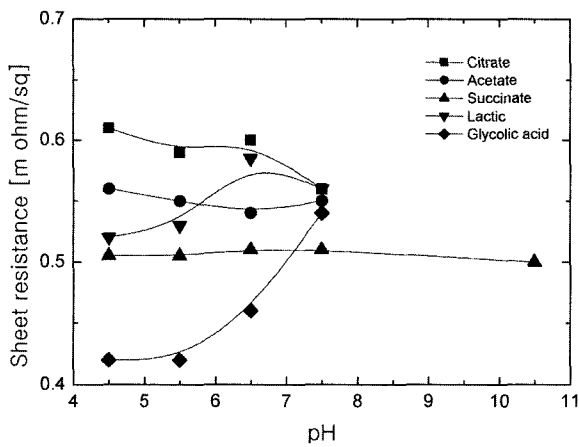


Fig. 11. Sheet resistance of EN Ni-P surface as a function of pH and Complexing agents at 50°C.

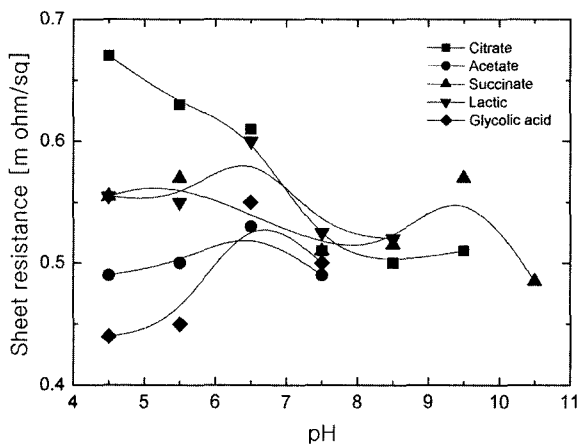


Fig. 12. Sheet resistance of EN Ni-P surface as a function of pH and Complexing agents at 85°C.

이를 보이지 않았으며 글리콜산이 첨가된 경우 가장 낮은 표면 저항값인 0.42 mΩ/□를 나타내었고 아세트산이 첨가된 도금액을 이용하여 실험한 결과 얻어진 시편에서 가장 높은 표면 저항값인 0.6 mΩ/□를 관찰할 수 있었다.

도금액의 온도가 50°C일 경우 시편의 표면 저항값은 그림 12에 나타내었다. 시트린산이 첨가된 경우 대부분 0.6 mΩ/□의 표면 저항값을 측정할 수 있었으며 아세트산이 첨가된 경우에는 시트린산이 첨가된 경우보다 약간 낮은 0.55 mΩ/□의 면 저항값을 얻을 수 있었으며 숙신산이 첨가될 경우 0.5 mΩ/□의 표면 저항값을 얻을 수 있었고 락트산이 첨가된 도금액을 이용하여 도금 실험한 경우 pH가 증가할수록 표면 저항값은 약간 향상됨을 관찰할 수 있었고 글리콜산이 첨가된 경우 pH가 증가할수록 표면 저항값은 급격히 증가하여 pH가 4.5일 때 0.42 mΩ/□였고 pH가 7.5일 경우 0.54 mΩ/□로 관찰되었다.

도금액의 온도가 85°C일 경우 얻어진 시편의 면 저항값을 측정하여 그림 13에 나타내었다. 시트린산이 첨가되어 얻어진 시편의 표면 저항값을 측정 한 결과 pH 4.5일 경우 0.67 mΩ/□였으며 pH가 증가하여 9.5일 때 저항값은 급격히 낮아져 0.51 mΩ/□였으며 아세트산과 락트산의 경우 pH변화에 따른 표면 저항값에는 그다지 큰 차이를 나타내지 않았고 숙신산을 이용하여 얻어진 시편의 표면 저항값은 pH가 4.5일 경우 0.55 mΩ/□였으며 pH가 증가할수록 표면 저항값은 감소하여 pH가 10.5일 때 0.48 mΩ/□임을 관찰할 수 있었다. 글리콜산이 첨가된 경우 pH 증가에 따라 표면저항값 또한 소폭 증가함을 관찰할 수 있었다.

도금액에 착화제와 pH 도금온도 변화에 따라 도금된 표면의 표면 저항값을 측정한 결과 상온과 50°C의 도금액에서 pH 변화에 따라 표면 저항값은 큰 차이를 나타내지 않았으나 도금액의 온도가 높은 경우 대부분의 착화제에서 pH가 증가할수록 도금표면의 면 저항값은 낮아졌으며 이는 pH가 증가할수록 인 함량이 낮아지고 인 함량이 감소할수록 도금된 표면의 저항값은 낮아지기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

착화제의 종류에 따라 pH와 온도를 변화시켜 각각의 온도와 pH에서 가장 안정한 착화제를 찾기 위한 실험을 수행하였다.

1. 상온에서 도금용액의 pH가 상승하면 도금속도가 증가하고 도금피막에서의 인 공석량은 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

2. 도금액의 온도가 50°C일 경우 상온에서와 마찬가지로 대부분의 착화제는 pH가 증가할수록 도금속도는 증가하고 인 공석량은 감소하는 경향을 나타내었으나 일정한 pH 영역에서는 석출반응이 진행되지 않음을 관찰할 수 있었으나 글리콜산의 경우 pH가 8.5 영역에서는 도금속도가 증가함에 따라 인공석량은 감소하지 않고 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 85°C의 무전해 니켈 도금액에서 아세트산을 제외하고는 실험에 사용된 대부분의 착화제는 pH가 증가할수록 도금속도는 증가하였으며, 니켈과 공석된 인 함량은 락트산과 글리콜산에서는 인의 공석량 변화가 거의 없었으나 다른 첨가제의 경우 도금액의 pH가 증가할수록 인 석출량은 감소함을 관찰할 수 있었다.

4. 실온에서 pH 변화에 따라 도금된 피막을 관찰한 결과 도금된 피막의 조직 형태는 pH가 높아질

수록 조직의 형태는 조대해지며 pH가 증가할수록 크랙이 발생하였음을 관찰할 수 있었다.

5. 도금액의 온도를 50°C로 향상시켜 도금실험을 수행한 결과 낮은 pH에서는 대부분 니켈이 과 석출되어 도금표면에 알갱이 형태로 공석되어 있음을 관찰할 수 있었으며 pH가 증가할수록 이러한 형태의 니켈 석출물은 성장하였다.

6. 85°C의 무전해 니켈 도금액에서 착화제에 따라 pH를 변화시켰을 경우 착화제의 종류에 따라 도금피막에 석출되는 니켈은 각각 다른 조직형태를 나타내었으며 대부분의 착화제의 경우 pH가 높을수록 도금피막은 결정질 형태로 석출되었다.

7. 도금액에 착화제와 pH 도금온도 변화에 따라 도금된 표면의 표면 저항값을 측정한 결과 상온과 50°C의 도금액에서 pH 변화에 따라 표면 저항값은 큰 차이를 나타내지 않았으나 도금액의 온도가 높은 경우 대부분의 착화제에서 pH가 증가할수록 도금표면의 면 저항값은 감소하였다.

참고문헌

1. W. J. Cheong, Ben L. Luan, David W. Shoesmith, *Applied Surface Science*, 229 (2004) 282-300.
2. C. R. Shipley Jr, *Plat. Surf. Finish*, 71(6) (1984) 92-99.
3. H. Keping, J. L. Fang, *Metal Finishing*, (1997) 73-75.
4. J. Hur, J. H. Lee, *J. Corros. Soc. of Korea*, 29 (2000) 46-54.
5. K. L. Lin, J. W. Hang, *Materials Chemistry and Physics*, 76 (2002) 204-211.
6. N. M. Martyak, *Plating & Finishing*, (2003) 46-51.
7. G. O. Mallory, J. B. Hajudu, *American Electroplaters & Surf. Fin. Soc.* (1996).
8. J. Colaruotolo, D. Tramontana, *Electroless Plating* (1990) 207-209.
9. G. O. Malloy, *Electroless Plating*, (1990) 57-99.
10. B. K. Min, J. S. Yoo, S. D. Choi, H. J. Shin, *Kor. Inst. Surf. Eng.* 32(4) (1999) 487-495.
11. S. W. Hur, *Electroless Plating Technical*, (2002) 11-12.